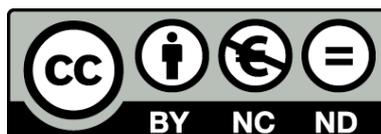




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Síntesis y caracterización de complejos del piracetam con bioelementos metálicos

Ana Cristina Calpena Campmany



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.**

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

DIVISION DE CIENCIAS DE LA SALUD

DEPARTAMENTO DE FARMACIA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPLEJOS
DEL PIRACETAM CON BIOELEMENTOS METALICOS

I Parte

Ana Cristina Calpena Campmany

B A R C E L O N A 1 9 8 9

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700081840

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

DIVISION DE CIENCIAS DE LA SALUD

DEPARTAMENTO DE FARMACIA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPLEJOS
DEL PIRACETAM CON BIOELEMENTOS METALICOS

MEMORIA presentada para optar al
Grado de Doctora en Farmacia por
Dña. Ana Cristina Calpena Campmany

BARCELONA 1989

JOSE IGNACIO OLIVA GIMENO, PROFESOR TITULAR DE FARMACIA
Y TECNOLOGIA FARMACEUTICA, DE LA DIVISION DE CIENCIAS DE
LA SALUD DE LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA,

CERTIFICA: Que el trabajo " SINTESIS Y CARACTERIZACION
DE COMPLEJOS DEL PIRACETAM CON BIOELEMENTOS
METALICOS ", que presenta Dña. Ana Cristina
Calpena Campmany, para optar al grado de
doctora en Farmacia, ha sido realizado, ba-
jo mi inmediata direcci3n, en la Facultad
de Farmacia de la Divisi3n de Ciencias de la
Salud de la Universidad de Barcelona.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jose Ignacio Oliva Gimeno', written in a cursive style.

Barcelona, 19 de junio de 1989

En el momento de finalizar este trabajo deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que lo han hecho posible.

En primer lugar a toda mi familia y especialmente mi madre, por su incondicional apoyo material y moral, imprescindible durante todos esos años.

Al Dr. D. V. Iranzo Rubio quien supo inculcarme el interés por la investigación, siendo en todo momento mi maestro y amigo.

Al Dr. D. J.I. Oliva Gimeno, director de este trabajo por su inestimable ayuda y colaboración en todo momento, sin la cual no hubiese sido posible la realización del mismo.

A la Dra. Dña. J. Herrera Corominas, por su generosa colaboración siempre que fue requerida.

A la Dra. Dña. M^o.M. Aróztegui Trenchs, quiero expresarle mi gratitud por la ayuda en el estudio de Espectroscopía Visible, así como la paciencia con que ha soportado mis continuas peticiones y comentarios, quedan en mi corazón como deuda imposible de pagar.

A los Dres. D. J. Doménech Berrozpe y D. J. Moreno Dalmau, por las útiles discusiones con ellos mantenidas sobre diversos aspectos del presente trabajo.

Al Dr. D. F. Plana Llavant, por la supervisión del estudio de Difracción de Rayos X.

A todos mis compañeros del Departamento de Farmacia de la Universidad de Barcelona, por su constante estímulo y apoyo.

A todos ellos, gracias.

Barcelona, junio de 1989

A René

INDICE

1.- INTRODUCCION	1
2.- ESTUDIO DEL LIGANDO	7
2.1 Introduccion	8
2.2 Descripción Química	11
2.3 Propiedades Físicas	12
2.4 Propiedades Químicas	13
2.5 Reacciones Identificación	13
2.6 Valoración	14
2.7 Características Estructurales	14
2.8 Propiedades Farmacológicas	19
2.9 Mecanismo de Acción	21
2.10 Farmacocinética	22
2.11 Toxicidad	23
3.- SINTESIS DE LOS COMPLEJOS	33
3.1 Síntesis de los complejos (anión perclorato)	35
3.1.1 Síntesis en medio acuoso	37
3.1.2 Síntesis en medio orgánico	41
3.2 Síntesis del Piracetam con bioelementos metálicos, cuyo anión es el cloruro o el acetato, en medio acuoso	44
3.3 Síntesis de complejos del Piracetam con acetatos y cloruros de bioelementos metálicos, en medio metanólico.	49
3.3.1 Síntesis complejos metanólicos (precursores)	49
3.3.2 Síntesis, procedimiento general	62

4.-	ANÁLISIS DE LAS ESPECIES	66
4.1	Análisis Elemental de C,N e H	67
4.2	Determinación de Cloro	96
4.3	Análisis de los cationes	114
4.3.1	Valoración Complexométrica o Edtamétrica	115
	a) Análisis de los complejos de Co	120
	b) Análisis de los complejos de Ni	125
	c) Análisis de los complejos de Zn	130
	d) Análisis de los complejos de Cu	135
	e) Análisis de los complejos de Mn	140
	f) Análisis de los complejos de Cd	146
	g) Análisis de los complejos de Mg	150
4.3.2	Espectroscopía de absorción atómica	155
4.3.2.1	Introducción	156
4.3.2.2	Parte experimental y resultados	160
4.3.2.3	Análisis del catión Litio	185
5.-	CÁLCULO DE LA FÓRMULA EMPÍRICA	191
5.1	Cálculo de la fórmula y composición de complejos	192
5.2	Evaluación estadística	306
6.-	ESPECTROSCOPIA I R	308
6.1	Introducción	309
6.2	Parte experimental	312
6.3	Interpretación de Resultados	315
6.4	Asignación de las bandas características del 2-oxo-1-pirrolidinacetamida	321
6.5	Estudio comparativo de los espectros del ligando libre y de los complejos metálicos	324

7.-	DIFRACCION DE RAYOS X	363
7.1	Introducción	364
7.2	Parte experimental	367
7.3	Estructura cristalina de la molécula de Piracetam	375
7.4	Estudio comparativo de los difractogramas	381
7.4.1	Complejos isoestructurales	383
7.4.2	Comparación de la estructura en función del grupo aniónico	384
8.-	ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA	433
8.1	Introducción	434
8.2	Referencias bibliográficas	439
8.3	Estudio de los espectros electrónicos	446
8.3.1	Estudio del espectro electrónico del complejo $\text{CoC}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cl}_2$	450
8.3.2	Estudio del espectro electrónico del complejo $\text{NiC}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2$	465
8.3.3	Estudio del espectro electrónico del complejo $\text{CuC}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cl}_2$	479
9.-	CONCLUSIONES	488

1 - INTRODUCCION

INTRODUCCION

El objeto del trabajo que se describe en la presente memoria, es la síntesis y caracterización de complejos del 2-oxo-1-pirrolidinacetamida (Piracetam) con elementos metálicos. Nuestra atención se ha centrado en los de la primera serie de transición, manganeso, cobalto, níquel; alcalinos, litio; alcalinotérreos, magnesio; cobre, cinc y cadmio.

El ligando, objeto de nuestro estudio, es una molécula descubierta y desarrollada en 1955, cuyos efectos nootrópicos no fueron descritos hasta 1972 por Giurgea (1.1).

El Piracetam es un derivado cíclico del ácido gamma-aminobutírico, que no presenta las propiedades neurofarmacológicas habituales (1.2), (1.3).

En contraste con la ausencia de actividad clásica, posee una farmacología muy original sobre el SNC, facilitando el aprendizaje y aumentando la resistencia neuronal ante cualquier tipo de agresión cerebral.

El Piracetam inauguró una clase nueva de fármacos que se ha dado el nombre de Nootropos.

Desde su descubrimiento son muchos autores los que han estudiado su farmacología (1.4) (1.5) (1.6); pero muy pocos quienes se han ocupado de su naturaleza y propiedades químicas. Pavlova y W. Pritzkow (1.7) (1.8), han descrito las formas polimórficas en que puede existir y resuelto su estructura cristalina.

Existen aspectos totalmente desconocidos del comportamiento químico de la molécula a estudiar, que pueden ser decisivos a la hora de comprender su actividad farmacológica en el organismo. Uno de estos es su capacidad de formación de complejos.

En el caso del Piracetam la posibilidad de formar complejos de coordinación con metales en el organismo, con la posible alteración en la disposición de los oligoelementos endógenos, reviste más importancia que en otros fármacos, debido a que su administración frecuentemente es de larga duración y dosis elevadas.

El propósito del presente trabajo ha sido poner de manifiesto la capacidad del 2-oxo-1-pirrolidinacetamida para formar complejos estables con metales biologicamente activos.

Se han aislado los complejos de Piracetam-Mn, Piracetam-Co, Piracetam-Ni, Piracetam-Cu, Piracetam-Zn en estado sólido en los que su grupo aniónico es el acetato, el cloruro y el perclorato.

También se han aislado los complejos de Piracetam-Mg y Piracetam-Cd en estado sólido cuyo anión es el acetato y el cloruro.

Finalmente se ha sintetizado el complejo de Piracetam-Li cuyo anión es el acetato.

Pero la síntesis en condiciones próximas a las de los fluidos del organismo humano, a fin de poder establecer, al menos de forma cualitativa, una correlación con el medio biológico, solo se ha podido realizar para los complejos cuyo anión es el perclorato.

Se ha intentado caracterizar química y estructuralmente estos complejos obtenidos. En una primera etapa determinando la composición y fórmula empírica de los mismos.

Posteriormente, el estudio de los espectros de absorción en el infrarrojo, nos ha proporcionado información sobre los complejos funcionales implicados en la coordinación.

Se ha realizado el estudio de difracción de rayos X del polvo cristalino y se ha aportado datos acerca de la simetría y cristalinidad de los complejos de coordinación sintetizados.

Por último el estudio del espectro visible de los complejos coloreados, de tres de las especies aisladas, haciendo uso de la técnica de reflectancia difusa, nos da a conocer la influencia a nivel electrónico del ligando sobre el metal.

Debemos apuntar que la ausencia de estudios sobre complejos metálicos de Piracetam, confirmada tras una revisión bibliográfica exhaustiva, aumenta el interés del presente trabajo ya que en él se aborda por primera vez la síntesis de dichos complejos.

BIBLIOGRAFIA

1. 1 Giurgea, C. Vers una Pharmacologia de l'Activité Integrative du cerveau. Actualités pharmacologiques. 25e serie 115-117 (1972).
1. 2 Stegink, K.J. The Clinical Use of Piracetam, a New Nootropic Drug. Arzn. Forsh. (Drug. Res.) 22/6, 975-977 (1972).
1. 3 Calliauw, L.; Marchau, M. Acta Anaesthesiologica Belgica 26/1, 51-60 (1975).
1. 4 Gaddum, J.H. Pharmacology 4th Ed. Med. Publ., London, 562 pp. (1955).
1. 5 Hayes, K.J. Anoxic and convulsive amnesia in rats. J. Comp. Physiol. Psychol. 46, 216-217 (1953).
1. 6 Bures, J. et. al. The mechanism and applications of Leao's spreading depression of electroencephographic activity. Academic Press, New York. (1976).
1. 7 Pavolva, A.V. Pharmazie 39 (4), 272-3 (1984)
1. 8 Pritzkow, W. Cryst. Res. Technol. 18(8), 1069-1074 (1983).

2- ESTUDIO DEL LIGANDO

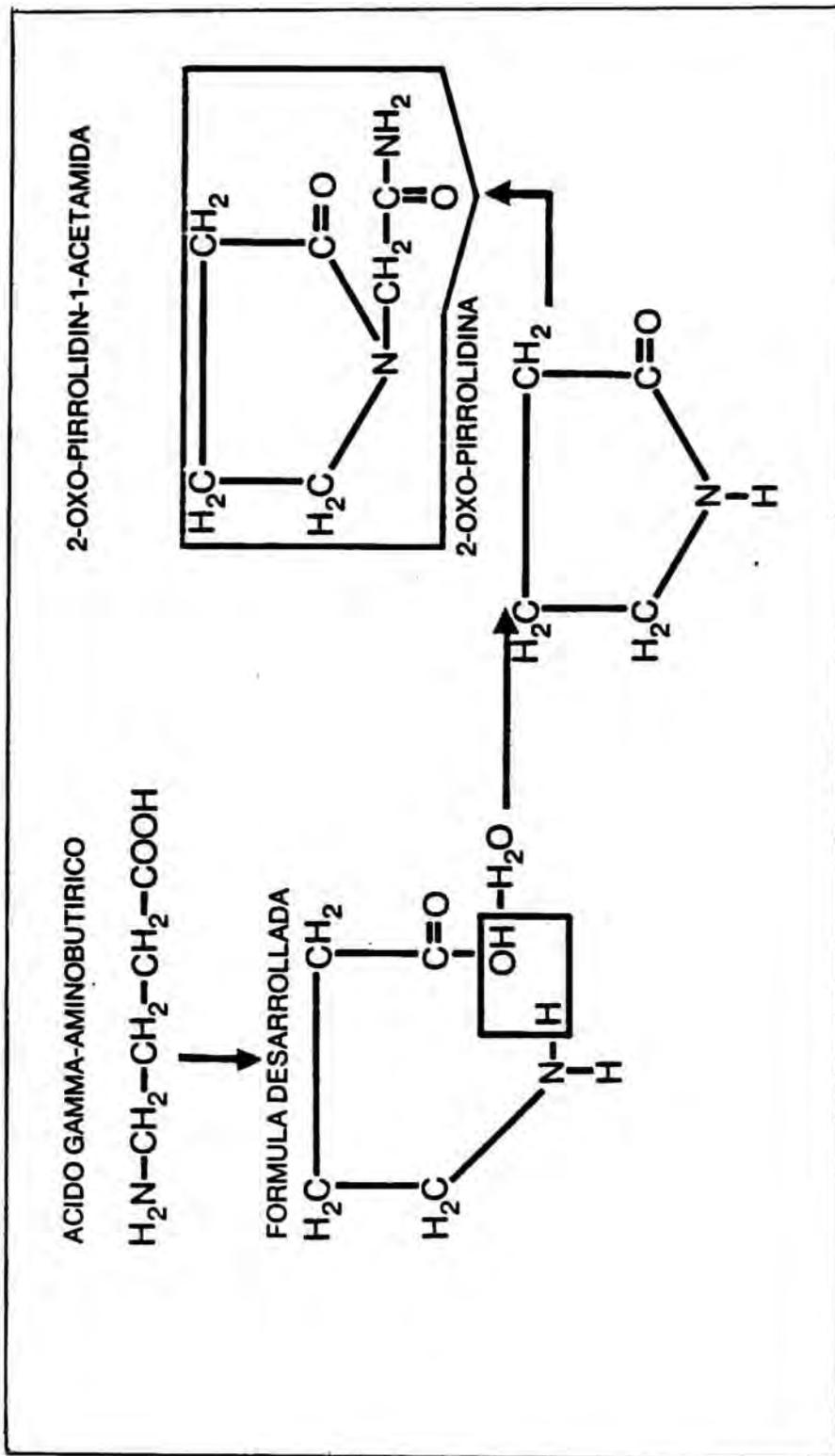
ESTUDIO DEL LIGANDO

2.1- INTRODUCCION

El Piracetam es una molécula descubierta y desarrollada en 1955, pero sus efectos nootrópicos no fueron descritos hasta 1972 por Giurgea (2.1),

Es un derivado cíclico del Acido gamma-amonobutírico (GABA), fig. 2.1 Este transmisor nervioso con efectos inhibitorios no es capaz de atravesar la barrera hematoencefálica, mientras que sus derivados penetran con facilidad hasta alcanzar el sistema nervioso central (2.2).

El Piracetam no presenta las propiedades neurofarmacológicas habituales (2.3) (2.4): sedación, estimulación, excitabilidad límbica, no modifica los electroencefalogramas del sueño, etc.



Figura

En contraste con la ausencia de actividad en los tests neurofarmacológicos clásicos, posee una farmacología animal sumamente original cuyas características pueden resumirse de la forma siguiente:

- Efecto de facilitación del aprendizaje.
- Facilitación de la transferencia inter e intrahemisférica.
- Resistencia a la agresión cerebral.
- Control cortical de las sustancias subcorticales.
- Propiedades reológicas específicas, (plasticidad eritrocitaria, inhibición de la agregación plaquetaria etc.).

Esta molécula presenta un tropismo particular hacia el tejido cerebral, donde permanece más tiempo que en cualquier otro órgano.

Todo lo indicado anteriormente, pone de manifiesto que el 2-oxo-1-pirrolidinacetamida tiene un efecto directo sobre las funciones mentales superiores, y que no pertenece a ninguna clase psicótropos conocida.

El Piracetam inauguró una clase nueva de fármacos que se ha dado el nombre de " NOOTROPOS " fig. 2.2

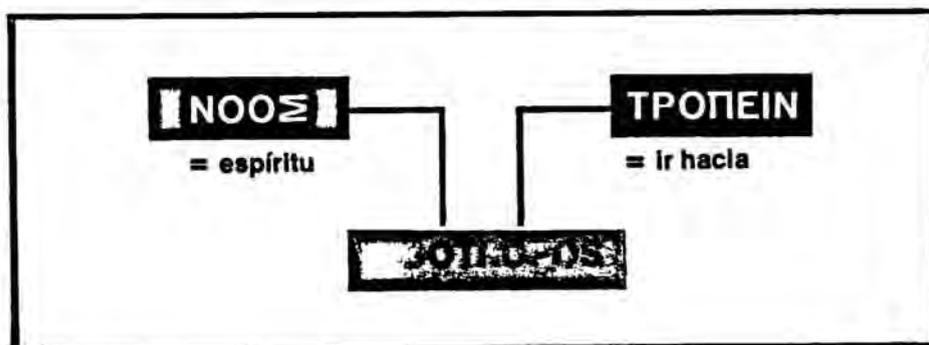


Figura 2.2

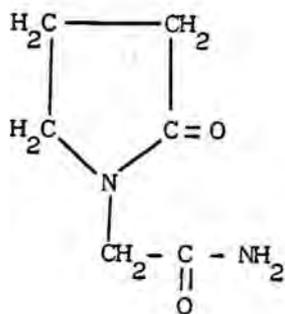
2.2- DESCRIPCION QUIMICA

-Nombre químico: 2-oxo-1-pirrolidinacetamida

-Otros sinónimos: 2-(2-oxo-pirrolidin-1) acetamida
 2-pirrolidin-N-acetamida
 2-pirrolidin acetamida
 2-Ceto pirrolidin-1-acetamida
 2-oxo-pirrolidin-N-acetamida

-Fórmula empírica: $C_6H_{10}N_2O_2$

-Fórmula desarrollada;



-Peso molecular: 142,15 g.

-Polvo cristalino o microcristalino blanco, sabor amargo y olor débil.

2.3-PROPIEDADES FISICAS

- Solubilidad: Muy soluble en H_2O , soluble en metanol, poco soluble en etanol, muy poco soluble cloroformo y practicamente insoluble en benceno, acetona y éter etílico.

- Punto de fusión: 151-154°C

- Punto de ebullición: 144.5 °C a presión 10 mm Hg.

- Indice de Refracción a 20 °C: 1.4660 a 1.4680

- Solución en H_2O : al 20% es transparente e incolora.

- Propiedades espectrales:
 - Espectro UV: en solución acuosa no muestra absorción al UV.
 - Espectro IR: muestra la presencia de un grupo amida por la aparición de la absorción característica a 3260 cm^{-1} y 1645 cm^{-1} , asignados a este grupo. La presencia de una amida cíclica se confirma por la absorción a 1690 cm^{-1} .

Ambos se detallan posteriormente.

2.4-PROPIEDADES QUIMICAS

-Hidrólisis: Por hidrólisis básica libera NH_3 de forma cuantitativa. La cantidad desprendida corresponde a 1 mol de NH_3 por mol de Piracetam.

-pH en solución: La solución obtenida al disolver 500 mg de Piracetam en 25 ml de H_2O no debe colorearse por la adición de 2 gotas de fenolftaleina, pero no debe necesitar más de 0.2 ml de NaOH 0.01N para desarrollar una coloración roja.

2.5-REACCIONES DE IDENTIFICACION

-Al hidrolizarse en medio básico se desprende NH_3 cuantitativamente.

-Para su identificación se disuelve 1 g de Piracetam en 30 ml de H_2O destilada, se añaden 6 ml de solución de NaOH al 50% y se mantiene a ebullición hasta la eliminación de vapores de NH_3 . Se enfría, se acidifica la solución, se filtra y se reduce a un volumen de unos 10 ml.

Se enfría y se extrae con cloroformo (3 de 50 ml). Se lavan los extractos de cloroformo con H_2O y se secan con Na_2SO_4 anhidro. Se evaporan a sequedad y se cristaliza el residuo, usando tolueno. Se obtiene ácido 2-pirrolidin-N-acético que funde a 144-145 °C.

2.6- VALORACION

El método más utilizado, se basa en la determinación del NH_3 formado en la hidrólisis de la función amida (2.5). La descripción del proceso puede hacerse como sigue:

Pesar exactamente unos 10 mg de sustancia e introducirla en un matraz de 100 ml. Añadir 20 ml de H_2O y 10 ml de NaOH al 60% .

Conectar el matraz a través de un tubo de destilación a un refrigerante, cuyo extremo este sumergido en 10 ml de disolución HCl 0.013N contenida en un erlenmeyer de 100 ml. Hervir despacio y recoger el NH_3 desprendido. Valorar el exceso de ácido frente a una disolución de NaOH 0.02N en presencia de 3 gotas del indicador tashiro.

Sea N_2 el número de ml de NaOH 0.02N consumidos. De igual forma, valorar 10 ml de HCl 0.013N frente a la misma solución de NaOH consumidos en esta valoración.

La cantidad de Piracetam, expresada en mg, contenidos en la muestra ensayada viene dada por la expresión:

$$(N_1 - N_2) N \times 142.15$$

Siendo $N = 0.02N$ (La N del NaOH)

2.7- CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES

La molécula de Piracetam puede existir en tres formas polimórficas, descritas y aisladas por Pavlova (2.6) (2.7).

Los espectros de IR de cada una se muestran en la figura 2.3 .

La transformación del Piracetam desde Forma (I) a forma (III) tiene lugar, al someter la molécula a una temperatura superior a 110 °C. A partir de 145°C adopta la forma (III) .

La estructura del Piracetam fue resuelta por Admirall y Pritzhov en 1982 (2.8) (2.9).

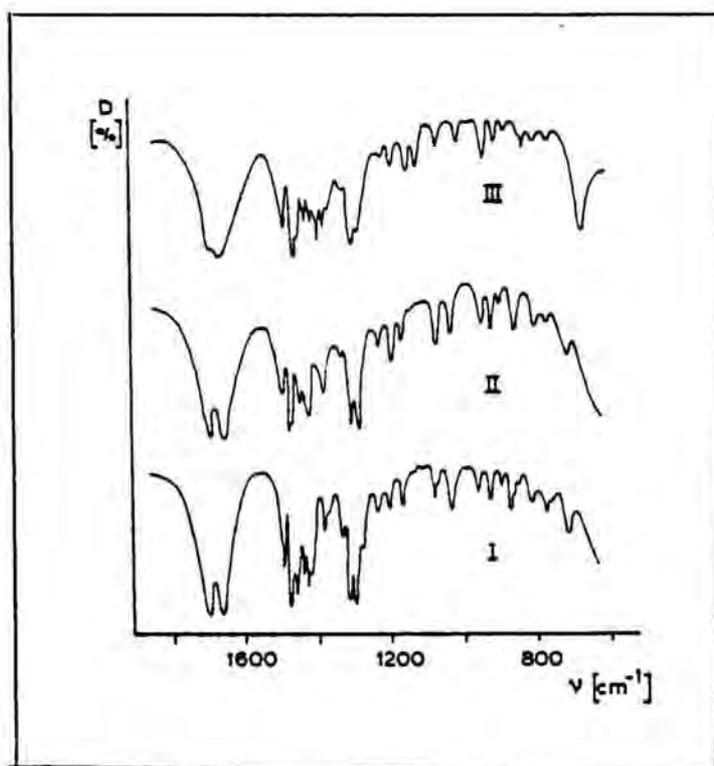
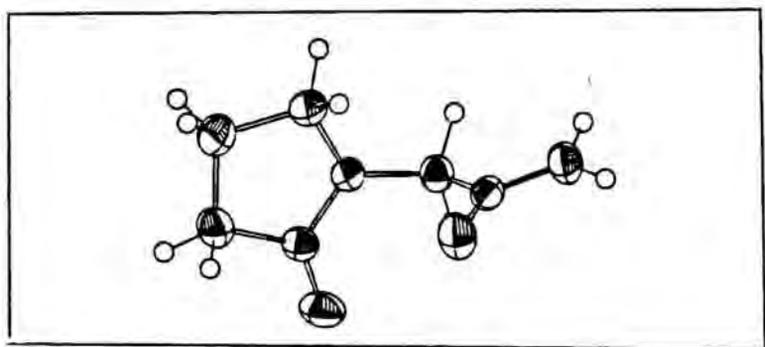
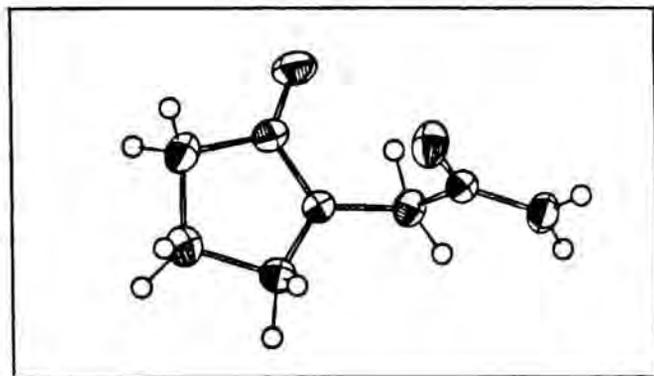


Figura 2-3

La molécula del 2-oxo-1-pirrolidinacetamida, cristaliza en los sistemas triclinico y monoclinico de acuerdo con los esquema mostrados en la figura 2.4



FASE TRICLINICA



FASE MONOCLINICA

Figura 2-4

Los grupos espaciales así como el valor de $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ fueron determinados por métodos directos por estos autores, para los dos tipos de cristales.

Los átomos que constituyen la molécula se disponen en dos planos perpendiculares entre sí, en uno el grupo acetamida y en el otro el anillo oxo-pirrolidín. Figura 2,5

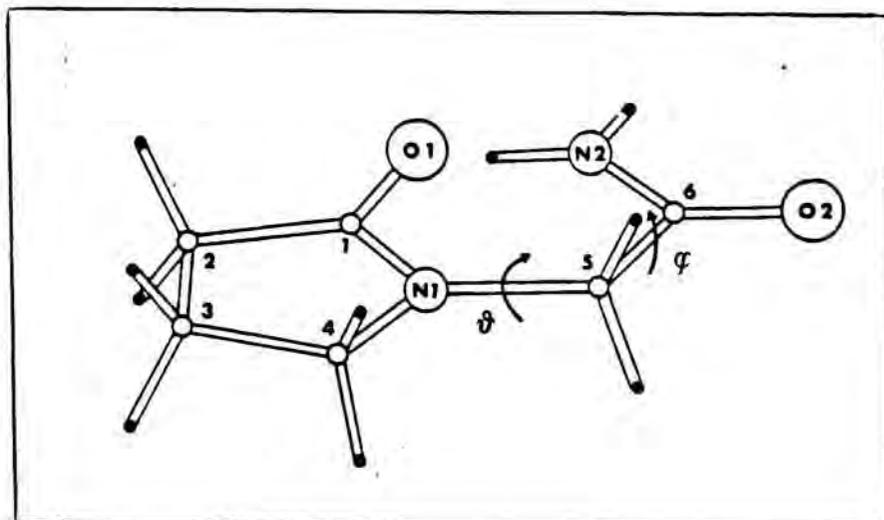


Figura 2-5

Las moléculas de Piracetam existen como dímeros- debido a la existencia de puentes de hidrógeno inter-

moleculares entre el (H) y el (O) de los grupos amida de moléculas diferentes.

En la figura 2.6 se puede apreciar una vista estereoscópica del empaquetamiento molecular en una celda unidad.

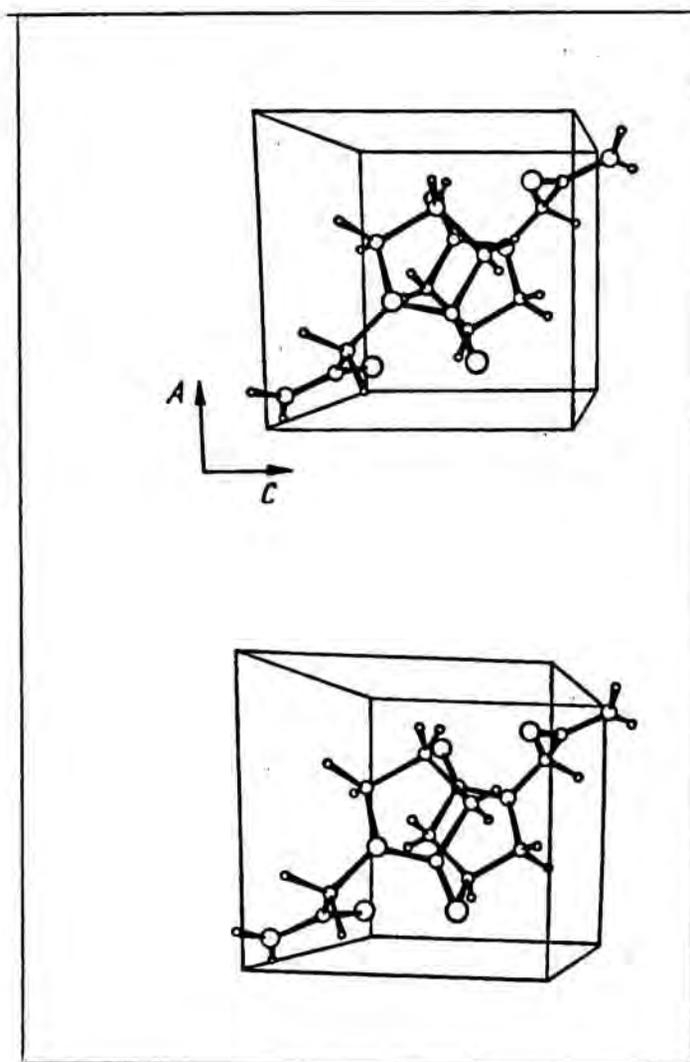


Figura 2-6

2.8- PROPIEDADES FARMACOLOGICAS

Como se ha señalado en la introducción del capítulo presente, el Piracetam posee una farmacología sumamente original, cuyas características más importantes se detallan a continuación: Wolthius en 1971 y Giurgea (2.10) (2.11) posteriormente, pusieron de manifiesto que el Piracetam mejora el aprendizaje y la retención en diferentes tipos de tests y para diferentes especies animales. Reduce el tiempo de fijación de una experiencia a este nivel.

Sara y Lefevre en 1972 y Giurgea en 1972 (2.12) (2.13) demostraron que el efecto facilitador del aprendizaje que ejerce el Piracetam en animal normal, se manifiesta también en los animales deficitarios por edad, alcohol, hipoxia, stress, agentes tóxicos, etc.

Facilita la transferencia inter e intrahemisférica. En la rata curarizada, Wolthius (1971) (2.14) demostró que el Piracetam aumentaba la probabilidad de detectar estímulos débiles.

Buresova y Bures (1973) (2.15) utilizaron el aprendizaje visual en la rata para demostrar que el Piracetam consolida la eficacia de la fijación mnésica secundaria que se desarrolla a nivel de la corteza homolateral, reflejando la mejoría de la transmisión interhemisférica.

Aumenta la resistencia a las agresiones cerebrales como hipoxia, productos químicos (barbitúricos, fenotiacina, cianuro), alcohol. Esto se traduce en un

efecto de normalización del electroencefalograma y en un índice de supervivencia más elevado. Morysoons 1973, Hoyer 1975 (2.16).

Proporciona una protección contra las lesiones hipóxicas subcelulares, Schiller, 1974 (2.17)

Permite un mayor control en las estructuras subcorticales. Por un lado, facilita la adquisición de la experiencia a nivel espinal ya que acorta el tiempo de fijación espinal. Por otro, inhibe el nistagmo central.

Fortalece el control tónico cortical (2.18) (2.10)

Unicamente durante los últimos años, se han podido descubrir (Nikolova 1979, Henry 1978, Murayama 1979) (2.19) (2.20) (2.21) un número imprevisto de efectos beneficiosos sobre la circulación sanguínea, los hematíes, las plaquetas, plasma, etc. Sobre la circulación sanguínea se puede afirmar que no produce vasodilatación en los vasos normales, pero actúa rápidamente sobre los espasmos vasculares, recuperando el calibre inicial del vaso. Sobre la función plaquetar, actúa a dos niveles:

- Sobre la fisiología estructural de la plaqueta, inhibiendo intensamente la actividad membránica plaquetar de la activación por contacto, así como de las respuestas de agregación y secreción.
- Sobre la agregación plaquetar, inhibiéndola, con una respuesta concentración-dependiente.

Sobre los hematíes actúa:

- Modificando las propiedades viscoelásticas de su membrana, permitiendo un aumento del flujo sanguíneo a través de la membrana.
- Evitando la formación de "rouleaux" (paquetes cilíndricos).

Incrementa la densidad y viscosidad plasmática.
Disminuye la velocidad de sedimentación globular.

2.9- MECANISMO DE ACCION

No ha sido descrito completamente, sin embargo, se sabe que actúa activando el metabolismo bioenergético de la célula nerviosa. Aumenta considerablemente la síntesis de ATP a partir de ADP, gracias a que aumenta el grado de utilización de la glucosa circulante.

Simultáneamente, activa la síntesis de macromoléculas (RNA, proteínas, lípidos).

A pesar de su semejanza con el ácido gamma-amino-butírico, no modifica su concentración cerebral, tampoco afecta a los índices de catecolaminas cerebrales ni a sus metabolitos.

El Piracetam incrementa los niveles de dihidroxifenilacético, Ac. homovanílico y 3-metoxi-4-hidroxifeniletlen glicol.

Inhibe la nucleótido-fosfatasa y activa la adenilatocinasa, gracias a ésta el Piracetam es capaz de mantener la producción de ATP en ausencia de oxígeno.

El efecto del Piracetam sobre la formación de etanolamina plasmalógeno sugiere un aumento de la síntesis o turnover del citocromo b⁵ (2.22) (2.23) (2.24).

2.10- FARMACOCINETICA

-Absorción: Se absorbe rápidamente, obteniéndose el máximo aproximadamente al cabo de una hora de la administración.

La absorción es completa; los resultados obtenidos cuando se compara la administración i.v. con la biodisponibilidad de las diferentes formas orales son similares.

Tras la administración crónica no se modifican las constantes de absorción, Gobert, 1972 (2.25)

-Metabolismo: Es perfectamente soluble en H₂O, no se ioniza, no se fija a las proteínas y no se metaboliza. Gobert y Baltes, 1977 (2.26).

-Excreción: La excreción del Piracetam ha sido estudiada por Cornely 1977 (2.27) totalmente. Puso de manifiesto que el Piracetam se elimina sin que se modifique la molécula y principalmente por vía urinaria. Solo se hallan cantidades muy reducidas del 1-2% en heces.

La eliminación es rápida y esto puede caracterizarse por tiempos de vida media plasmáticos breves. En

el hombre este valor es 4 h 30 min.

El Piracetam atraviesa fácilmente la barrera hematomplacentaria, tanto después de haberlo administrado a la madre como después de haberlo administrado por vía intraamniótica. El tiempo de vida media del producto en el recinto fetal es más largo que el que se mide en la madre (8.3 h en vez de 3.5 h en hombre).

-Distribución: A pesar que la distribución de la molécula radiactiva resultase homogénea en los principales órganos que se examinaron, manifestó un tropismo particular hacia el tejido cerebral donde permaneció más tiempo que en cualquier órgano.

Las cinéticas de distribución a nivel del cerebro y del cerebelo indican que si la absorción disminuye en los mismos, el Piracetam permanece en ellos más tiempo que en la sangre, obteniéndose relaciones de concentración cerebro/sangre superiores a 1 a partir de la 3ª hora (2.28) (2.25) .

2.11- TOXICIDAD

El Piracetam ha resultado ser prácticamente atóxico. Los estudios de toxicidad subaguda realizados en ratas y ratones, por vía oral e intravenosa, indicaron que las dosis letales exceden de 10g/Kg y 8g/Kg

respectivamente.

Los estudios de toxicidad subaguda y crónica en la rata no causaron ninguna modificación de los parámetros hematológicos, bioquímicos, electrocardiográficos en el caso de toxicidad subaguda, ni provocaron trastornos de las funciones mentales superiores y síntomas psicosomáticos.

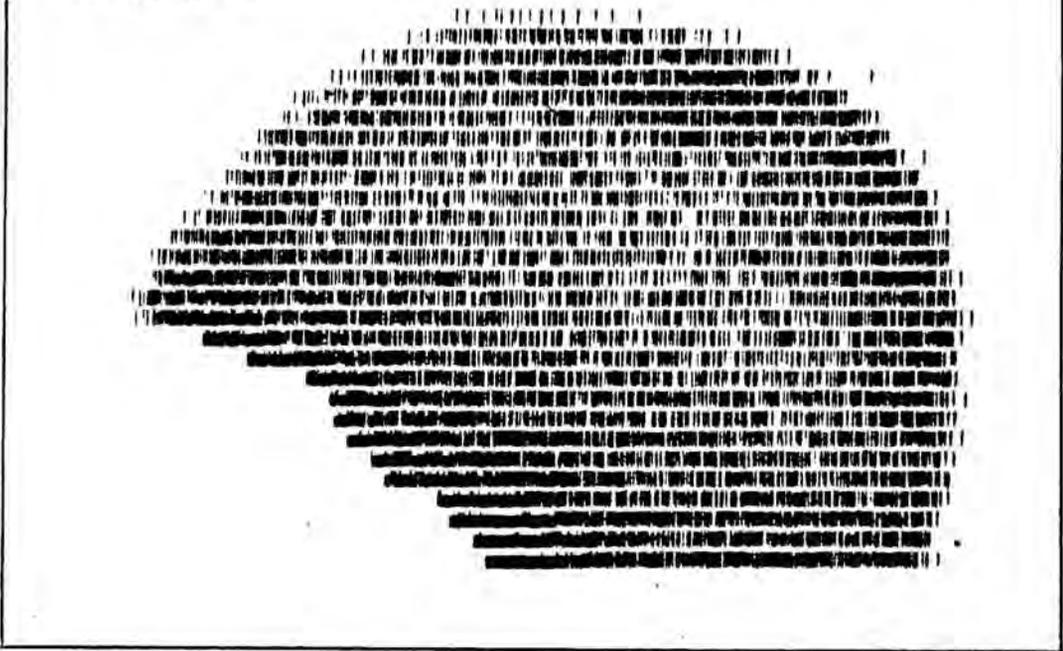
Los campos de aplicación usuales del Piracetam son los siguientes:

-Geriatría: El piracetam abre nuevos cauces terapéuticos en el tratamiento de los síndromes, psicorgánicos vinculados al envejecimiento ya que corrige las pérdidas de memoria y la falta de concentración, aumenta la actividad mental y la movilidad y equilibra el comportamiento emotivo (2.29) (2.30).

-Accidentes cerebro vasculares: El Piracetam ejerce sus efectos sobre los flujos sanguíneos cerebrales global y regional, aumentando el suministro sanguíneo a las áreas de suministro deficiente (2.31) (2.32).
Figura 2.7

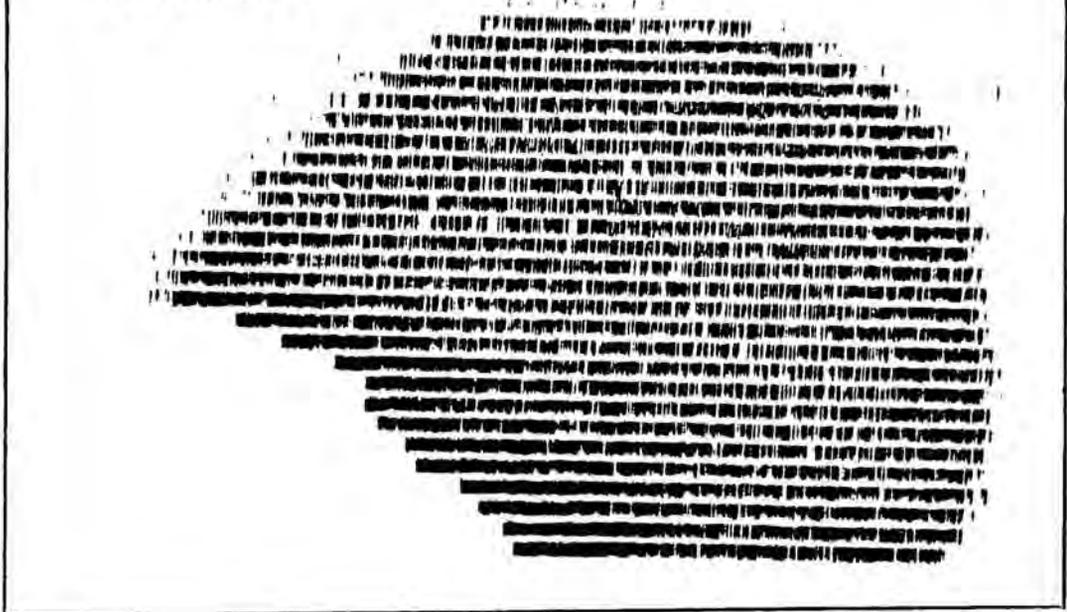
-Anestesiología: La anestesia es un estado artificial reversible de inconsciencia. Va acompañado de la depresión de las funciones vitales. La recuperación postanestésica va acompañada de confusión y desorientación. Sobre todo en pacientes de edad avanzada, que presentan el metabolismo cerebral frenado; en estos casos el Piracetam es muy útil pues protege a la neurona cerebral contra la hipoxia y aumenta la resistencia celular a la anoxia. (2.33)

ESCINTILOGRAFIA I



a) Escintilograma cerebral izquierdo en cue se muestra la irrigación deficiente.

ESCINTILOGRAFIA II



b) Escintilograma cerebral izquierdo después de 14 días de medicación con Piracetam. Mejoría neta.

Figura 2-7

-Reanimación y Cuidados Intensivos: El Piracetam acorta la fase de despertar en los comas, acelera la aparición de la actividad psicomotora espontánea y coordinada. Los pacientes tratados con Piracetam reaccionan mejor a los estímulos verbales (2.34)

-Secuelas postraumáticas: Los traumatismos craneales a menudo tienen por consecuencia una serie de secuelas, (cefaleas, vértigos, trastornos funcionales varios). Constituyen lo que se conoce con el nombre de " Síndrome de sufrimiento cerebral crónico". Algunos estudios, realizados por Brihaye y Aantaa Pecker (2.35) indicaron que el Piracetam podía eliminar los dolores de cabeza, vértigos; reducir la degradación de los rendimientos mentales y atenuar la irritabilidad.

- Alcoholismo: En el caso del delirium tremens Turan y Col.(2.36) (Francia) pusieron de manifiesto que el Piracetam restituye de forma rápida la conciencia, cesando la agitación, confusión onírica al cabo de 24 - 48h.

Mientras dura el síndrome de privación el Piracetam mejora el comportamiento confusional de los pacientes, potencia su voluntad e intensifica sus deseos de cooperar.

- Pediatría: Como los efectos beneficiosos de Piracetam en la vigilancia, el aprendizaje y la memoria se confirmaron en el hombre, se pensó que el producto actuaría en algunas enfermedades pediátricas, como los trastornos en el aprendizaje , etc.

Thiebault, Durand y Solomonovici (2.37) demostra-

ron que el Piracetam mejora la neurolabilidad, la atención, la vigilia, la memoria, la adaptación social, la apatía, la enuresis y la inestabilidad de carácter de los niños tratados.

- Neurología: Izuka, Samoud y Terwinghe(2.38) investigaron el fármaco con vistas a posibles efectos en numerosas enfermedades en las que las anomalías bioquímicas contrarrestan o inhiben la contracción muscular normal. Demostraron que el Piracetam mejora procesos como: las miopatías metabólicas, las mioclonias postanóxicas, las distrofias musculares, la enfermedad de Parkinson, etc.

BIBLIOGRAFIA

-
2. 1 Giurgea, C. Vers una farmacologia de l'Activité Integrative du cerveau. Actua-
lités pharmacologiques. 25e série. 115-156
(1972).
2. 2 Strubbe, J.H.; Cyprysiak, E. Dérivés de
l'acide (2-oxo-pirrolidone) acétique. Rev.
Industrie Chimique Belge 32/3, 112 (1967).
2. 3 Stegink, K.J. The Clinical Use of Piracetam,
a New Nootropic Drug. Arzn. Forsh. (Drug.Res.)
22/6, 957-977 (1972).
2. 4 Calliauw, L.; Marchau, M. Acta Anaesthesiolo-
gica Belgica 26/1, 51-60 (1975).
2. 5 Farmacopea Belga. Ved. Vol. II.
2. 6 Pavlova, A.V. Pharmazie 39 (4), 272-273 (1984).
2. 7 Pavlova, W. Pharmazie 34 (7) , 449-450 (1979).
2. 8 Admiraal, G.; Eikelenboom, J.C.; Aafje, V.
Acta Cryst. Sect. B. B38 (10), 2600-2605 (1982).
2. 9 Pritzkow, W. Cryst. Res. Technol. 18 (8), 1069-
1074 (1983) .

2. 10 Wolthuis, O.L. *Europ. J. Pharmacol* 16,
283-297 (1971) .
2. 11 Giurgea, C.; Mouravieff-Lesuisse, F. *J de
Pharmacol.* 2/2, 226-227 (1971).
2. 12 Sara, S.J.; Lefevbre, D. *Psychopharmacolo-
gia*, Berlin 25, 32-40 (1972) .
2. 13 Giurgea, C.; Mouravieff-Lesuisse, F. *J.
Pharmacol* 3/1, 17-30 (1972).
2. 14 Wolthuis, O.L. *Europ. J. Pharmacol* 16,
283-297 (1971).
2. 15 Buresova, O.; Bures, J. *Psychopharmacolo-
gia*, Berlin 46/1, 93-102 (1976).
2. 16 Moyersoons, F.; Giurgea, C. *Electroencepha-
lography and Clinical Neurophysiology* 34/7,
738 (1973).
2. 17 Schiller, E. *Verh. Dtsch. Ges. Path.* 58,
578 (1974) .
2. 18 Mouravieff-Lesuisse, F.; Giurgea, C. Paper
readat Soc. Belge Phys. Pharmacol. Ghent.
18, 11 (1972).

2. 19 Nikolova, M.; Tsikalova, R.; Nikolov, R.; Taskov, H. Congr, Pharmacol. Paris (France), July 1/2, 97-104 (1978).
2. 20 Henry, R.L.; Nalbandian, R. M.; Herman, G.E. The J. of the American Soc. of Hematology 52/5, Suppl. 1 pág. 163 (1978).
2. 21 Murayama, M. 1st. Intern. Symp. on Nootropic Drugs. Rio de Janeiro (Brazil), Oct. 25-26 (1979).
2. 22 Vial, H.; Guillemin, G.; Pacheco, H. J. Pharmacol. Paris 7/2, 177-190 (1976).
2. 23 Nickolson, V.J.; Wolthuis, O.L. Brain Research 113, 616-619 (1976).
2. 24 Woelk, H.; Peiler-Ichikawa, K. Arzn. Forsch. (Drug. Res.) 28 (II) 10, 1752-1756 (1978).
2. 25 Gobert, J. J. Pharmacie de Belgique 27/3, 281-304 (1972).
2. 26 Gobert, J.G.; Baltes, E.L. Il Farmaco Ed. Práctica 32/2, 84-91 (1977).
2. 27 Cornely, M.; Henkel, E.; Kunzel, W.; Zimmermann, P.; Z. Geburtsh. u. Perinat., 181, 199-205 (1977) .

2. 28 Ostrowski, J.; Keil, M.; Schraven, E.
Drug. Res. 25/4, 589-596 (1975) .
2. 29 Stegink, K.J. Arzn. Forsch (Drug. Res.)
22/6, 957-958 (1976).
2. 30 Eckmann, F. Munch. Med. Wschr. 118/29-30,
957-958 (1976).
2. 31 Herrschaft, H. 1st. Intern. Symp. on Nootro-
pic Drugs. Rio de Janeiro (Brasil) Oct.
25-26 (1979).
2. 32 Kartin, P.; Povse, M.; Skondia, V. Acta
Therapeutica 5, 3, 235-243 (1979) .
2. 33 Zaffiri, O.; Centi, R. Minerva Anestesiolo-
gica 40/11, 563-568 (1974).
2. 34 Filipescu, Z.; Buse-Epure, S.; Sitcai, N.
Intern. Symposium Nootropil. Bucarest (Rumania)
10. 10 . (1975).
2. 35 Pecker, J.; Adam, Y. L'Ouest Medical 27/17,
1599-1606 (1974).
2. 36 Turon, R.; Florence, J.; Prat, R. Proceedinds
of Congrès Psychiatrie et Neurologie de Langue
Française. 69th. session, Caen (France) 5-10.
7. (1971) .

- 2.37 Thiebault, C. 28e Congrès Français de
Medicine Beyreouth Sept. 12-16 (1971).
- 2.38 Ilzuka, Medizinisch Welt 29/35, 1381-
1388 (1978) .

3 - SINTESIS DE LOS COMPLEJOS

SINTESIS DE LOS COMPLEJOS

Como se indica en la introducción, el objeto del trabajo que se describe en la presente memoria, es la síntesis y caracterización de complejos del 2-oxo-1-pirrolidinacetamida (Piracetam) con bioelementos metálicos.

Nuestra atención se ha centrado en algunos de la primera serie de transición (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}); alcalinos (Li^+) y alcalinotérreos (Mg^{2+} y Cd^{2+}).

Previamente a la síntesis, se ha realizado un estudio de la solubilidad del Piracetam en distintos disolventes, que ha puesto de manifiesto que es:

- Muy soluble en H_2O
- Soluble en metanol
- Poco soluble en etanol
- Muy poco soluble en Cl_3CH
- Prácticamente insoluble en: benceno, acetona y éter etílico.

3.1- SINTESIS DE LOS COMPLEJOS (anión perclorato)

Las síntesis se han realizado utilizando el agua como disolvente, puesto que, además de ser el medio en que la solubilidad del ligando es mayor, es el constituyente fundamental de los fluidos biológicos y uno de los objetivos primordiales de nuestro trabajo es poner de manifiesto la posibilidad de formación de complejos en el organismo humano.

Se han realizado ensayos con metanol, etanol y mezclas de metanol y cloroformo. Las síntesis en estos disolventes muestran que aún siendo posible la obtención de los complejos, la cristalinidad de las especies es menor.

Se ha partido de los percloratos de los metales indicados, debido a que el gran volumen del anión perclorato y la escasa tendencia que posee a coordinarse, facilita la formación de complejos (3.1).

La síntesis de los complejos se realizó de igual forma con todos los metales.

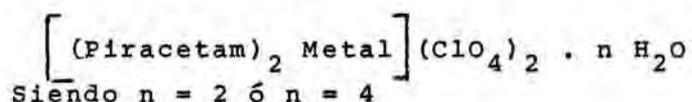
En la tabla 3.1 se recogen las pesadas del ligando y de los percloratos para las diferentes estequiometrías:

	LIGANDO	Mn(ClO ₄) ₂	Co(ClO ₄) ₂	Ni(ClO ₄) ₂	Cu(ClO ₄) ₂	Zn(ClO ₄) ₂
(1:1)	1.4 g	3.6 g	4.0 g	3.6 g	4.1 g	3.6 g
(2:1)	1.4 g	1.8 g	2.0 g	1.8 g	2.0 g	1.8 g
(1:2)	1.4 g	7.2 g	8.0 g	7.2 g	8.2 g	7.2 g

Tabla 3-1

Las pesadas se realizan en una balanza analítica con precisión de ± 0.1 mg

Un análisis inicial de los cristales obtenidos en los ensayos preliminares indicó la posible fórmula de los complejos:



En base a ella la estequiometría más adecuada es 2:1 . Sin embargo los resultados analíticos indican que la composición del complejo en estado sólido es constante para cualquiera de las estequiometrías estudiadas.

3.1.1- SINTESIS EN MEDIO ACUOSO

Se disuelven 1.4 g de Piracetam en 20 ml de H_2O a temperatura ambiente, mediante agitación magnética. En pocos minutos se obtiene una disolución transparente e incolora.

Paralelamente y en iguales condiciones se disuelve el perclorato del metal en 20 ml de H_2O . En este caso las disoluciones obtenidas son transparentes, presentando la coloración siguiente:

Mn $(\text{ClO}_4)_2$	Rosa
Co $(\text{ClO}_4)_2$	Rosa fuerte

Ni (ClO ₄) ₂	Verde
Cu (ClO ₄) ₂	Azul
Zn (ClO ₄) ₂	Incoloro

Se mezclan ambas disoluciones con agitación magnética, calentando hasta alcanzar la temperatura de reflujo, que se mantiene durante 15 minutos.

Según Rylova el Piracetam presenta polimorfismo. Por encima de los 110°C adopta la forma II y a partir de los 145°C la forma III (3.2) (3.3).

Podemos afirmar que nuestra reacción se realiza con el ligando en la forma I, ya que en ningún caso se ha alcanzado la temperatura de transición.

Se deja enfriar la solución. Se filtra y se mantiene en reposo en un cristizador.

En cada síntesis se realiza un control del pH. A continuación figuran los resultados.

<u>Complejos</u>	<u>pH</u>
Piracetam-Mn	7,07
Piracetam-Co	5,9
Piracetam-Ni	6,08
Piracetam-Cu	2,07
Piracetam-Zn	2,75

Se prosigue el control durante la cristalización con una periodicidad de tres días. Se observaron variaciones prácticamente despreciables.

Los resultados figuran en la tabla (3.2).

Después de tres semanas de permanencia en una cámara de cristalización a 30 °C se forman cristales con Co, Cu, Mn y Zn, y un sólido pulverulento con el Ni.

Los productos obtenidos se separan de las aguas madres por filtración a vacío en placa porosa n°4.

Se lavan con H₂O destilada a 0°C, de forma rápida para evitar su redisolución. Se secan al aire y se guardan en viales herméticos.

La observación microscópica de los cristales obtenidos indica que se trata de microcristales. El complejo de Ni conduce a la formación de geles que se rompen con H₂O y ciclohexano. Trás múltiples recristalizaciones en H₂O se logra obtener microcristales.

La coloración de los cristales que se obtienen tras la síntesis es la siguiente:

<u>Complejo</u>	<u>Color</u>
Piracetam-Mn	Rosa
Piracetam-Co	Rosa Fuerte
Piracetam-Ni	Verde

CONTROL DE PH DURANTE LA CRISTALINIZACION

	PH ₀	PH ₁	PH ₂	PH ₃	PH ₄	PH ₅	PH ₆
Piracetam-Mn	7.07	6.65	6.64	6.51	6.48	6.11	5.68
Piracetam-Co	5.90	5.54	5.52	5.41	5.40	5.39	3.37
Piracetam-Ni	6.38	6.36	6.32	6.19	6.16	5.86	5.23
Piracetam-Cu	2.07	2.06	2.06	2.05	2.05	1.89	1.39
Piracetam-Zn	2.95	2.93	2.92	2.87	2.85	2.85	2.79
Piracetam	6.12	6.66	6.60	6.59	6.04	6.50	
pH ₀ = inicial pH ₁ = 3 ^{er} dfa pH _n = 3 n ^o dfa							

Tabla 3-2

Piracetam-Cu	Azul
Piracetam-Zn	Blanco

Un estudio cualitativo de la solubilidad de los complejos sintetizados muestra que son:

- Muy solubles en H_2O
- Solubles en metanol
- Poco solubles en etanol
- Muy poco soluble en Cl_3OH
- Prácticamente insolubles en benceno, acetona y éter etílico.

Los cristales obtenidos para las diferentes estequiometrías son morfológicamente iguales. Excepto para los complejos de Piracetam-Cu.

El estudio que se desarrolla en la presente memoria es referido a estos productos obtenidos en medio acuoso, y a partir de la estequiometría (2:1).

3.1.2- SINTESIS EN MEDIO ORGANICO

Se disuelven 1.4 g de Piracetam en 350 ml de metanol-cloroformo (1:1) con agitación magnética, y a 65 °C. Se mantiene esta temperatura durante dos horas.

Tras un proceso de filtración se obtiene una

disolución transparente e incolora.

Paralelamente se disuelve el perclorato del metal en 50 ml del disolvente elegido a temperatura ambiente.

Las disoluciones que se obtienen son transparentes, presentando la coloración que figura en el apartado de síntesis en medio acuoso que se detalló con antelación.

Se mezclan ambas disoluciones y se mantienen bajo agitación térmica, a 65 °C durante 4 horas.

Se deja enfriar la solución; se filtra y se deja en reposo en un cristizador.

Tras diez días de permanencia en una cámara de cristalización a 30 °C aparecen cristales con Co, Mn, Cu y Zn, y un sólido pulverulento con el Ni.

Los cristales formados no presentan el mismo grado de cristalinidad que los obtenidos en medio acuoso. Mediante observación microscópica las caras se ven redondeadas y se hace patente la opacidad del cristal.

Los complejos se separan de las aguas madres por filtración a vacío en placa porosa n°4.

Se lavan con metanol a 0 °C de forma rápida. Se secan al aire y se guardan en viales herméticos.

Las propiedades químicas de los productos sintetizados son iguales a los obtenidos en medio acuoso.

3.2.- SINTESIS DEL PIRACETAM CON BIOELEMENTOS METALICOS
CUYO ANION ES EL CLORURO O EL ACETATO (MEDIO ACUOSO)

Debemos citar también, el intento de sintetizar complejos de Piracetam con los acetatos de:

Acetato de magnesio tetrahidratado.
Acetato de cobalto (II) tetrahidratado.
Acetato de níquel (II) tetrahidratado.
Acetato de manganeso (II) tetrahidratado.
Acetato de cinc dihidratado.
Acetato de cobre (II) monohidratado.
Acetato de cadmio dihidratado

Y los cloruros de:

Cloruro de cinc (anhidro).
Cloruro de níquel (II) hexahidratado.
Cloruro de cobre (II) dihidratado.
Cloruro de magnesio hexahidratado.
Cloruro de cadmio 2 1/2 hidratado.
Cloruro de cobalto (II) hexahidratado.
Cloruro de manganeso (II) tetrahidratado.

Dichas síntesis fueron realizadas, siguiendo el procedimiento general de obtención para los complejos del piracetam con percloratos, como se ha indicado anteriormente; pero la formación de complejos cristalinos no tuvo lugar.

Se analizó sin resultados satisfactorios.

El método operativo fué el siguiente:

- 1.- En base a la estequiometría más adecuada (2:1), se realizan las pesadas de sustancias, en una balanza con precisión ± 0.1 mg.
En la tabla 3.3 , se recogen las pesadas de los acetatos y de los cloruros.
- 2.- Se disuelve 5.7 g de Piracetam en 20 ml de H_2O a temperatura ambiente, mediante agitación magnética. En pocos minutos se obtiene una disolución transparente e incolora.
Paralelamente y en iguales condiciones se disuelve el acetato o el cloruro de metal en 20 ml de agua. En este caso las disoluciones obtenidas son transparentes y algunas coloreadas.
- 3.- Se mezclan ambas disoluciones, con agitación magnética, calentando hasta alcanzar la temperatura de reflujo, que se mantiene 2 horas.
- 4.- Se deja enfriar la disolución. Se filtra y se mantiene en reposo en un cristizador. Después de 3 semanas de permanencia en la cámara de cristalización a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ se forma un sólido pulverulento.
- 5.- Los productos así obtenidos se separan de las aguas madres de cristalización, por filtración al vacío en placa porosa n°4. Se lavan con agua a 0°C , de forma rápida para evitar su redisolución. Se secan al aire y se guardan en viales herméticos.

RELACION DE PESADAS DE LAS DIFERENTES SALES UTILIZADAS
EN LA SINTESIS (MEDIO ACUOSO)

REFERENCIA ESTEQUIOMETRICA (2:1) (Ligando / Sal)

PESADA DE PIRACETAM 5.7 g.

<u>CATION</u>	<u>Pesada (g) ACETATO</u>	<u>Pesada (g) CLORURO</u>
Cu	4	3.4
Co	5	4.7
Ni	5	4.7
Mn	4.9	5.0
Zn	4.4	2.7
Cd	5.3	4.6
Mg	4.2	4.1
Li	.2	

Tabla 3-3

- 6.- La observación microscópica del polvo obtenido, permite confirmar la presencia de dos especies. Este hecho ya se ponía de manifiesto, por observación a simple vista, si se trataba de una síntesis efectuada a partir de una sal coloreada; ya que en este caso, se distinguía en la mezcla un polvo coloreado frente a unas partículas blancuecinas.
- 7.- Posteriormente, se efectuó con estas sustancias, un análisis de cationes por la técnica de espectroscopía de absorción atómica, un análisis elemental de C,N e H y una determinación de cloro. Con dicha analítica, se pudo afirmar que no se había sintetizado ningún nuevo complejo, sino que tan solo se trataba de la mezcla, de las especies de partida que se utilizaban en la síntesis.

Todo ello hizo pensar en repetir la experiencia en otro medio y utilizando como precursores de síntesis no dichas sales hidratadas, sino complejos metálicos que poseen dadores débiles (3,4).

Se orientó la reestructuración del trabajo hacia los complejos metanólicos. Estos, en general, son muy susceptibles a la acción del calor y del agua, puesto que el poder dador de la molécula de metanol es débil.

Desde la iniciación de la química de la coordinación, se conoce el gran poder coordinativo de la molécula de agua, tanto que el fenómeno de solvatación, se presenta en la práctica totalidad de los cationes.

Esa gran diferencia en el poder coordinativo entre la molécula de agua y de metanol hacia preveer la probabilidad que cualquier compuesto metanólico sea descompuesto por el agua, sustituyendo ésta a aquel en la estructura del compuesto.

La inestabilidad de los complejos metanólicos, es la causa de que la manipulación de esos complejos sea muy delicada.

En unos estudios realizados anteriormente a este trabajo en nuestro laboratorio (3.5), se evaluó la variación de entalpía correspondiente a los acetatos hidratados de Li, Mg, Mn, Cu y Ni para los procesos parciales de las fases de deshidratación.

Del mismo modo, se calculó las variaciones de entalpía de desolvatación de los acetatos de Li, Mg, Mn, Cu y Ni metanólicos. Las variaciones de entalpía correspondientes al proceso total de desolvatación, que incluye la desmetanolización y la deshidratación en los casos en que quedan moléculas de agua sin sustituir, son inferiores a los valores de variación de entalpía en los procesos de deshidratación total de los correspondientes hidratos.

La presencia de metanol, probablemente menos fuertemente enlazado que el agua, debe ser la responsable de la disminución en los valores de variación de entalpía a que se hace referencia.

3.3- SINTESIS DE COMPLEJOS DEL PIRACETAM CON ACETATOS Y CLORUROS DE BIOELEMENTOS METALICOS (MEDIO METANOLICO)

El procedimiento es común para todas las sustancias que se van a sintetizar.

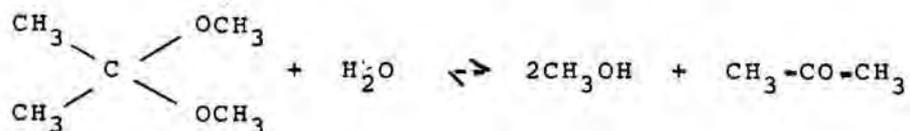
La síntesis de los complejos metálicos del Piracetam, se obtiene a partir de la reacción química, entre el 2-oxo-1-pirrolidinacetamida y complejos metálicos .

Los complejos metálicos se sintetizan previamente como se indica a continuación:

3.3.1- SINTESIS COMPLEJOS METANOLICOS (Precursores)

Consultada la bibliografía, se localizaron varios trabajos, (3.5) (3.6) (3.7) (3.8) (3.9) (3.10) en los que se utiliza el 2,2 dimetoxipropano como agente deshidratante.

En los trabajos que acabamos de mencionar, el 2,2 dimetoxipropano reacciona con las moléculas de agua coordinadas a un catión metálico. Esta reacción transcurre con desprendimiento de calor y los productos que se forman son metanol y acetona, según la reacción:



Se metanolizan los acetatos metálicos, sometién-
 dolos a la acción conjunta del 2,2 dimetoxipropano
 y del metanol, ya que los acetatos, en general, no
 se disuelven en 2,2 dimetoxipropano y sí en metanol.

Constantes físico-químicas del 2,2 dimetoxipropano,
(Acetal)

-Rango del punto de ebullición 80-83°C
 -Densidad a 28°C, en g/ml 0.849
 -Cte de equilibrio a 30°C para la reacción



$$K_c = 126.5 \text{ moles/l}$$

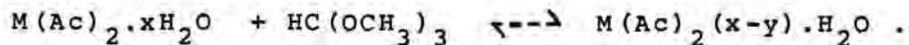
Calor desprendido en la citada reacción

$$Q_p = 3.1 \text{ Kcal. por mol de 2,2 dimetoxipropano.}$$

Constantes físicas del metanol

-Punto de ebullición 64.51°C
 -Densidad (g/ml) a 25°C 0.7868

De forma parecida al 2,2 dimetoxipropano actúa el
trimetilortoformiato: (3.10)



Constantes Físico-químicas del trimetilortoformiato:

-Rango del punto de ebullición	103-105 °C
-Densidad a 20 °C en g/ml	0.9676

Los métodos de trabajo seguidos para la síntesis de estos complejos se expondrán más adelante.

Común a todos los métodos de síntesis es evitar el contacto con el agua, no solo en fase líquida sino también en fase gaseosa, vapor de agua de la atmósfera. Para ello, se trabaja con material previamente secado y evitando el contacto con el aire, ya que la humedad atmosférica es elevada.

Para evitar el contacto con la humedad de la atmósfera, las disoluciones se dejan cristalizar en desecadores de metanol y, en algunos casos, conectados a una trompa de vacío, para acelerar la evaporación de la mezcla metanol, 2,2 dimetoxipropano ó metanol, y trimetilortoformiato.

En las siguientes páginas, se muestran las particularidades de síntesis, para cada uno de los acetatos metanólicos precursores de las síntesis de los complejos.

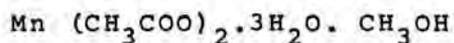
Tratamiento del acetato de manganeso tetrahidratado
con 2,2 dimetoxipropano, en exceso de metanol

El acetato de manganeso tetrahidratado es bastante soluble en metanol, lo que permite disolver 50 g del acetato en 100 ml de metanol. A esta disolución se le añaden 100 ml de 2,2 dimetoxipropano y se deja cristalizar a temperatura ambiente y en atmósfera de metanol. Cristaliza bien, pero los cristales y el líquido sobrenadante se vuelven de color marrón oscuro. Para evitar este oscurecimiento provocado por el inicio de la hidrólisis, se añade a una disolución igual a la anterior 5 ml de ácido acético, de 99.7% de riqueza, con el fin de reprimir la hidrólisis.

Se deja cristalizar a temperatura ambiente y en atmósfera de metanol. Para acelerar la evaporación del disolvente, se conecta el vacío al desecador donde se deja la disolución para que cristalice.

Se forman cristales de color rosa pálido. Estos cristales se secan y se investiga cualitativamente el metanol. El resultado es positivo.

Los análisis cuantitativos, indican que la especie es:

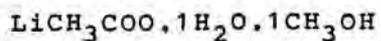


Tratamiento del acetato de litio dihidratado con
2,2 dimetoxipropano, en exceso de metanol.

Se disuelven 10 g de acetato de litio en 100 ml de metanol y se adicionan 200 ml de 2,2 dimetoxipropano.

Se calienta durante una hora, en baño termostata- do a 40 °C, hasta un volumen de 100 ml, aproximadamente. Se deja cristalizar dentro de un desecador, con atmós- fera de metanol, conectado a vacío. Cuando está la di- solución muy concentrada se coloca el desecador en el frigorífico. A las 24 horas aparecen cristales, gran- des y bien formados.

Realizados los análisis cuantitativos, se pone de manifiesto que la especie obtenida responde a la fór- mula:



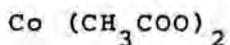
Tratamiento del acetato de cobalto tetrahidratado
con 2,2 dimetoxipropano, en exceso de metanol

Se disuelven 20 g de acetato de cobalto en 100 ml de metanol enfriado a 0°C. Se disuelve bien y se añaden 100 ml de 2,2 dimetoxipropano también a 0°C.

Esta disolución se deja cristalizar dentro de un desecador y a temperatura inferior a 0°C . Con el fin de que la disolución se evapore y concentre más rápidamente, se conecta el vacío al desecador. Durante un mes aproximadamente, se concentra con esta técnica y al final, se obtiene un líquido muy espeso, del que se separa un fino precipitado.

Este precipitado se seca e investiga cualitativamente el metanol. Este análisis da resultado negativo.

La especie obtenida es el acetato anhidro.

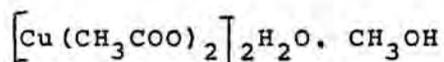


Tratamiento del acetato de cobre monohidratado
con 2,2 dimetoxipropano, en exceso de metanol

El acetato de Cu es poco soluble en metanol. Se intenta disolver 7 g de acetato en 100 ml de metanol. Para que se disuelva toda la sustancia se calienta al baño-maría. Una vez disuelto todo el acetato de cobre, se añaden 200 ml de 2,2 dimetoxipropano, también caliente, y se deja durante 24 horas en un baño termostático, a 40 °C. Transcurrido este tiempo se deja cristalizar a temperatura ambiente, dentro de un desecador. Al desecador se le hace vacío para acelerar la evaporación. Se forman pequeños cristales de color azul.

El análisis cualitativo de metanol, realizado en los cristales secos, resultó positivo.

Según los análisis cuantitativos realizados, la especie que se obtiene es:



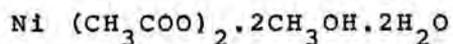
Tratamiento del acetato de níquel tetrahidratado
con 2,2 dimetoxipropano, en exceso de metanol

A 20 g de acetato de níquel se añaden 100 ml de metanol. Se disuelve bien y se adicionan, después, 100 ml de 2,2 dimetoxipropano.

Se deja cristalizar a temperatura inferior a 0°C, igual que el acetato de cobalto. Durante cerca de un mes, se concentra haciendo vacío. Cristaliza en pequeños cristales de color verde claro.

Estos cristales se secan y se analiza cualitativamente el metanol. El resultado de este análisis es positivo.

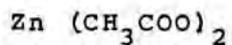
La especie obtenida corresponde a la fórmula:



Tratamiento del acetato de cinc dihidratado con
2,2 dimetoxipropano, en exceso de metanol

A 10 g de acetato de Zn se adicionan 100 ml de metanol. Solo se disuelve parte de la sustancia. Se filtra la disolución y al filtrado se añaden 100 ml de 2,2 dimetoxipropano. Inmediatamente aparecen cristales, muy pequeños y abundantes. Estos cristales se secan y se investiga cualitativamente el metanol. El resultado es negativo.

Los análisis cuantitativos nos demuestran que después del tratamiento con 2,2 dimetoxipropano, la especie obtenida es:

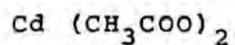


Tratamiento del acetato de cadmio dihidratado
con 2,2 dimetoxipropano, en exceso de metanol

El acetato de cadmio es bastante soluble en metanol. A 50 g de acetato se le añaden 100 ml de metanol y 100 ml de 2,2 dimetoxipropano. Se divide la solución en dos partes. Una parte se deja cristalizar a temperatura ambiente y en atmósfera de metanol. La otra parte se calienta a 55°C, en baño-maría, durante 17 horas y se deja cristalizar también a temperatura ambiente y atmósfera de metanol.

A los pocos días aparecen cristales en las dos soluciones. Se secan y se investiga cualitativamente el metanol. El resultado es negativo.

Analizado cunatitativamente vemos que la especie obtenida es el acetato anhidro.

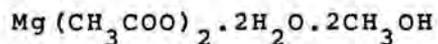


Tratamiento del acetato de magnesio tetrahidratado
con 2,2 dimetoxipropano, en exceso de metanol

A 50 g de acetato de magnesio se añaden 100 ml de metanol. Se disuelve bien y se adicionan 100 ml de 2,2 dimetoxipropano. Se deja cristalizar dentro de un desecador con con atmósfera de metanol. A los pocos días, se forman cristales que se separan y se secan.

Se realiza un análisis cualitativo de metanol, cuyo resultado es positivo.

Los análisis cuantitativos, indican que la especie sintetizada es :

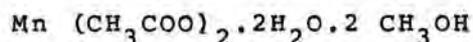


Tratamiento del acetato de manganeso tetrahidratado
con trimetilortoformiato, en exceso de metanol

Se disuelven 5 g de acetato de manganeso en 10 ml de metanol. A esta disolución se añaden, lentamente, 10 ml de trimetilortoformiato y se deja cristalizar a temperatura ambiente y en atmósfera de metanol. Cristaliza bien pero el líquido sobrenadante y los cristales se vuelven de color marrón oscuro. Para evitar esta coloración provocada por el inicio de la hidrólisis, se añade a una disolución igual a la anterior, 5 ml de ácido acético, de 99.75 % de riqueza, con el fin de reprimir la hidrólisis.

Se deja cristalizar a temperatura ambiente y en atmósfera de metanol. En pocos días se forman cristales de color rosa pálido. Estos cristales se secan y se investiga cualitativamente el metanol. El resultado es positivo.

La especie obtenida corresponde a la fórmula :



Para la síntesis de los complejos de Piracetam con los cloruros metálicos, se desconoce a priori el producto intermedio de la fase de síntesis.

Por ello se somete a dichas sales a un tratamiento conjunto de 100 ml de Acetal y 100 ml de metanol. La solución se mantiene en un baño termostataado a 40 °C durante 24 horas. Trás la operación de reducción de volumen por vacío, se utilizan dichas soluciones como precursores de síntesis, de una forma totalmente empírica.

3.3.2 SINTESIS PROCEDIMIENTO GENERAL

La síntesis se produce al hacer reaccionar las cantidades estequiométricas (2:1) de Piracetam y los complejos metanólicos de las sales correspondientes.

- El Piracetam se disuelve en 150 ml de metanol.
- El complejo salino, ya se halla en el seno de una solución metanólica en donde tuvo lugar su reacción sintética.
- A continuación, se mezclan ambas disoluciones lentamente, con agitación magnética y la nueva disolución se deja a reflujo 24 horas a 60-70°C.
- Transcurridas las 24 horas de reflujo, la solución se deja en reposo en un cristizador. Al cabo de 2 ó tres semanas se forma un polvo cristalino de distinto color según el catión empleado. (Se mantiene en la gama de la sal de partida).
- Se determina cualitativamente la presencia de metanol en los compuestos sintetizados, previo a la manipulación de los mismos.

ANALISIS CUALITATIVO DE METANOL (Ensayo del ácido cromotrópico) (3,11).

Para realizar dicha prueba se oxida el metanol presente a formaldehído, con permanganato potásico en medio ácido fosfórico, y posteriormente, se hace reaccionar con ácido cromotrópico (1,8 dihidroxinaftaleno-3,6-disulfónico) en medio ácido sulfúrico, dando en caso positivo una coloración azul muy intensa.

En todos los ensayos, el blanco fue agua destilada, el patrón, solución al 0.1% de metanol, en agua destilada.

La oxidación a formaldehído se realizó con solución preparada disolviendo 3,0 g de permanganato potásico en 15 ml de ácido fosfórico concentrado. ($d=1.7$ g/ml) y se diluye a 100 ml.

Al ensayo del blanco, al del patrón y al problema se añade 1 ml de la solución anterior. Esta oxidación se realiza en frío, dejando los tubos de ensayo en un baño de hielo-agua. Después de un tiempo de 30 min. se añade bisulfito sódico sólido, para reducir el exceso de permanganato. Posteriormente, se añade ácido sulfúrico concentrado.

Toda la operación debe realizarse a baja temperatura. Después se añaden 2 o 3 ml de reactivo (sol. al 5% de la sal disódica del ácido cromotrópico en agua) y se mantiene la solución resultante en un baño, a unos 60 °C, durante media hora. La aparición de coloración azul intensa, indica la presencia de metanol.

- Todos nuestros complejos sintetizados dieron negativo a la prueba. Por ello no fué necesario recurrir a métodos cuntitativos cromatográficos para la determinación de metanol.

- Los microcristales son separados de la disolución por filtración al vacío, mediante un filtro de porcelana porosa del n°2. Los cristales obtenidos de este modo, se lavan sobre el filtro de porcelana con pequeñas porciones de metanol o agua a una temperatura de casi 0°C, según el complejo obtenido, hasta que en el líquido de lavado se efectua una reacción cualitativa del metal. (Véase a continuación) Tabla 3,4

Análisis cualitativo de cationes metálicos

<u>METAL</u>	<u>REACCION</u>	<u>COLOR PRECIPITADO</u>
Mn	$Mn^{2+} + OH^{-} \rightarrow Mn(OH)_2 \downarrow$	Blanco
Co	$Co^{2+} + OH^{-} \rightarrow Co(OH)_2 \downarrow$	Azul
Ni	$Ni^{2+} + OH^{-} \rightarrow Ni(OH)_2 \downarrow$	Verde claro
Cu	$Cu^{2+} + OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow$	Azul
Cd	$Cd^{2+} + OH^{-} \rightarrow Cd(OH)_2 \downarrow$	Blanco
Zn	$Zn^{2+} + Na_2HPO_4 \rightarrow Zn_3(PO_4)_2 \downarrow$	Blanco
Li	Coloración a la llama rojo carmín	

Tabla 3-4

Finalmente los cristales se dejan secar en desecador con lecho de Ca_2Cl escorioforme o de ácido sulfúrico, antes de que se realicen los análisis oportunos.

BIBLIOGRAFIA

- 3.1 Bañares Muñoz, M.A.; Ruano Caseero, R.J.;
Perez Bernal, M.E. *Anales Química* 391 (1981).
- 3.2 Pavlova, A.V. *Pharmazie* 39 (4), 272-3 (1984).
- 3.3 Pavlova, W. *Pharmazie* 34 (7), 449-50 (1979).
- 3.4 Tesis Doctoral. Julia Herrera Corominas. Uni-
versidad de Barcelona (1980).
- 3.5 Fowles, G.W.A.; Rice, D.A. y Wilkins, J.D.:
Inorg. Chim. Acta 7:4, 642-44 . (1973).
- 3.6 Starke, K.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (11). 77
(1959).
- 3.7 Meck, D.W., Darago, R.S.; Piper, T.S.; *J. Inorg.*
Chem. (1962), 1, 285.
- 3.8 Franz, G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 , 737, (1963).
- 3.9 Gálvez, J.; Tesis Doctoral. Universidad de Murcia
(1971).
- 3.10 Calpena Campmany, A.C. Tesina . Universidad de Bar-
celona (1982).
- 3.11 "Association of Official Agricultural Chemists".
Official Methods of Analysis, pág 138 (1965) .

4- ANALISIS DE LAS ESPECIES

Para establecer la estequiometría de los compuestos sintetizados, se han realizado las oportunas determinaciones cuantitativas, tanto de los elementos metálicos, como de carbono, nitrógeno, hidrógeno y cloro que contienen dichos complejos.

4.1- ANALISIS ELEMENTAL DE C, N e H

ANALISIS ELEMENTAL DE C, N e H

Tiene por objeto la determinación cuantitativa del C, H y N presentes en la muestra. Permite determinar la composición centesimal de los complejos, indicando el número de moléculas de ligando coordinadas con el metal, así como el de moléculas de agua presentes en los complejos.

El análisis se ha realizado en un microanalizador elemental CHN-S/O Carlo Erba 1106, perteneciente al Departamento de Química Biorgánica del C.S.I.C. de Barcelona.

Es un instrumento proyectado para determinar simultáneamente carbono, hidrógeno, nitrógeno o bien azufre u oxígeno en compuestos orgánicos.

Se procedió de la siguiente forma:

Se preparan seis muestras de cada producto, y se pesan entre 0.9 y 1.3 mg de cada una de ellas en una balanza Perkin Elmer, de sensibilidad 1 mcg en una cápsula de estaño, material fácilmente fusible muy ligero y que facilita la combustión. Se coloca en un portamuestras. Mediante el giro de éste, las cápsulas cerradas se introducen en un reactor en el que la elevada temperatura provoca la combustión instantánea y cuantitativa de la muestra. Se desprenden CO_2 , H_2O ; en estado de vapor y NO_2 (mezcla de óxidos de nitrógeno). Queda un residuo de óxidos metálicos.

Esta operación se realiza en un circuito cerrado por el que circula un gas portador, helio enriquecido temporalmente con oxígeno puro. (4.1.1)

La mezcla de los gases de combustión arrastrada por el helio llega al tubo de reducción ,en donde virutas de cobre a 650 °C eliminan el exceso de oxígeno y reducen los óxidos de nitrógeno. A continuación una columna de absorción retiene los gases que no son objeto del análisis. Los gases arrastrados por helio llegan a una columna cromatográfica a 80-100 °C, cuya fase estacionaria es el polímero Viniletilbenceno-Divinilbenceno. Los componentes de la mezcla se separan porque se desplazan a distintas velocidades. Eluyen en el orden siguiente: N_2 , CO_2 y H_2O . A la salida de la columna los gases pasan por un detector de conductividad térmica, que da una señal eléctrica proporcional a la cantidad de cada componente. Esta señal es enviada en paralelo a un registrador gráfico y de aquí a un integrador que proporciona los valores de las

de las áreas de los picos cromatográficos. (4.1.2)

El instrumento utilizado para la realización del análisis consta de:

- Tres hornos independientes con controladores electrónicos de la temperatura.
- Horno de la columna cromatográfica.
- Selector de temperatura.
- Detector de conductividad térmica.
- Sistema de control de presión de los gases auxiliares.
- Registrador potenciométrico electrónico.
- Sistema de visualización de los picos cromatográficos.

Otras especificaciones sobre el analizador se indican a continuación: (4.1.3)

ELEMENTOS	C H N	S	O
PRECISION (0.5-3.0 mg muestra)		0.3%	
REPRODUCTIBILIDAD (0.5-3.0 mg muestra)		0.2%	
TIEMPO DE ANALISIS	7 min.	5 min.	6 min.
TAMAÑO DE MUESTRA	0.1-3.0 mg	0.1-3.0 mg	0.1-3.0 mg

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados se cuantifican (4.1.4) por comparación de las áreas obtenidas por diversas sustancias estudiadas y las áreas que proporcionan las sustancias patrones, analizadas en las mismas condiciones; así por ejemplo en el caso del carbono:

$$\% C = \% C_p \cdot \frac{P_p}{P_m} \cdot \frac{V_m C - V_b C}{V_p C - V_b C}$$

Siendo:

- $\% C_p$ = % de C en el patrón
- P_p = peso del patrón
- P_m = peso de la muestra
- $V_m.C$ = área del C de la muestra
- $V_b.C$ = área del blanco para el C
- $V_p.C$ = área del carbono del patrón

Los resultados del análisis se expresan en las tablas siguientes:

$\left[\text{Cu} \left(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 \right)_2 \text{x} \left(\text{CH}_3\text{COO} \right)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O} \right]$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
2.01	35.43	5.10	8.34
1.98	35.21	5.03	8.21
1.74	35.37	5.24	8.54
1.86	35.05	5.42	8.01
2.05	34.92	5.61	7.85
1.89	35.16	5.38	8.61
	$\bar{x} = 35.1900$ $s = 0.1917$ $\text{sem} = 0.0783$	$\bar{x} = 5.2967$ $s = 0.2160$ $\text{sem} = 0.0882$	$\bar{x} = 8.2600$ $s = 0.2968$ $\text{sem} = 0.1212$

Tabla 4.1-1

$\left[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \right] \cdot \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
1.31	24.31	4.15	9.43
1.17	24.02	4.03	9.32
1.05	24.63	3.85	9.85
1.27	24.41	3.74	9.57
1.18	24.25	3.93	10.02
0.98	24.13	4.21	9.15
	$\bar{x} = 24.2917$ $s = 0.2147$ $\text{sem} = 0.0877$	$\bar{x} = 3.9850$ $s = 0.1795$ $\text{sem} = 0.0733$	$\bar{x} = 9.5567$ $s = 0.3281$ $\text{sem} = 0.1340$

Tabla 4.1-2

$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{ClO}_4) \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
1.41	24.53	4.27	9.12
1.52	24.45	4.34	9.87
1.36	24.87	4.02	9.54
1.25	24.32	4.10	9.99
1.48	24.10	4.16	9.35
1.30	24.76	4.35	9.71
	$\bar{x} = 24.5050$ $s = 0.2829$ $\text{sem} = 0.1155$	$\bar{x} = 4.2067$ $s = 0.1347$ $\text{sem} = 0.0550$	$\bar{x} = 9.5967$ $s = 0.3267$ $\text{sem} = 0.1334$

Tabla 4.1-3

$\left[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O} \right] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)			N
	PESADA (mg)	C	H	
2.84	24.84	4.05	10.12	
2.71	24.25	4.37	9.25	
2.34	24.37	4.26	9.52	
2.93	24.52	4.48	9.88	
2.10	24.66	3.74	9.36	
2.56	24.71	4.21	9.67	
	$\bar{x} = 24.5583$ $s = 0.2212$ $\text{sem} = 0.0903$	$\bar{x} = 4.1850$ $s = 0.2622$ $\text{sem} = 0.1070$	$\bar{x} = 9.6333$ $s = 0.3267$ $\text{sem} = 0.1334$	

Tabla 4.1-4

$\left[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_n \text{H}_2\text{O} \right] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
2.14	31.86	5.01	12.04
2.85	31.47	5.32	12.21
2.61	31.56	5.28	12.56
2.54	31.32	5.64	12.43
2.01	31.61	4.96	12.12
2.43	31.72	5.47	12.37
	$\bar{x} = 31.5900$ $s = 0.18889$ $\text{sem} = 0.0771$	$\bar{x} = 5.2800$ $s = 0.2618$ $\text{sem} = 0.1069$	$\bar{x} = 12.2800$ $s = 0.1983$ $\text{sem} = 0.0810$

Tabla 4.1-5

$\left[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O} \right] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
1.17	34.95	5.12	8.34
1.84	35.12	5.43	8.52
1.37	35.23	5.52	8.42
1.12	34.88	5.05	8.10
1.43	34.77	4.87	8.27
1.58	35.34	5.31	7.74
	$\bar{x} = 35.0483$ $s = 0.2185$ $\text{sem} = 0.0892$	$\bar{x} = 5.2167$ $s = 0.2464$ $\text{sem} = 0.1006$	$\bar{x} = 8.2317$ $s = 0.2796$ $\text{sem} = 0.1141$

Tabla 4.1-6

$\left[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O} \right] \text{Cl}_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
PESADA (mg)	C	H	N
1.19	20.84	3.50	8.24
1.42	21.26	3.73	7.73
1.24	21.34	3.42	8.12
1.03	21.02	3.59	8.54
1.84	21.17	3.24	8.32
1.36	20.72	3.62	8.42
	$\bar{x} = 21.0583$ $s = 0.2433$ $\text{sem} = 0.0993$	$\bar{x} = 3.5167$ $s = 0.1719$ $\text{sem} = 0.0702$	$\bar{x} = 8.2283$ $s = 0.2837$ $\text{sem} = 0.1158$

Tabla 4.1-7

$\left[\text{Cd} \left(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 \right)_n \text{H}_2\text{O} \right] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
1.19	20.84	3.50	8.24
1.42	21.26	3.73	7.73
1.24	21.34	3.42	8.12
1.03	21.02	3.59	8.54
1.84	20.72	3.24	8.32
1.36	21.17	3.62	8.42
	$\bar{x} = 21.0583$ $s = 0.2433$ $\text{sem} = 0.0993$	$\bar{x} = 3.5167$ $s = 0.1719$ $\text{sem} = 0.0702$	$\bar{x} = 8.2283$ $s = 0.2837$ $\text{sem} = 0.1158$

Tabla 4.1-8

$[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
2.30	30.42	4.47	7.70
2.42	30.61	4.32	7.17
2.15	30.52	4.84	7.24
2.93	30.86	4.73	7.53
2.74	30.94	4.91	7.32
1.99	30.67	4.50	7.03
	$\bar{x} = 30.6700$ $s = 0.1988$ $\text{sem} = 0.0812$	$\bar{x} = 4.6283$ $s = 0.2328$ $\text{sem} = 0.0951$	$\bar{x} = 7.3317$ $s = 0.2452$ $\text{sem} = 0.1001$

Tabla 4.1-9

$\left[\text{Mn} \left(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 \right)_n \text{H}_2\text{O} \right] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
3,25	29,74	5,71	11,54
3,42	30,04	5,93	11,22
3,68	29,89	5,84	11,42
3,76	29,94	5,62	11,99
3,10	29,83	5,99	11,89
2,97	29,67	5,59	11,97
	$\bar{x} = 29,8517$ $s = 0,1347$ $\text{sem} = 0,0550$	$\bar{x} = 5,7800$ $s = 0,1654$ $\text{sem} = 0,0675$	$\bar{x} = 11,6717$ $s = 0,3233$ $\text{sem} = 0,1320$

Tabla 4.1-10

$\left[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_n \text{H}_2\text{O} \right] (\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
3.41	23.41	4.71	9.18
3.12	23.10	4.83	8.76
3.54	23.12	4.92	9.59
3.87	23.58	4.54	9.87
3.16	23.84	4.42	9.32
3.73	23.63	4.67	8.90
	$\bar{x} = 23.4467$ $s = 0.2947$ $\text{sem} = 0.1203$	$\bar{x} = 4.6817$ $s = 0.1835$ $\text{sem} = 0.0749$	$\bar{x} = 9.2700$ $s = 0.4171$ $\text{sem} = 0.1703$

Tabla 4.1-11

$\left[\text{Mn} \left(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 \right)_n \text{H}_2\text{O} \right] \left(\text{CH}_3\text{COO} \right)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (I)	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
1.34	39.12	6.21	11.47
1.89	38.74	5.73	11.78
1.02	38.93	6.12	11.20
1.57	39.41	5.84	11.04
1.43	39.37	5.99	11.94
1.76	39.24	6.34	11.85
	$\bar{x} = 39.1350$ $s = 0.2608$ $\text{sem} = 0.1065$	$\bar{x} = 6.0383$ $s = 0.2297$ $\text{sem} = 0.0938$	$\bar{x} = 11.5467$ $s = 0.3698$ $\text{sem} = 0.1510$

Tabla 4.1-12

$\left[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O} \right] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ (II)	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
2.14	32.43	6.02	7.36
2.24	32.12	6.12	7.49
2.93	32.01	6.34	7.52
2.62	32.74	5.84	7.23
2.54	32.34	5.93	7.45
2.84	32.65	6.24	7.72
	$\bar{x} = 32.3817$ $s = 0.2867$ sem = 0.1171	$\bar{x} = 6.0817$ $s = 0.1889$ sem = 0.0771	$\bar{x} = 7.4617$ $s = 0.1644$ sem = 0.0671

Tabla 4.1-13

$\left[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \right] (\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
2.45	23.54	4.58	9.12
2.78	23.72	4.34	8.72
2.62	23.69	4.21	9.43
1.99	23.12	4.19	9.32
2.52	23.85	4.82	8.93
2.31	23.42	4.44	9.42
	$\bar{x} = 23.5567$ $s = 0.2608$ $\text{sem} = 0.1065$	$\bar{x} = 4.4300$ $s = 0.2403$ $\text{sem} = 0.0981$	$\bar{x} = 9.1567$ $s = 0.2878$ $\text{sem} = 0.1175$

Tabla 4.1-14

$\left[\text{Ni} \left(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \right)_n \text{H}_2\text{O} \right] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
3.26	31.78	5.10	12.13
3.31	32.05	5.55	12.85
3.12	31.93	5.43	12.54
3.27	32.12	5.32	12.63
3.34	31.87	5.27	11.95
3.15	32.24	5.62	12.79
	$\bar{x} = 31.9983$ $s = 0.1701$ $\text{sem} = 0.0694$	$\bar{x} = 5.3817$ $s = 0.1914$ $\text{sem} = 0.0781$	$\bar{x} = 12.4817$ $s = 0.3640$ $\text{sem} = 0.1486$

Tabla 4.1-15

$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
1.48	38.45	6.34	11.34
1.51	38.95	6.12	11.52
1.59	38.76	6.24	11.28
1.62	38.22	6.19	11.79
1.43	38.54	5.82	11.17
1.32	38.32	5.75	10.84
	$\bar{x} = 38.5400$ $s = 0.2740$ sem = 0.1119	$\bar{x} = 6.0767$ $s = 0.2380$ sem = 0.0972	$\bar{x} = 11.3233$ $s = 0.3212$ sem = 0.1311

Tabla. 4.1-16

$\left[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O} \right] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
PESADA (mg)	C	H	N
0.95	24.72	4.28	9.65
0.84	24.56	4.37	9.34
1.02	24.64	4.02	9.87
1.15	25.01	4.16	10.11
1.23	24.87	4.45	9.56
1.15	24.98	3.95	9.72
	$\bar{x} = 24.7967$ $s = 0.1849$ $\text{sem} = 0.0755$	$\bar{x} = 4.2050$ $s = 0.1971$ $\text{sem} = 0.0804$	$\bar{x} = 9.7083$ $s = 0.2641$ $\text{sem} = 0.1078$

Tabla 4.1-17

$\left[\text{Co} \left(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 \right)_n \text{H}_2\text{O} \right] \left(\text{CH}_3\text{COO} \right)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
2.24	41.51	5.63	12.25
2.15	42.01	5.41	12.14
2.34	41.67	5.32	12.03
2.27	41.34	5.51	12.34
2.38	41.78	5.84	12.58
2.17	41.43	5.95	12.43
	$\bar{x} = 41.6233$ $s = 0.2477$ $\text{sem} = 0.1011$	$\bar{x} = 5.6100$ $s = 0.2462$ $\text{sem} = 0.1005$	$\bar{x} = 12.2950$ $s = 0.1989$ $\text{sem} = 0.0812$

Tabla 4.1-18

$\left[C_6H_{10}N_2O_2 \cdot nH_2O \right] Cl_2 \cdot mH_2O$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
0.97	29.52	5.86	11.79
1.12	30.05	5.34	11.67
1.06	29.71	5.52	10.92
0.95	29.96	5.61	11.47
1.18	29.70	5.47	11.51
1.24	29.51	5.98	10.88
	$\bar{x} = 29.7417$ $s = 0.2228$ $sem = 0.0910$	$\bar{x} = 5.6300$ $s = 0.2440$ $sem = 0.0996$	$\bar{x} = 11.3733$ $s = 0.3843$ $sem = 0.1569$

Tabla 4.1-19

$\left[\text{Mg} (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_n \cdot n\text{H}_2\text{O} \right] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
1.17	41.83	6.53	12.12
1.83	41.65	6.12	12.34
1.42	41.12	6.27	12.03
1.36	41.78	6.42	11.97
1.51	41.54	6.73	12.16
1.02	41.92	6.84	11.78
	$\bar{x} = 41.6400$ $s = 0.2880$ $\text{sem} = 0.1176$	$\bar{x} = 6.4850$ $s = 0.2727$ $\text{sem} = 0.1113$	$\bar{x} = 12.0667$ $s = 0.1893$ $\text{sem} = 0.0773$

Tabla 4.1-20

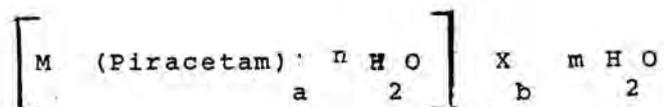
$\left[\text{Mg} \left(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2 \right)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \right] \cdot \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%)		
	C	H	N
PESADA (mg)			
2.03	34.68	5.74	13.26
2.15	34.32	5.83	13.34
2.34	34.51	5.52	13.19
2.93	34.73	5.63	13.78
2.64	34.26	5.37	13.93
2.28	34.97	5.97	13.85
	$\bar{x} = 34.5783$ $s = 0.2681$ $\text{sem} = 0.1095$	$\bar{x} = 5.6767$ $s = 0.2165$ $\text{sem} = 0.0884$	$\bar{x} = 13.5583$ $s = 0.3301$ $\text{sem} = 0.1347$

Tabla 4.1-21

$\left[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O} \right] \text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	VALORES EXPERIMENTALES (%) (Calculados por interpolación)		
PESADA (mg)	C	H	N
1.34	42.34	6.74	12.35
0.82	42.66	6.93	12.75
0.98	42.54	6.84	12.68
1.23	42.12	6.53	12.43
1.46	42.84	6.32	12.93
1.57	42.73	6.85	12.12
	$\bar{x} = 42.5383$ $s = 0.2672$ $\text{sem} = 0.1091$	$\bar{x} = 6.7017$ $s = 0.2323$ $\text{sem} = 0.0948$	$\bar{x} = 12.5433$ $s = 0.2968$ $\text{sem} = 0.1212$

Tabla 4.1-22

El análisis elemental permite proponer que la molécula de metal coordina con la de Piracetam ($C_6H_{10}N_2O_2$), según la fórmula general:



M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg, y Li

a = 1, 2, 3

b = 1, 2

X = Cl, ClO_4 , $\text{CH}_3\text{-COO}$

n = 0, 1, 2, 3, 4, 5

m = 0, 1, 2, 3, 4, 5..

BIBLIOGRAFIA

- 4.1.1 Iranzo, V.; Mtz. Sarrión, M.L.; Oliva, J.I.; Herrera, J. Circ. Farm. 256, 407 (1977).
- 4.1.2 Pella, E.; Colombo, B. Mikrochim Acta 697 (1973).
- 4.1.3 Analizzatore Automatico di CHN-S/O. "Elemental Analyzer mod.1106" Carlo Erba Strumentazioni S.P.A. Rodano (Milano) Servizio Técnico.
- 4.1.4 Iranzo, V. i col. "Cronache di chimica" 56, 20 (1978).

4.2 DETERMINACION DE CLORO

DETERMINACION DE CLORO

Se realiza en dos fases:

La primera consiste en la liberación del cloro de la muestra.

La segunda en la valoración del mismo.

La liberación del cloro de la muestra se ha llevado a cabo siguiendo el método de Schöniger (4.2.1), (4.2.2).

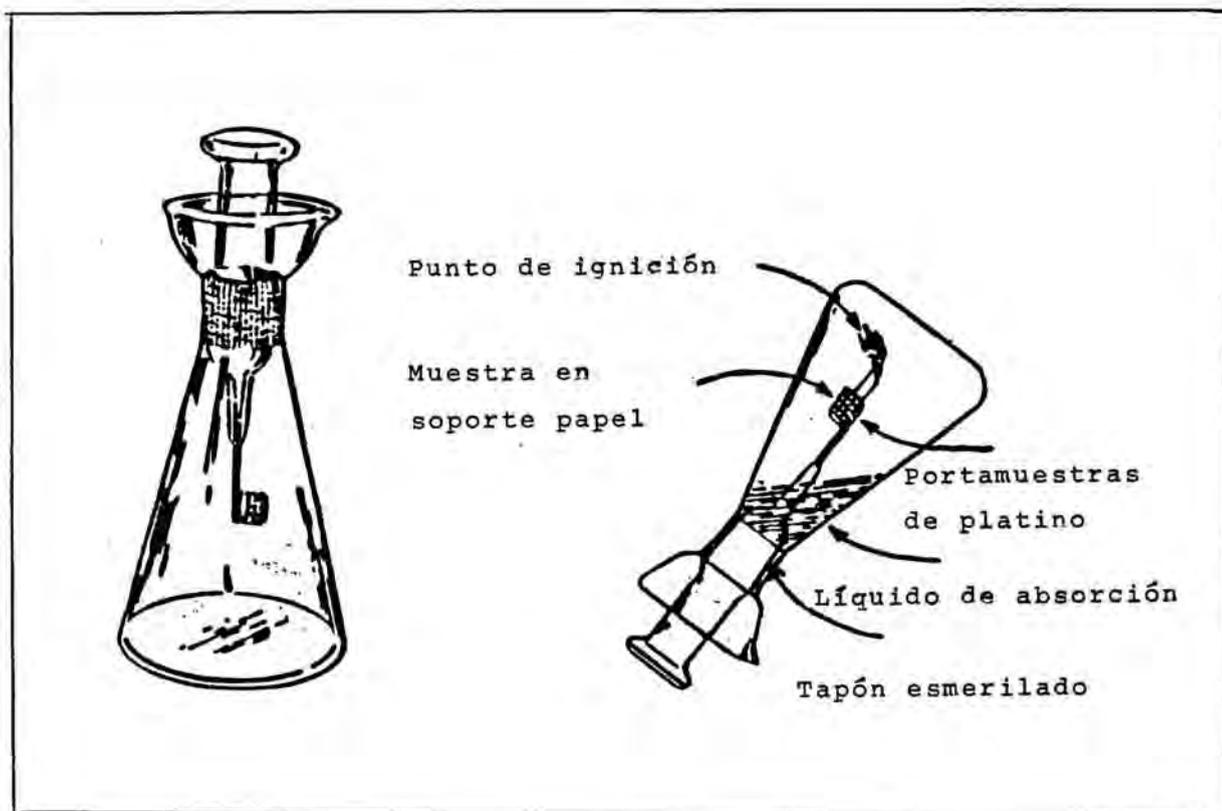
Dicha técnica se describe a continuación:

Se pesa la cantidad de complejo a analizar, con una precisión de ± 1 mcg, por duplicado, en un papel Whatman n° 40. Se coloca éste en una malla de Pt. que se fija en el soporte soldado al tapón del matraz de combustión (matraz Schöniger) figura 4.2.1

Previamente se coloca un volumen de 20 ml de la solución absorbente (NaOH 0.5N), a continuación se pasa a través de ella una corriente viva de oxígeno durante 30 seg. Se enciende la cola del paquete que contiene la muestra;

se coloca el tapón en el matraz y se invierte éste. Posteriormente se somete a agitación mecánica durante 30 minutos.

La combustión producida en el paquete, libera el cloro contenido en la muestra en forma de Cl_2 gas; la agitación posterior asegura la total absorción del cloro por la solución absorbente en forma de cloruros.



Matraz de Schöniger

Figura

4.2-1

La solución se transvasa a un vaso de precipitados de 100 ml y se determinan cuantitativamente los cloruros. La valoración se realiza siguiendo un método potenciométrico.

Se ha utilizado un potenciómetro Metrohm, titroprocesador 636 que utiliza un electrodo combinado de Ag.

La valoración se realiza frente a AgNO_3 0.02 N, según la ecuación:



Es un proceso totalmente automático. El aparato permite programar la temperatura así como la adición de un volumen inicial.

Se usa un patrón de concentración conocida, el Ácido p-clorobenzoico.

El aparato nos da la concentración de cloro en la muestra de partida en función del volumen de AgNO_3 consumidos.

El titroprocesador 636 Metrohm posee:

-Sensibilidad: 10^{-3} ml.

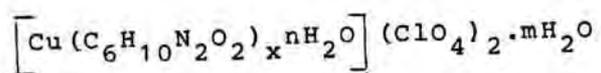
-Mínimo detectable: $\pm 0.1\%$. Para el cloro, trazas.

-Error admisible: $\pm 0.3\%$.

Es importante recordar que la muestra nunca debe contener Hg, pues forma una amalgama con la plata.

Los resultados de los porcentajes de cloro, obtenidos de 6 determinaciones para cada complejo sintetizado, así como las pesadas de partida, se detallan en las tablas siguientes:

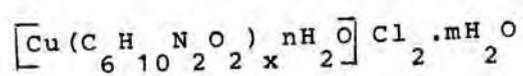
Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



PESADA (mg)	CLORO (%)
4.12	12.1
4.39	12.3
5.62	12.4
3.45	12.0
2.87	11.9
4.58	12.1
	$\bar{x} = 12.1333$ $s = 0.1862$ $\text{sem} = 0.0760$

Tabla 4.2-1

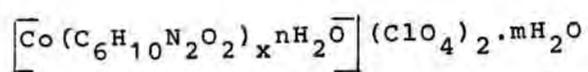
Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



PESADA (mg)	CLORO (%)
6.39	24.2
6.80	24.3
6.22	24.1
6.97	24.4
7.12	23.8
6.19	24.1
	$\bar{x} = 24.1500$ $s = 0.2074$ $\text{sem} = 0.0847$

Tabla 4.2-2

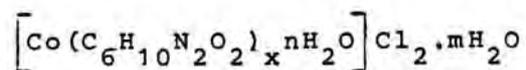
Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



PESADA (mg)	CLORO (%)
7.58	12.3
8.43	12.5
6.26	12.1
10.74	12.8
9.18	12.4
7.12	12.2
	$\bar{x} = 12.3833$ $s = 0.2483$ $\text{sem} = 0.1014$

Tabla 4.2-3

Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



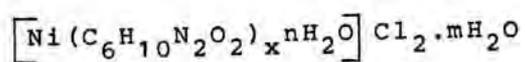
PESADA (mg)	CLORO (%)
18.15	14.6
10.58	14.8
14.34	14.2
12.06	14.1
16.47	14.7
12.94	14.4
	$\bar{x} = 14.4667$ $s = 0.2805$ $\text{sem} = 0.1145$

Tabla 4.2-4

Resultado del análisis de cloro (Schöniger) que corresponde al complejo	
$\left[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \right] (\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	
PESADA (mg)	COLORO (%)
32.32	11.6
30.24	11.5
31.15	11.6
34.46	11.8
31.17	11.7
23.90	11.2
	$\bar{x} = 11.5700$ $s = 0.2066$ $\text{sem} = 0.0843$

Tabla 4.2-5

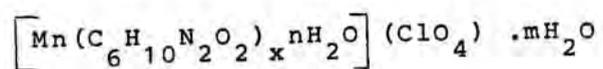
Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



PESADA (mg)	CLORO (%)
12.94	15.8
15.02	15.9
13.12	15.7
12.58	15.6
13.54	15.8
12.43	15.5
	$\bar{x} = 15.7167$ $s = 0.1472$ $\text{sem} = 0.0601$

Tabla 4.2-6

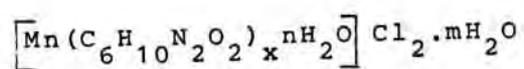
Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



PESADA (mg)	COLORO (%)
15.02	11.51
10.26	11.37
12.13	11.29
13.78	11.62
11.14	11.84
14.12	11.43
	$\bar{x} = 11.5100$ $s = 0.1977$ $\text{sem} = 0.0807$

Tabla 4.2-7

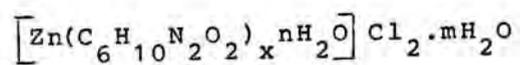
Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



PESADA (mg)	CLORO (%)
21.15	14.36
25.02	14.96
23.16	14.78
23.38	14.51
24.97	14.89
22.40	14.45
	$\bar{x} = 14.6583$ $s = 0.2506$ $\text{sem} = 0.1023$

Tabla 4.2-8

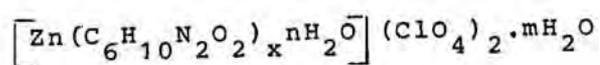
Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



PESADA (mg)	CLORO (%)
8.45	15.46
9.12	15.32
9.27	15.51
8.12	15.29
7.02	15.45
8.89	15.98
	$\bar{x} = 15.5017$ $s = 0.2494$ $\text{sem} = 0.1018$

Tabla 4.2-9

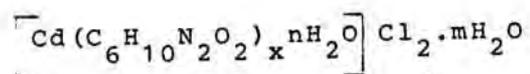
Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



PESADA (mg)	CLORO (%)
8.41	12.3
9.35	12.4
7.51	12.1
6.63	12.0
7.42	12.2
6.97	11.9
	$\bar{x} = 12.1500$ $s = 0.1871$ $\text{sem} = 0.0764$

Tabla 4.2-10

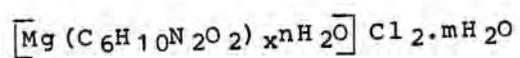
Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



PESADA (mg)	CLORO (%)
15.97	20.7
10.32	20.4
16.15	20.5
18.74	20.8
15.34	20.6
14.32	20.5
	$\bar{x} = 20.5833$ $s = 0.1472$ $\text{sem} = 0.0601$

Tabla 4.2-11

Resultado del análisis de cloro (Schöniger)
que corresponde al complejo



PESADA (mg)	CLORO (%)
21.34	17.15
23.84	16.98
20.12	17.32
24.97	16.83
21.36	17.24
22.35	17.08
	$\bar{x} = 17.1000$ $s = 0.1779$ $\text{sem} = 0.0726$

Tabla 4.2-12

BIBLIOGRAFIA

- 4.2.1 Buscarons Ubeda, E. " Análisis Inorgánico cualitativo sistemático" Ed. Grijalbo, S.A. Pág. 55 (1964).
- 4.2.2 Glenn, H. y colaboradores. " Química cuantitativa " Ed. Reverté S.A. Pág. 580-582 (1967).

4.3- ANALISIS DE LOS CATIONES

los primeros análisis realizados a los complejos sintetizados han estado encaminados a la determinación cuantitativa de los metales presentes en los mismos.

Con esta finalidad se han utilizado dos técnicas:

- 1 -Determinaciones volumétricas. Edtametría.
- 2 -Determinaciones espectroscópicas. Espectroscopía de absorción atómica.

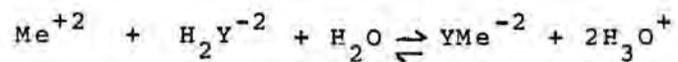
4.3.1- VALORACION COMPLEXOMETRICA O EDTAMETRIA

VALORACION COMPLEXOMETRICA O EDTAMETRIA

INTRODUCCION

Las valoraciones complexométricas se basan en el hecho de que al añadir a una solución valorada de la sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) ésta forma un complejo con el ión metálico libre.

Esta reacción de complejación, se puede formular:



Como se desprende del equilibrio anterior, por cada ión metálico complejado, se liberan $2H^+$ que acidifican el medio. Este hecho obliga a una regulación estricta y constante del pH del medio (4.3.1), (4.3.2), (4.3.3) .

El punto final de la valoración se alcanza cuando el metal, está en forma de complejo. Este puede ser detectado a través de diversos procedimientos: fotométricos, potenciométricos y visuales. En este último caso, se usan indicadores coloreados, que forman complejos coloreados con los iones metálicos.

Estos complejos constituidos por el metal y el indicador son de un color diferente al del indicador libre.

La elección del indicador debe ser tal que la tendencia del metal a complejar con él sea más débil que a hacerlo con el EDTA.

Una valoración se realiza de la forma siguiente:
-Se ajusta el pH adecuado la disolución de ión metálico a valorar, se añade el indicador y se adiciona gota a gota la solución valorada del EDTA contenida en una bureta graduada. La disolución de edta-to disódico usada para valorar, posee concentración 0.01M, y se determinó su factor frente a patrón de cobre. (Esta disolución patrón se preparó disolviendo cobre metálico purísimo, pesado con exactitud, con ácido nítrico y aforado, con precisión, a mil mililitros).

El EDTA al ponerse en contacto con la muestra, va formando complejos con el metal libre de la disolución; cuando éste se agota, captura el metal coordinado con el indicador. Este queda en estado libre,

provocando un cambio de color en la disolución que evidencia el punto final de la valoración

Es importante tener presente que el EDTA y en general los agentes quelatantes, tienen poca selectividad, puesto que reaccionan con todos los iones metálicos polivalentes. Esto puede ser un inconveniente para analizar un determinado catión en presencia de otro.

El error mínimo experimental estimado para la valoración complexiométrica es de 1%.

En la determinación cuantitativa de los elementos metálicos, la presencia del ligando y de sus derivados, en la muestra, impiden como es lógico, la aplicación directa de los métodos edtamétricos de valoración.

Para evitar la interferencia del ligando, se ha procedido a su destrucción por vía húmeda (4.3.4). La mezcla oxidante utilizada ha sido la nítrico-perclórica. Este método de mineralización, o sea destrucción completa de la materia orgánica, se basa en la acción del ácido nítrico concentrado y del ácido perclórico del 60%, en caliente, efectuando dicho proceso en campana extractora, ya que se desprenden muchos vapores nitrosos.

En una primera etapa, a la sustancia pesada en un vaso Pyrex de 50 ml, se le añaden 10 ml de ácido nítrico, se tapa el recipiente con un vidrio de reloj y se coloca sobre el mechero, calentándolo hasta e-

bullición suave.

Una vez disuelta la substancia se apaga el mechero, se deja enfriar y se añaden 5 ml de ácido perclórico, a partir de aquí, el ataque se puede efectuar al baño maría o directamente al fuego, hasta que los vapores desprendidos ya no sean pardos, y se aprecie la eliminación de vapores nitrosos de la disolución.

Una vez mineralizada la muestra, procedemos a trasvasar la solución a un matraz aforado, de volumen adecuado, con la ayuda de un embudo y una varilla de vidrio.

En todos los ensayos se han efectuado seis determinaciones.

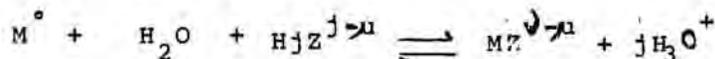
a) ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE COBALTO

Para realizar la edtametría de cobalto de los distintos productos obtenidos, se pesaron muestras del orden de 0.3000g, y una vez mineralizadas las aforamos a cien mililitros.

El método seguido se realiza en medio básico, para ello se utiliza amoniaco aproximadamente 1M y se realizan previamente las diluciones necesarias para obtener una muestra que contenga menos de 25 mg de Co/100 ml.

Se adiciona el indicador (Murexida) que origina color amarillo-anaranjado (por la formación del complejo CoH_4F^+). Se añade NH_4OH hasta que la solución toma color amarillo (originado por el complejo CoH_2F^-). Y se valora con solución standard de EDTA 0.01 M hasta que el amarillo vira a violeta. Se añaden unas gotas de NH_4OH y reaparece el amarillo. Se continúa la valoración hasta color violeta permanente .

La reaparición del color amarillo-anaranjado se debe a la liberación de hidrogeniones durante la formación del complejo. Según la reacción:



debido a que el tamponamiento es débil.

La disminución de pH por los hidrogeniones libres puede llegar a originar de nuevo el complejo CoH_4F^+ de color naranja. La adición de una gota de NH_4OH provoca la reaparición del color amarillo. Por otra parte el complejo murexida-Co se puede descomponer por la adición de NH_4OH en exceso.

Los cálculos se realizan como sigue:

$$V \cdot F \cdot 0.01 \cdot 5893 \cdot \frac{100}{P} \cdot F = \% \text{ Co}$$

Donde:

V = Volumen en ml gastados en la valoración.

f = Factor del EDTA (0.9448).

P = Peso muestra en mg.

F = Factor dilución.

Los pesos tomados de muestra; los volúmenes consumidos de EDTA en las valoraciones, y los resultados obtenidos hallados, para el contenido de catión en los distintos compuestos sintetizados son:

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (mg)	% Co
Perclorato		3.06	10.28
		3.12	10.49
		3.00	10.02
	331.1	2.94	9.90
		3.02	10.15
		2.74	9.89
			$\bar{x} = 10.12$ $s = 0.2344$ $sem = 0.0956$

Tabla 4.3.1-1

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Co
Acetato	296.2	3.28	12.32
		3.42	12.87
		3.36	12.64
		3.32	12.48
		3.46	12.99
		3.48	13.07
			$\bar{x} = 12.67$ $s = 0.2710$ $sem = 0.1106$

Tabla 4.3.1-2

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Co
Cloruro	349,1	3,82	12,20
		3,8	12,31
		3,78	12,06
		3,74	11,94
		3,88	12,38
		3,82	12,18
			$\bar{x} = 12,17$ $s = 0,1608$ $sem = 0,0656$

Tabla 4.3.1-3

b) ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE NIQUEL

Para realizar la determinación cuantitativa de níquel, se procedió a pesar seis muestras, del orden de 0.1000 g, que una vez mineralizadas y enfriadas, las aforamos a 250 ml y realizamos la edimetría con fracciones alícuotas para obtener una muestra que contenga menos de 15 mg de Ni/100 ml. Se añade el indicador y se adiciona gota a gota amoníaco concentrado hasta coloración naranja, originando el complejo NiH_2F^- .

Teniendo en cuenta que el intervalo de pH en que el viraje de la murexida se realiza más satisfactoriamente es entre 7 y 12; Figura (α) y que no es posible alcalinizar fuertemente al comienzo de la valoración pues precipita el hidróxido de níquel, nos vemos obligados a operar de la siguiente forma:

Se comienza la valoración con la solución standard de EDTA y en las proximidades del punto final se adicionan 10 ml de NH_3 concentrado. Se continúa la valoración. El final de ésta se pone de manifiesto por el cambio de color de la solución de amarillo a azul-violeta.

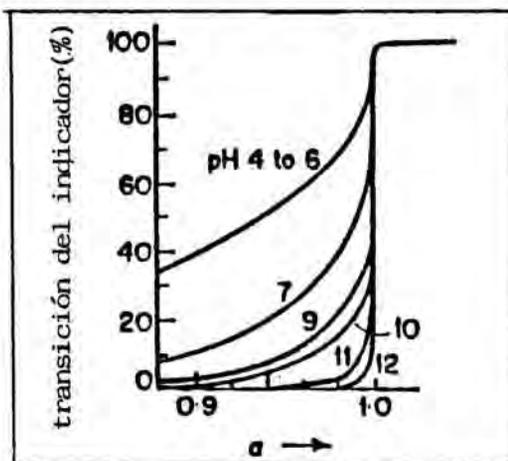


Figura α: Viraje de la murexida en la valoración del Ni a diferentes valores de pH.

Los cálculos se realizan de la manera siguiente:

$$V \cdot f \cdot 0.01 \cdot 58.71 \cdot \frac{100}{P} \cdot F = \%Ni$$

Donde:

V = Volumen en ml gastados en la valoración.

f = Factor del EDTA (0.9448).

P = Peso de la muestra en miligramos.

F = Factor dilución.

En las siguientes tablas se indican los pesos de los complejos Piracetam-Ni tomados; los volúmenes de Edta consumidos en las valoraciones y los resultados obtenidos para los productos aislados.

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Ni
Perclorato	165.9	2.79	9.33
		2.82	9.43
		2.94	9.83
		2.74	9.17
		2.92	9.76
		2.88	9.62
			$\bar{x} = 9.52$ $s = 0.2570$ $sem = 0.1049$

Tabla 4.3.1-4

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Ni
Cloruro	151.6	3.64	13.31
		3.58	13.11
		3.54	12.96
		3.48	12.75
		3.52	12.89
		3.62	13.24
			$\bar{x} = 13.02$ $s = 0.2152$ $sem = 0.08785$

Tabla 4.3.1-5

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Ni
Acetato		2.54	11.87
		2.58	12.07
	118.8	2.52	11.76
		2.56	11.97
		2.60	12.14
		2.50	11.69
			$\bar{x} = 11.92$ $s = 0.1757$ $sem = 0.0717$

Tabla 4.3.1-6

c) ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE CINCO

La determinación cuantitativa del contenido de cinc en las especies obtenidas, se realizó primeramente por valoración edtamétrica. Para ello se efectuó -6- pesadas de las muestras, del orden de 0.2000 g, se mineralizó, y una vez frío, se aforó a 250 ml. La valoración se realizó a pH = 10, con indicador Erio T neutralizando las fracciones alícuotas (menos de 25 mg de Zn/100 ml), con NaOH 1M. El punto final de la valoración se alcanza cuando la disolución pasa de color rojo a azul.

De la figura β se desprende que la valoración del Zn debe realizarse entre pH = 7 y 10 para obtener virajes bien definidos.

Por debajo de pH = 7 el Erio T no combinado con el metal aparece en la forma roja H_2F^- . Por encima de pH = 10, el viraje se hace impreciso y se presenta retardado debido a que la estabilidad del complejo Zn- Erio T es mucho mayor que la del complejo Zn-EDTA.

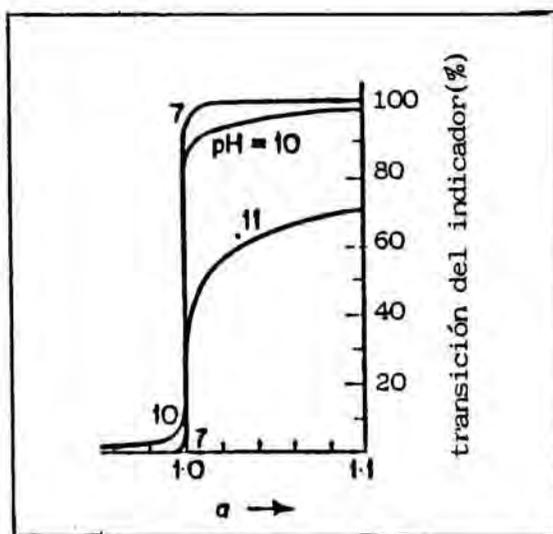


Figura β : Viraje del Erio T en la valoración del Zn a diferentes valores de pH .

Las soluciones no deben estar demasiado frías (30-40 °C).

Los cálculos se realizan de la manera siguiente:

$$V \cdot f \cdot 0.01 \cdot 65,38 \cdot \frac{100}{P} \cdot F = \%Zn$$

Donde:

V = Volumen en ml de EDTA.

f = Factor del EDTA (0.9448).

P = Peso muestra en miligramos.

F = Factor dilución.

Las tablas que se presentan a continuación recogen los pesos de los complejos Piracetam-Zn; los volúmenes de EDTA consumidos en cada valoración, así como los resultados obtenidos.

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Zn
Perclorato		4.50	11.46
		4.36	11.09
		4.30	10.95
	242.6	4.46	11.32
		4.38	11.16
		4.40	11.21
			$\bar{x} = 11.20$ $s = 0.1779$ $sem = 0.0726$

Tabla 4.3.1-7

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Zn
Cloruro	137.0	3.46	15.58
		3.40	15.31
		3.54	15.94
		3.48	15.68
		3.42	15.43
		3.52	15.87
			$\bar{x} = 15.63$ $s = 0.2453$ $sem = 0.1001$

Tabla 4.3.1-8

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Zn
Acetato		4.26	19.24
		4.18	18.87
		4.20	18.93
		4.24	19.15
		4.22	19.02
		4.28	19.31
		136.9	
			$\bar{X} = 19.09$ $s = 0.1751$ $sem = 0.0714$

Tabla 4.3.1-9

d) ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE COBRE

El análisis cuantitativo de cobre en las tres especies aisladas, lo hemos realizado, primeramente, por valoración edtamétrica, pesando (seis veces) , muestras del orden de 0.3000 g y una vez efectuada la mineralización enrasamos a 100 ml. Se realizan las diluciones necesarias para obtener una muestra que contenga menos de 20 mg Cu / 100 ml.

La valoración se efectúa usando como indicador solución alcoholica al 1% de PAN, tampón acético-acetato de pH=5 y llevando a ebullición la disolución de color rojo violeta. En el punto final el indicador vira a amarillo canario.

Los cálculos se realizan de la forma siguiente:

$$V \cdot f \cdot 0.01 \cdot 63.54 \cdot \frac{100}{P} \cdot F = \% \text{ Cu}$$

Siendo:

V = Volumen en ml gastados de EDTA.

f = Factor del EDTA (0.9448) .

P = Peso muestra en miligramos.

F = Factor dilución.

Las siguientes tablas recogen los valores de pesos iniciales; los volúmenes consumidos de EDTA en la valoración y el % de metal obtenido.

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Cu
Perclorato	256.7	2.32	10.84
		2.34	10.93
		2.30	10.76
		2.28	10.68
		2.36	11.05
		2.40	11.24
			$\bar{x} = 10.92$ $s = 0.2044$ $sem = 0.0834$

Tabla 4.3.1-10

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Cu
Acetato	183.3	2.81	18.42
		2.82	18.50
		2.84	18.62
		2.80	18.31
		2.86	18.72
		2.88	18.87
			$\bar{x} = 18.57$ $s = 0.2049$ $sem = 0.0836$

Tabla 4.3.1-11

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Cu
Cloruro	207,6	3,66	21,15
		3,74	21,64
		3,78	21,84
		3,70	21,42
		3,68	21,31
		3,80	21,97
			$\bar{x} = 21,56$ $s = 0,3172$ $sem = 0,1295$

Tabla 4.3.1-12

e) ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE MANGANESO

Para realizar la edtametría del catión manganeso se pesaron 6 muestras de, aproximadamente 0.1000 g y una vez mineralizadas se aforó con precisión a 250 ml.

Se tomaron fracciones alícuotas para obtener una muestra que contenga menos de 15 mg Mn / 100 ml y se procedió a la valoración del manganeso. Estas muestras que son ácidas (acidez procedente de su mineralización), las tratamos con diez mililitros de disolución al 20 %, de clorhidrato de trietanol-amina y una punta de espátula de ácido ascórbico; después, neutralizamos con solución de hidróxido de sodio y ajustamos el pH a diez, con pocos mililitros de tampón.

Finalmente se añade el indicador, Erio T, el viraje es de color rojo a color azul.

Para realizar los cálculos se utiliza la fórmula:

$$V \cdot f \cdot 0.01 \cdot 54.93 \cdot \frac{100}{P} \cdot F = \% \text{ Mn}$$

Siendo:

V = Volumen en ml gastados en la valoración

f = Factor del EDTA (0.9448).

P = Peso de la muestra en miligramos.

F = Factor dilución

Los pesos tomados de muestra, los volúmenes de EDTA consumidos en las valoraciones y los resultados obtenidos en cada caso se muestran en las siguientes tablas.

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Mn
Perclorato	173,9	2,98	8,89
		3,08	9,20
		3,12	9,30
		3,06	9,14
		3,04	9,07
		2,99	8,93
			$\bar{x} = 9,09$ $s = 0,1579$ $sem = 0,0644$

Tabla 4.3.1-13

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Mn
Acetato (I)		3.08	11.02
		3.18	11.38
	145.2	3.20	11.45
		3.10	11.09
		3.14	11.24
		3.12	11.14
			$\bar{x} = 11.22$ $s = 0.1686$ $sem = 0.0688$

Tabla 4.3.1-14

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Mn
Acetato (II)	144.6	4.12	14.78
		3.94	14.13
		4.18	14.98
		4.14	14.87
		4.20	15.07
		4.22	15.14
			$\bar{x} = 14.83$ $s = 0.3600$ $sem = 0.1469$

Tabla 4.3.1-15

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Mn
Cloruro		3.46	11.10
		3.52	11.29
	161.7	3.64	11.67
		3.60	11.54
		3.56	11.42
		3.44	11.03
			$\bar{x} = 11.34$ $s = 0.2496$ $s_{em} = 0.1018$

Tabla 4.3.1-16

f) ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE CADMIO

La determinación complexométrica de cadmio, se realiza con el mismo método que para el cinc. Las pesadas efectuadas fueron del orden de 0.2000 g. Se destruyó la materia orgánica por mineralización, y las muestras, ya disueltas, se aforaron a 250 ml, operación realizada en cada uno de los complejos obtenidos.

El catión $\text{Cd}(+2)$ reacciona con el EDTA en un intervalo amplio de concentración. La disolución se tampona con objeto de que, por un lado la reacción de complejación entre el Negro de Eriocromo T y catión $\text{Cd}(+2)$, no dé lugar a complejos rojos extraños, como sucede a pH inferior a 7, y por otro, que el cambio de color sea brusco y no progresivo, como sucede a pH superior a 10. A continuación se calienta a 40°C para que la diferencia de estabildades de los complejos EDTA- $\text{Cd}(+2)$ y NeT- $\text{Cd}(+2)$ sea máxima y con ello sensible al primer exceso de EDTA.

El procedimiento consiste en hacer diluciones con el fin de que la muestra tenga un contenido en Cd menor a 50 mg./100 ml.. Se le añade 4 ml de solución tampón pH=10, y se calienta a 40°C , después de añadir 0.1 ml de Negro de Eriocromo T solución 1% la solución toma color rojo vino. Aún caliente se titula con EDTA Na_2 0.01 N hasta color azul puro.

Los cálculos se realizan de la forma siguiente:

$$V \cdot f \cdot 0.01 \cdot 112.41 \cdot \frac{100}{P} \cdot F = \% \text{ Cd}$$

Donde;

V = Volumen en ml gastados en la valoración

f = Factor del EDTA (0.9448)

P = Peso de la muestra en mg

F = Factor de dilución

Los resultados obtenidos, en las diferentes determinaciones cuantitativas realizadas, quedan reflejados en las tablas siguientes;

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Cd
Cloruro		2,96	32,39
		2,98	32,58
		3,00	32,80
		3,02	32,91
		3,04	33,20
		2,96	32,39
		194,6	

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Cd
Acetato		3.88	28.93
		3.86	28.80
		3.82	28.52
	284.8	3.84	28.62
		3.82	28.52
		3.90	29.05
			$\bar{x} = 28.74$ $s = 0.2222$ $sem = 0.0907$

Tabla 4.3.1-18

g) ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE MAGNESIO

Para proceder a la identificación analítica, se mineralizan las muestras pesadas en balanza de precisión, cuyos pesos son del orden de 0.2000 g . El líquido procedente de la mineralización, una vez frío se lleva a 250 ml en matraz aforado y se toman partes alícuotas, de 5 ml, de las que se valora edtamétricamente el magnesio.

La estabilidad de los complejos EDTA-Mg (+2) y NeT-Mg (+2) es la mínima necesaria para que la titulación del catión Mg(+2) con EDTA Na₂ sea posible. Dado que la velocidad de reacción de quelación disminuye con el descenso de la concentración de catión Mg (+2) el cambio de color no es brusco y por ello el EDTA Na₂ 0.01 N se debe añadir lentamente al llegar al punto final, hasta que el último tinte rojizo haya desaparecido y quede el color azul puro.

La disolución se tampona a pH = 10 con solución de amoníaco/ cloruro amónico con objeto de que la reacción de desquelación del complejo NeT-Mg (+2) sea sensible al primer exceso de EDTA Na₂. A continuación se calienta a 50 C para aumentar la velocidad de reacción de quelación.

Debemos hacer notar que en las diluciones previas se tuvo en cuenta que la concentración del catión Mg(+2) para efectuar la valoración no debe ser superior a 0.01.

Los cálculos se realizan de la forma siguiente:

$$V \cdot f \cdot 24.30 \cdot \frac{100}{P} \cdot F = \% \text{ Mg}$$

Siendo:

V = Volumen en ml gastados de EDTA

f = Factor del EDTA (0.9448)

P = Peso muestra en miligramos

F = Factor dilución

A continuación tabulamos los resultados obtenidos,

ESPECIE (anión)	PESADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Mg
Acetato	183.7	4.24	5.30
		4.38	5.47
		4.16	5.20
		4.02	5.03
		4.26	5.32
		4.10	5.13
			$\bar{x} = 5.24$ $s = 0.1553$ $sem = 0.0634$

Tabla 4.3.1-19

ESPECIE (anión)	PEÑADA (mg)	VOLUMEN (ml)	% Mg
Cloruro		3.96	6.01
		3.72	5.64
	151.5	3.76	5.71
		3.90	5.92
		3.64	5.52
		3.86	5.85
			$\bar{x} = 5.77$ $s = 0.1840$ $sem = 0.0751$

Tabla 4.3.1-20

BIBLIOGRAFIA

- 4.3.1 Schwarzenbach, G. " Las complexonas en el Análisis Químico" Ed. Atlas Madrid (1959).
- 4.3.2 Schwarzenbach, G.; Flaschka, H. "Complexometric Titrations" Methuen London (1969).
- 4.3.3 Rigbon, A. "Complexations In Analytical Chemistry" Interscience (1963).
- 4.3.4 Buscarons, F. "Análisis Inorgánico Cualitativo Sistemático" Ed. Grijalbo (1964).

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA

4.3.2.1- INTRODUCCION

Es un método analítico basado en la medida de la radiación absorbida por los átomos en su estado fundamental.

En la espectroscopía de absorción atómica (4.3.2.1) se rompen los enlaces químicos del elemento a determinar en la muestra y se sitúa en su estado fundamental, en el que no está excitado ni ionizado.

La energía atómica, a diferencia de la energía molecular, es la suma

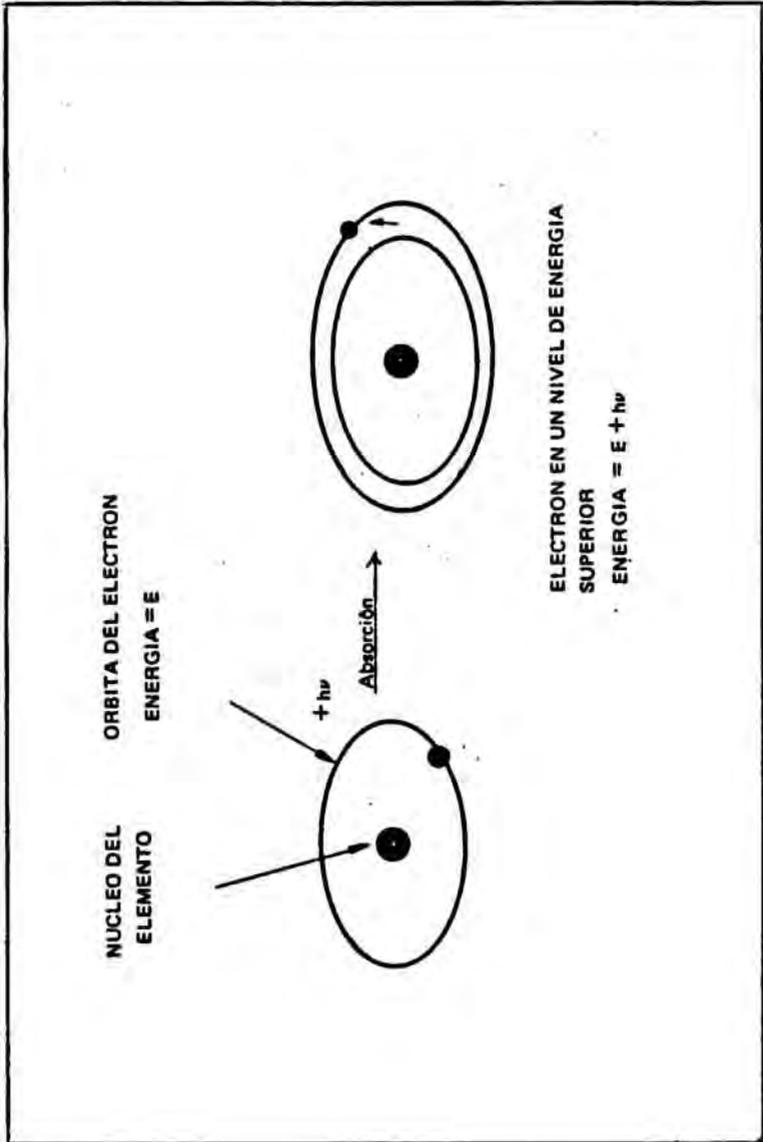
$$E = E_{\text{traslacional}} + E_{\text{electrónica}}$$

La energía traslacional no está cuantizada y es mucho menor que la electrónica . Como no interviene ni la energía de vibración ni de rotación en el proceso de absorción, en los espectros aparecen un número reducido de líneas de absorción muy estrechas que son el resultado de transiciones electrónicas desde el estado fundamental a niveles superiores. (4.3.2.2)

Para convertir los átomos combinados de la muestra en átomos libres, el aparato lleva un atomizador. El más común es la llama.

La muestra ha de ser líquida. Se nebuliza rápidamente en forma de gotitas pequeñas que son las que se introducen en la llama. Allí, se evaporan, dejando un residuo sólido que se descompone. Obtenemos así átomos libres de sus enlaces químicos, que son los que absorben la radiación

Una vez los átomos han sido liberados se hace pasar a través de ellos un haz de radiación de la misma frecuencia que la emitida por los átomos excitados. Los átomos en estado fundamental son capaces de captar un fotón de energía radiante, pasando un electrón de su orbital externo a un nivel energético superior. Figura 4.3.2.1



Absorción de energía por átomo

Figura 4.3.2-1

La cantidad de energía absorbida viene dada por la expresión siguiente:

$$\text{Cantidad de luz absorbida} = \frac{\pi \cdot e^2}{m \cdot c} N \cdot f$$

Siendo: e = carga del electrón
 m = su masa
 c = velocidad de la luz
 N = número de átomos que pueden absorber de una cierta frecuencia
 f = capacidad de cada átomo para absorber a dicha frecuencia

π , e, m y c son constantes.

$$\text{Cantidad absorbida} = \text{cte} \cdot N \cdot f$$

De esta expresión deducimos:

- 1) Que la absorción es independiente de la longitud de onda debido a la ausencia de término que incluya una frecuencia de absorción diferente a la que se verifica la misma.
- 2) Es independiente de la temperatura a la que se encuentran los átomos. (4.3.3.3)

Para medir la absorción atómica se hace incidir sobre los átomos libres una radiación procedente de un foco emisor de luz monocromática producida por el mismo elemento del que se quiere medir la absorción. Así de la fuente de emisión se obtiene un espectro cuyas líneas de emisión tienen una anchura muy pequeña y semejante a la de las líneas de absorción de los átomos de la mezcla.

La intensidad del haz emitida por la lámpara se mide antes y después de haber atravesado los átomos, en un detector fotoeléctrico. La diferencia es la energía absorbida por la muestra, que a su vez es directamente proporcional al número de átomos presentes.

Otro elemento fundamental es el monocromador, que selecciona la línea adecuada de absorción.

4.3.2.2 - PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Los análisis se han realizado en un espectrofotómetro de absorción atómica "PYE-UNICAM" modelo SP 1900, que pertenece al servicio de espectroscopía de la Universidad de Barcelona.

Sus características técnicas pueden resumirse:

- Doble haz
- Intervalo de: 189-855 nm.
- Límite de resolución: 0.10 nm (monocromador de red de 1800 líneas / mm).
- Anchura de rendija: Variación continua de 0.10 a 2 mm.
- Lectura de absorbancia: de 0 a 2.
- Tiempos de integración: 1.4 y 20 seg.
- Consumo de muestra: 3.5-5 ml/min.
- Lectura digital e impresión automática sobre papel.
- Corrección de Curvatura.
- Análisis cuantitativo de metales en concentraciones inferiores al 1% .

La preparación de las muestras se realiza de la forma siguiente:

- Se pesa por duplicado 0.1 g de la muestra en una balanza analítica con precisión ± 0.1 mg, sobre un papel Whatman n° 42. (sin cenizas).
- Para que el metal esté en condiciones de ser analizado sin interferencias, se destruye la materia orgánica que forma el complejo; así se evita el problema derivado de la absorción de la matriz. Para mineralizar se coloca la muestra previamente pesada, en un matraz Kjeldhal; se trata con 8 ml de ácido sulfúrico concentrado de calidad R.A., calentando durante 45 minutos.

En una segunda fase se trata con ácido nítrico concentrado de calidad R.A., calentando hasta obtener una solución completamente líquida y transparente.

El contenido del matraz Kjéldhal se trasvasa cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml.

- Se realizan las diluciones necesarias para obtener soluciones en que la concentración del metal está dentro de su rango de linealidad en la medida espectrofotométrica.

- Se preparan patrones de concentración conocida de cada elemento para obtener la recta de calibrado. Se usan soluciones estándar Carlo- Erba Normex, de concentración 1 mg/ml .

La preparación de muestras para analizar su absorción atómica, es un proceso delicado, que requiere precauciones especiales :

- El material debe estar limpio y lavado con potasa alcohólica, para asegurar que no se adhieran gotas de agua en las paredes de las pipetas y matraces que serían en el ensayo una fuente importante de error.
- Las diluciones se han de realizar con agua bidestilada, libre de cualquier elemento metálico y no metálico.

- La preparación ha de hacerse siempre a la misma temperatura.
- Las muestras han de ordenarse de menor a mayor concentración de metal y leerse en el espectrofotómetro en este orden.

Las condiciones de análisis y el rango de linealidad para cada elemento, se indican en la siguiente tabla (4.3.2.1) .

En el resto de tablas que figuran a continuación, se indican los porcentajes de catión hallados, tras la determinación de seis diluciones, efectuadas para una misma pesada de complejo.

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mg	Cd	Li
λ (nm)	279.5	240.7	232	324.8	213.9	285.2	228.8	670.7
Slit (mm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Intensidad lámpara (mAmp)	5	8	8	8	8	5	5	8
Altura quemador (cm)	0.95	0.5	1	0.5	0.8	0.5	0.5	0.8
Flujo C ₂ H ₂ en llama (l/min)	0.95	1.1	0.95	0.81	0.9	0.9	0.9	0.8
Flujo aire en llama (l/min)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Rango de linealidad (ppm)	0.5-5	0.7-7	0.8-8	0.5-5	0.2-2	0.1-1	0.2-2	0.1-10

Tabla 4.3.2-1

COMPLEJO PIRACETAM-Cu (anión cloruro)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Cu
0.1136/100	3/250	2.94	21.42
	1/250	0.98	21.38
	2/250	1.96	21.84
	1/100	2.45	21.27
	1/50	4.90	21.62
	4/250	3.92	21.75
			$\bar{x} = 21.5467$ $s = 0.2250$ $sem = 0.0919$

Tabla 4.3.2-2

COMPLEJO PIRACETAM-Cu (anión perclorato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Cu
0.1089/100	3/100	3.57	10.84
	1/250	0.47	11.12
	2/250	0.95	11.25
	1/100	1.19	10.76
	1/50	2.37	11.07
	1/25	4.74	10.93
			$\bar{x} = 10.9950$ $s = 0.1843$ $sem = 0.0752$

Tabla 4.3.2-3

COMPLEJO PIRACETAM-Cu (anión acetato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Cu
0.1307/100	1/250	0.97	18.45
	2/250	1.94	18.32
	1/100	2.43	18.47
	1/50	4.86	18.84
	3/250	2.91	18.12
	3/500	1.45	18.71
			$\bar{x} = 18.4850$ $s = 0.2602$ $sem = 0.1062$

Tabla 4.3.2-4

COMPLEJO PIRACETAM-Co (anión perclorato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Co
0.1753/100	1/250	0.71	10.24
	2/250	1.43	10.15
	1/100	1.79	10.52
	1/50	3.57	10.07
	3/100	5.37	10.35
	1/25	7.14	9.84
			$\bar{x} = 10.1950$ $s = 0.2347$ $sem = 0.0958$

Tabla 4.3.2-5

COMPLEJO PIRACETAM-Co (anión acetato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Co
0.1511/100	3/100	5.79	12.93
	1/250	0.77	13.12
	2/250	1.54	12.84
	1/100	1.93	12.67
	1/50	3.86	12.50
	3/250	2.31	13.03
			$\bar{x} = 12.8483$ $s = 0.2309$ $sem = 0.0943$

Tabla 4.3.2-6

COMPLEJO PIRACETAM-Co (anión cloruro)				
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Co	
0.1876/100	3/250	2.73	12.40	
	1/250	0.91	12.52	
	2/250	1.82	12.33	
	1/100	2.27	12.03	
	1/50	4.54	12.16	
	3/100	6.81	12.04	

Tabla 4.3.2-7

COMPLEJO PIRACETAM-Ni (anión acetato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Ni
0.1638/100	3/100	5.79	11.84
	2/250	1.54	11.67
	1/100	1.93	11.54
	1/50	3.87	11.96
	1/25	7.73	11.79
	3/250	2.31	11.48

Tabla 4.3.2-8

COMPLEJO PIRACETAM-Ni (anión perclorato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Ni
0.1088/100	3/50	6.24	9.24
	2/250	0.83	9.68
	1/100	1.04	9.71
	1/50	2.08	9.43
	1/25	4.16	9.32
	3/100	3.12	9.54
			$\bar{X} = 9.4867$ $s = 0.1908$ $sem = 0.0779$

Table 4.3.2-9

COMPLEJO PIRACETAM-Ni (anión cloruro)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Ni
0.1504/100	3/250	2.35	12.93
	2/250	1.57	12.84
	1/100	1.96	12.78
	1/50	3.92	13.24
	1/25	7.85	13.02
	3/100	5.88	13.16
			$\bar{x} = 12.9950$ $s = 0.1802$ $sem = 0.0736$

Tabla 4.3.2-10

COMPLEJO PIRACETAM-Zn (anión cloruro)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Zn
0.0823/100	3/250	1.56	14.63
	2/250	1.04	14.15
	1/250	0.52	14.57
	3/500	0.78	14.43
	1/100	1.30	14.21
	1/500	0.26	14.37
			$\bar{X} = 14.3933$ $s = 0.1908$ $sem = 0.0779$

Tabla 4.3.2-11

COMPLEJO PIRACETAM-Zn (anión acetato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Zn
0.1003/100	3/1000	0.57	19.24
	2/250	1.53	19.12
	1/250	0.76	18.89
	3/500	1.14	18.93
	1/100	1.91	19.02
	1/500	0.38	19.36
			$\bar{x} = 19.0933$ $s = 0.1826$ $sem = 0.0746$

Tabla 4.3.2-12

COMPLEJO PIRACETAM-Zn (anión perclorato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (nl/nl)	Concentración obtenida (ppm)	% Zn
0.1029/100	3/250	1.38	11.04
	2/250	0.92	11.34
	1/250	0.46	11.52
	3/500	0.69	11.27
	1/100	1.15	11.16
	1/500	0.23	11.41
			$\bar{x} = 11.2900$ $s = 0.1730$ $sem = 0.0706$

Tabla 4.3.2-13

COMPLEJO PIRACETAM-Mg (anión cloruro)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Mg
0.1410/100	3/500	0.49	5.82
	1/500	0.16	5.99
	1/250	0.33	6.12
	2/250	0.65	5.71
	3/250	0.99	5.83
	1/100	0.82	5.51
			$\bar{x} = 5.8300$ $s = 0.2129$ $sem = 0.0869$

Tabla 4.3.2-14

COMPLEJO PIRACETAM-Mg (anión acetato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Mg
0.1439/100	3/500	0.45	5.41
	1/500	0.15	5.32
	1/250	0.30	5.12
	2/250	0.60	5.20
	3/250	0.90	5.07
	1/100	0.75	5.18
			$\bar{x} = 5.2167$ $s = 0.1269$ $sem = 0.0518$

Tabla 4.3.2-15

COMPLEJO PIRACETAM-Cd (anión cloruro)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Cd
0.1436/500	3/250	1.11	32.68
	2/250	0.75	32.39
	1/250	0.37	32.52
	3/500	0.55	32.75
	1/100	0.94	32.07
	1/50	1.88	32.63
			$\bar{x} = 32.6400$ $s = 0.1695$ $sem = 0.0692$

Tabla. 4.3.2-16

COMPLEJO PIRACETAM-Cd (anión acetato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Cd
0.1303/250	3/250	1.80	28.52
	2/250	1.20	28.84
	1/250	0.60	28.73
	3/500	0.90	28.91
	1/100	1.50	28.61
	1/50	2.00	28.92
			$\bar{x} = 28.7550$ $s = 0.1645$ $sem = 0.0672$

Tabla 4.3.2-17

COMPLEJO PIRACETAM-Mn (anión cloruro)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Mn
	3/250	1.47	11.72
	2/250	0.98	11.63
	3/100	3.69	11.21
0.1075/100	1/100	1.23	11.42
	1/50	2.46	11.53
	1/25	4.94	11.12
			$\bar{x} = 11.4383$ $s = 0.2359$ $sem = 0.0963$

Tabla 4.3.2-18

COMPLEJO PIRACETAM-Mn (anión perclorato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Mn
0.1087/100	3/250	1.17	9.01
	2/250	0.78	9.34
	3/100	2.94	9.18
	1/100	0.98	9.25
	1/50	1.96	9.07
	1/25	3.92	8.84
			$\bar{X} = 9.1150$ $s = 0.1799$ $sem = 0.0734$

Tabla 4.3.2-19

II COMPLEJO PIRACETAM-Mn (anión acetato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Mn
0,1625/100	1/250	1,0	14,70
	2/250	1,9	14,91
	3/250	2,5	14,85
	4/250	4,8	14,60
	1/100	0,9	14,82
	1/50	1,3	15,20
			$\bar{X} = 14,8467$ $s = 0,2059$ $sem = 0,0841$

Tabla 4.3.2-20

I COMPLEJO PIRACETAM-Mn (anión acetato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Mn
0.1122/100	3/250	1.50	11.40
	2/250	1.00	10.83
	3/100	3.75	11.41
	1/100	1.25	11.53
	1/50	2.50	10.92
	1/25	5.00	11.26
			$\bar{x} = 11.2250$ $s = 0.2857$ $sem = 0.1166$

Tabla 4.3.2-21

4.3.3.3 - Análisis del catión litio por espectroscopía de absorción atómica en el complejo sintetizado, cuyo anión es el grupo acetato.

El análisis cuantitativo del catión litio, del complejo sintetizado mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica, se detalla a continuación.

- 1.- La sensibilidad de detección se realiza entre unos márgenes de 1-10 ppm en los cuales la lectura se efectúa en el tramo lineal, tal como se indicó en la tabla (4.3.2.-1).
- 2.- Se requiere que en el medio donde se halle disuelta la muestra se vea favorecida la dispersión por la presencia de cationes Na^+ ó K^+ en una concentración de 1500 ppm.

Para ello se calculó en base a las proporciones supuestas del catión litio en nuestro complejo, las diferentes diluciones en función de una pesada que permitiera cumplir dichos requisitos.

La sal elegida fué NaCl (calidad R.A.) y comprobados los límites de solubilidad, se preparó una disolución de 15000 ppm tras una pesada de 38.152 g en balanza analítica y ulterior disolución en agua bidestilada en un matraz de 1 l.

De este modo se pueden hacer los cálculos pertinentes de volúmenes a considerar, para que junto a las diferentes diluciones del complejo, siempre nos hallemos

con muestras de análisis que contengan 1500 ppm de Na^+ .

Las diferentes pesadas y diluciones quedan reseñadas en el diagrama 1, que figura a continuación.

Los mismos tratamientos se han seguido en la preparación de muestra de los patrones, que aparecen de forma descriptiva en el diagrama 2.

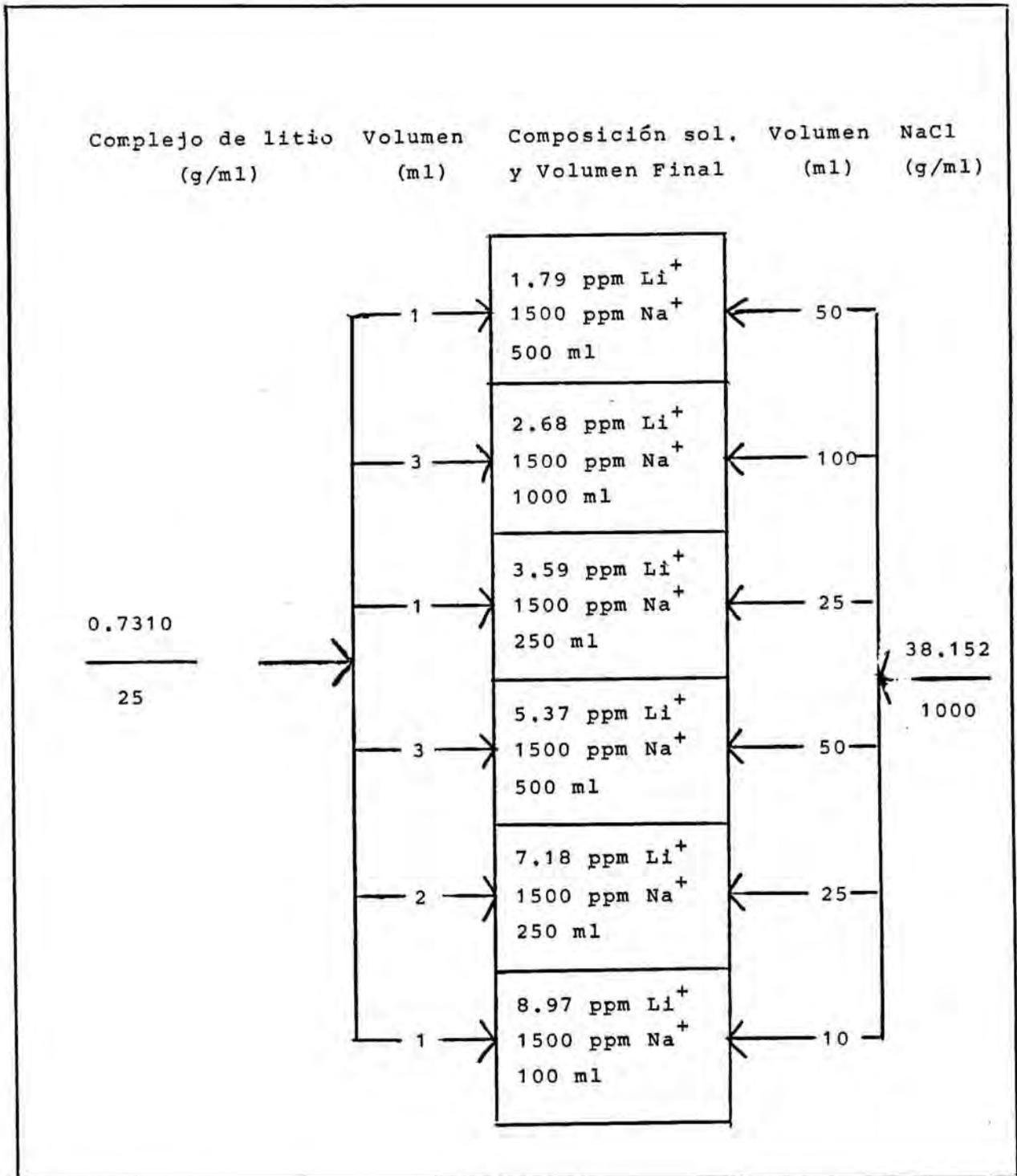


Diagrama 1

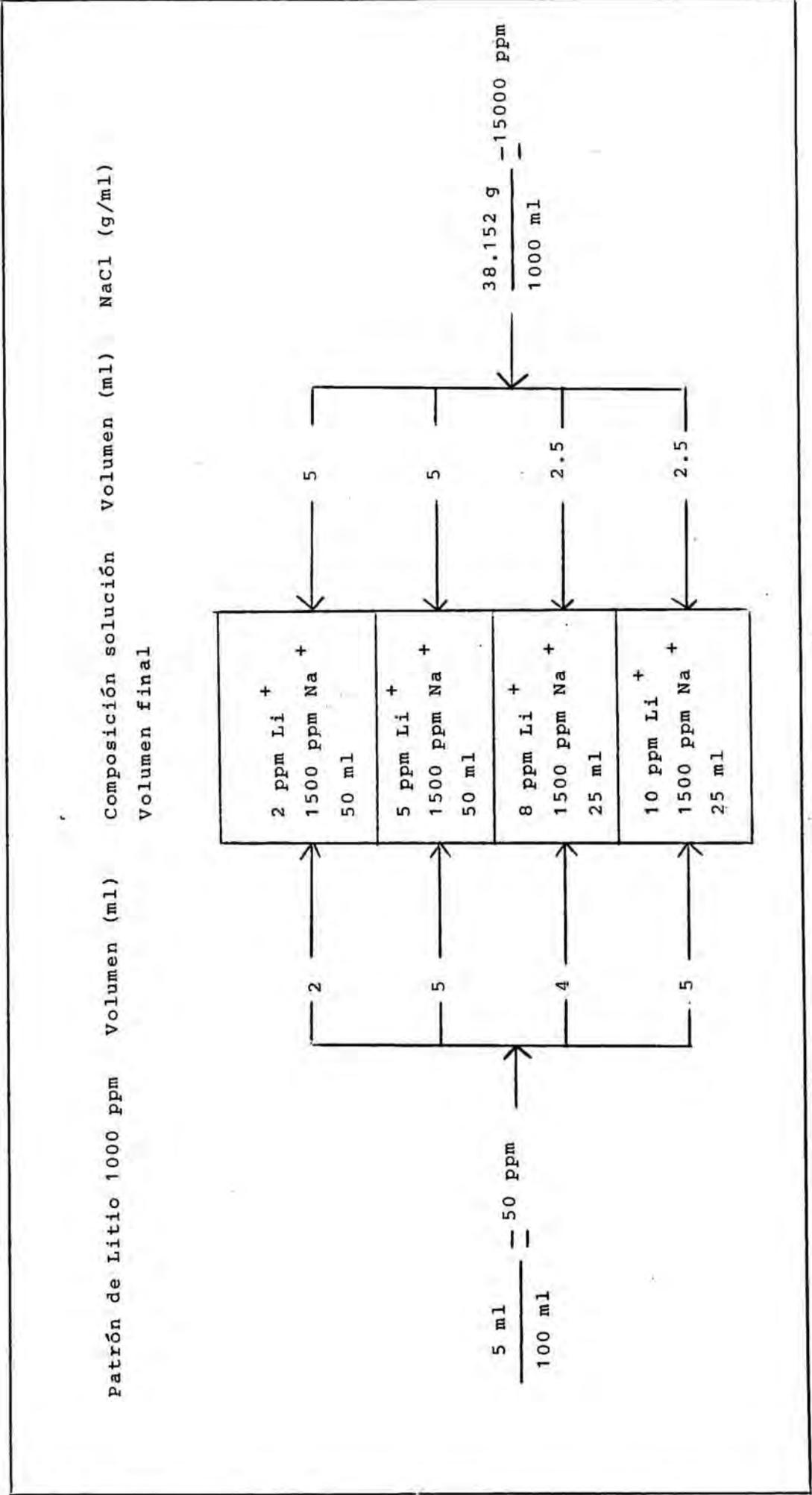


Diagrama 2.

COMPLEJO PIRACETAM-Li (anión acetato)			
Concentración inicial de la muestra (g/ml)	Dilución (ml/ml)	Concentración Obtenida (ppm)	% Li
0.7310/25	3/500	5.37	3.10
	1/500	1.79	3.24
	2/250	7.18	3.42
	1/250	3.59	3.12
	1/100	8.97	2.98
	3/1000	2.68	3.05
			$\bar{X} = 3.0517$ $S = 0.1570$ $sem = 0.0641$

Tabla 4.3.2-22

BIBLIOGRAFIA

- 4.3.2.1 Herbert, H. "Principios y Empleo de la AAS"
Advances in Chemistry series n^o 73.
- 4.3.2.2 Miñones Trillo, J. "Manual de técnicas ins-
trumentales" Círculo Editor Universo Barce-
lona Vol (I), 218 (1969).
- 4.3.2.3 Chatten, L.G. "Pharmaceutical Chemistry " Vol
(II). Marcel Dekker New York (1969).

5- CALCULO DE LA FORMULA EMPIRICA

5.1 CALCULO DE LA FORMULA Y COMPOSICION DE COMPLEJOS

FORMULA EMPIRICA

La fórmula empírica expresa el número relativo de átomos de los diferentes elementos de un compuesto con el conjunto más pequeño posible de números enteros.

Pueden encontrarse estos enteros convirtiendo los datos de composición analítica en peso en los n valores, o número de átomos-gramo, de cada elemento en un peso determinado del compuesto.

Consideremos un compuesto que según el análisis, conozcamos el porcentaje en peso, es decir, el número de gramos de cada elemento por 100 gramos de compuesto.

Un esquema sistemático conveniente de manejar los datos es en forma de tabla como la que sigue: 5.1

Se debe hacer mención que el porcentaje de oxígeno se ha estimado por diferencia.

1	2	3	4	5
E	m_E	W_E	$n_E = \frac{m_E}{W_E}$	$\frac{n_E}{n_E \text{ más pequeño}}$
Elemento	Masa de E en una cantidad fija del compuesto, 100 g en este caso	Peso atómico de E	Número de átomos-gramo de E	Nº de átomos-gramo en la fórmula empírica

Los números de la columna (4) dan el número de átomos-gramo de los componentes en el peso fijo del compuesto, 100 g, que se ha escogido como base. Cualquier conjunto de números que se obtenga multiplicando o dividiendo cada uno de los números de la columna (4) por el mismo factor tendrá la misma relación entre ellos que los números de la columna (4).

El conjunto de la columna (5) se ha obtenido dividiendo cada uno de los n_E valores de (4) por el más pequeño de ellos. Los números de la columna (5) muestran el número relativo de átomos-gramo en la fórmula empírica.

Tabla 5-1

La desviación en el ajuste de los átomos-gramo de hidrógeno (átomo de menor peso y por consiguiente sometido a más error), obliga a efectuar un tratamiento estadístico, que permita discernir con un riesgo preestablecido (p. ej. del 5%), y sin apreciaciones subjetivas, la composición de la fórmula. Para ello se utiliza el programa MICROSTAT. (5.1)

En dicho programa se realiza la comparación de la media aritmética con cada uno de los resultados analíticos obtenidos para cada elemento químico con su valor hipotético, calculado a partir de la fórmula empírica considerada, mediante el ensayo "t" de Student, (5.2) establecido apriorísticamente como nivel de significación (*) el valor de 0.05.

Se realizó dicha operación repetidamente para cada uno de los elementos que componen el complejo y se decide cual es la composición que se admite como correcta.

Esta evaluación se realiza en principio para tres valores hipotéticos, correspondientes, cada uno de ellos a los porcentajes de los elementos calculados para el complejo potencial y el que se hubiera obtenido habiendo cometido un error de 1 molécula de agua, por exceso o por defecto, caso de que el complejo estadísticamente más probable corresponda a uno de los extremos, de los tres considerados inicialmente, se complementa al estudio considerado otro adicional (con una molécula de agua más, o con

una menos, según el caso), con el fin de discernir cual de ellos, definitivamente, puede considerarse estadísticamente como el más probable.

La afirmación que se da por válida, de las opciones estudiadas es aquella en la cual el valor medio para la totalidad o la mayoría de los elementos se ha estimado sin diferencias significativas respecto a los valores teóricos.

Como la composición centesimal del oxígeno se obtiene por diferencia, del resto de los elementos que integran el compuesto, este tratamiento estadístico descrito para dicho átomo no procedería, así pues tan sólo se ha efectuado el cálculo del error relativo de dicho átomo no procedería, así pues tan sólo se ha efectuado el cálculo del error relativo de dicho átomo en la fórmula propuesta.

Todos los resultados a los que se hace mención figuran en las siguientes tablas y para cada uno de los complejos sintetizados.

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Li	3.05	6.94	0.439	1
C	42.54	12.00	3.545	8.06
H	6.70	1.00	6.700	15.24
N	12.54	14.00	0.896	2.04
O	35.07	16.00	2.120	4.99
Cálculo de la fórmula empírica del complejo ; $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_y \cdot \text{mH}_2\text{O}$				

Tabla 5-2

$[Li(C_6H_{10}N_2O_2)_x nH_2O] (CH_3COO)_m \cdot nH_2O$						
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción Carbono	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Li	1					
N	2.04	$x = 1$	6 (Piracetam)	2	10	
C	8.06		2 (acetato)	2	3	
O	4.99			$2+2+m+n = 5$		15
H	15.24			$+m+n = 1$		
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $Li_1 C_8 H_{15} N_2 O_5$						

Tabla 5-3

ESTADISTICA : Li C₈ H₁₅ N₂ O₅

	Li	C	H	N	O
\bar{x}	3.15	42.54	6.70	12.54	35.07
s	0.1570	0.2672	0.2323	0.2968	---
sem	0.0641	0.1091	0.0948	0.1212	---
HV	3.07	42.48	6.63	12.39	35.40
t	1.2740	0.5348	0.7556	1.2656	---
p	0.1293	0.3078	0.2420	0.1307	---
*	-	-	-	-	---
error %					0.93

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estándar (s) y errores estándar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-4

ESTADISTICA : Li C₈ H₁₇ N₂ O₆

	Li	C	H	N	O
\bar{x}	3,15	42,54	6,70	12,54	35,07
s	0,1570	0,2672	0,2323	0,2968	---
sem	0,0641	0,1091	0,0948	0,1212	---
HV	2,84	39,35	6,97	11,48	39,35
t	4,8618	29,2322	2,8291	8,7769	---
p	2,3E-3	4,3E-7	0,0184	1,5E-4	---
*	+	+	+	+	---
error %					10,87

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-5

ESTADÍSTICA : $\text{Li C}_8 \text{H}_{13} \text{N}_2 \text{O}_4$

	Li	C	H	N	O
\bar{x}	3.15	42.54	6.70	12.54	35.07
s	0.1570	0.2672	0.2323	0.2968	---
sem	0.0641	0.1091	0.0948	0.1212	---
HV	3.34	46.17	6.25	13.46	30.78
t	2.9379	33.2969	4.7620	7.5663	---
p	0.0162	2.2E-7	2,5E-3	3.1E-4	---
*	+	+	+	+	---
error %					13.93

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-6

E	m_E	w_E	n_E	----- n_E ----- n_E más pequeño
Zn	19.09	65.38	0.292	1
C	35.05	12.00	2.920	10.00
H	5.22	1.00	5.220	17.88
N	8.23	14.00	0.587	2.01
O	32.41	16.00	2.026	6.94
Cálculo de la fórmula empírica del complejo: $\left[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O} \right] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$				

Tabla 5-7

$[Zn(C_6H_{10}N_2O_2)_x nH_2O] (CH_3COO)_2 \cdot mH_2O$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción Carbono	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno
Zn	1				
N	2.01	$x = 1$	6 (Piracetam)	2	10
C	10.00		4 (acetato)	4	6
O	6.94			$2+4+m+n=7$	18
H	5.22			$m+n=1$	2
Ajustado químico (fórmula empírica) : $Zn C_{10} H_{18} N_2 O_7$					

Tabla 5-8

ESTADISTICA : Zn C₁₀ H₁₈ N₂ O₇

	Zn	C	H	N	O
\bar{x}	19.04	35.05	5.22	8.23	32.41
s	0.1826	0.2185	0.2464	0.2796	---
sem	0.0746	0.0892	0.1006	0.1141	---
HV	19.04	34.94	5.24	8.15	32.61
t	0.7154	1.2145	0.2320	0.7155	---
p	0.2532	0.1394	0.4129	0.2532	---
*	-	-	-	-	---
error %					0.61

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-9

ESTADÍSTICA : Zn C₁₀ H₁₆ N₂ O₆

	Zn	C	H	N	O
\bar{x}	19.04	35.05	5.22	8.23	32.41
s	0.1826	0.2185	0.2464	0.2796	---
sem	0.0746	0.0892	0.1006	0.1141	---
HV	20.09	36.88	4.92	8.60	29.50
t	13.3695	20.5351	2.9493	3.2268	---
p	2.0E-5	2.5E-6	0.0160	0.0116	---
*	+	+	+	+	---
error %					9.86

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-10

ESTADISTICA : Zn C₁₀ H₂₀ N₂ O₈

	Zn	C	H	N	O
\bar{x}	19,04	35.05	5.22	8.23	32.41
s	0.1826	0.2185	0.2464	0.2796	---
sem	0.0746	0.0892	0.1006	0.1141	---
HV	18.09	33.21	5.53	7.75	35.42
t	13,4584	31.8209	3,1150	4,2197	---
p	2.0E-5	2.8E-7	0.0132	4.1E-3	---
*	+	+	+	+	---
error %					8.50

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A = hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-11

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Cd	28.75	112.40	0.256	1
C	30.67	12.00	2.555	10.00
H	4.63	1.00	4.630	18.11
N	7.33	14.00	0.523	2.04
O	28.62	16.00	1.789	6.99
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$				

Tabla 5-12

$[Cd(C_6H_{10}N_2O_2)_x nH_2O] (CH_3COO)_2 \cdot mH_2O$						
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción Carbono	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Cd	1					
N	2.04	$x = 1$	6 (Piracetam)	2	10	
C	10.00		4 (acetato)	4	6	
O	6.99			$2+4+m+n=7$ $m+n=1$		18
H	18.11			1. H_2O	2	
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $Cd C_{10} H_{18} N_2 O_7$						

Tabla 5-13

ESTADISTICA : Cd C₁₀ H₁₈ N₂ O₇

	Cd	C	H	N	O
\bar{x}	28.75	30.67	4.63	7.33	28.62
s	0.1645	0.1988	0.2328	0.2452	---
sem	0.0672	0.0812	0.0951	0.1001	---
HV	28.79	30.73	4.61	7.17	28.68
t	0.5211	0.7393	0.1929	1.6148	---
p	0.3123	0.2465	0.4273	0.0836	---
*	-	-	-	-	---
error %					0.20

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-14

ESTADÍSTICA: Cd C₁₀ H₂₀ N₂ O₈

	Cd	C	H	N	O
\bar{x}	28.75	30.67	4.63	7.33	28.62
s	0.1645	0.1988	0.2328	0.2452	---
sem	0.0672	0.0812	0.0951	0.1001	---
HV	27.52	29.38	4.90	6.85	31.34
t	18.3865	15.8949	2.8579	4.8112	---
p	4.3E-6	8.9E-6	0.0177	2.4E-3	---
*	+	+	+	+	---
error %					8.68

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-15

ESTADÍSTICA : Cd C₁₀ H₁₆ N₂ O₆

	Cd	C	H	N	O
\bar{x}	28.75	30.67	4.63	7.33	28.62
s	0.1645	0.1988	0.2328	0.2452	---
sem	0.0672	0.0812	0.0951	0.1001	---
HV	30.18	32.22	4.30	7.52	25.78
t	21.2152	19.0985	3.4540	1.8812	---
p	2.1E-6	3.6E-6	9.0E-3	0.0593	---
*	+	+	+	+	---
error %					11.01

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estándar (s) y errores estándar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-16

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Cu	18,48	63,55	0,291	1
C	35,19	12,00	2,932	10,08
H	5,30	1,00	5,300	18,23
N	8,26	14,00	0,590	2,03
O	32,77	16,00	2,048	7,04
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$				

Tabla 5-17

$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_x\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción Carbono	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno
Cu	1				
N	2.03	→ x = 1	→ 6 (Piracetam)	→ 2	→ 10
C	10.08		→ 4 (acetato)	→ 4	→ 6
O	7.04			→ 2+4+m+n=7	↔ 18
H	18.23			m+n= 1 1. H ₂ O	→ 2
Ajustado químico (Fórmula empírica) : Cu C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₇					

Tabla 5-18

ESTADISTICA : Cu C₁₀ H₁₈ N₂ O₇

	Cu	C	H	N	O
\bar{x}	18.48	35.19	5.30	8.26	32.77
s	0.2602	0.1917	0.2160	0.2968	---
sem	0.1062	0.0783	0.0882	0.1212	---
HV	18.60	35.13	5.27	8.19	32.79
t	1.0825	0.7665	0.3024	0.5777	---
p	0.1642	0.2390	0.3873	0.3873	---
*	-	-	-	-	---
error %					0,06

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estándar (s) y errores estándar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-19

ESTADISTICA : Cu C₁₀ H₂₀ N₂ O₈

	Cu	C	H	N	O
\bar{x}	18.48	35.19	5.30	8.26	32.77
s	0.2602	0.1917	0.2160	0.2969	---
sem	0.1062	0.0783	0.0882	0.1212	---
HV	17.67	33.37	5.56	7.79	35.60
t	7.6720	23.2519	2.9859	3.8791	---
p	2.9E-4	1.3E-6	0.0153	5.8E-3	---
*	+	+	+	+	---
error %					7.95

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H₁ - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-20

ESTADISTICA : Cu C₁₀ H₁₆ N₂ O₆

	Cu	C	H	N	O
\bar{x}	18.48	35.19	5.30	8.26	32.77
s	0.2602	0.1917	0.2160	0.2969	---
sem	0.1062	0.0783	0.0882	0.1212	---
HV	19.64	37.09	4.94	8.65	29.67
t	10.8725	24.2740	4.0442	3.2189	---
p	5.7E-5	1.1E-6	4.9E-3	0.0117	---
*	+	+	+	+	---
error %					10.45

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-21

E	m _E	w _E	n _E	n _E ----- n _E más pequeño
Cu	10.99	63.55	0.173	1
C	24.50	12.00	2.041	11.80
H	4.21	1.00	4.210	24.34
N	9.60	14.00	0.685	3.96
O	38.57	16.00	2.411	13.94
Cl	12.13	35.45	0.342	1.97
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O}] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$				

Tabla 5-22

$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$					
Elemento	Átomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Cu	1				
Cl	1,97				
N	3,96	→ x = 2	→ 4 oxígenos (piracetam)	→ 20 hidrógenos	↔ 24
C	11,80	→	→ 8 oxígenos (perclorato)		
O	13,94		→ 4+8+m+n=14		
H	24,34		m+n=2	→ 4 hidrógenos	
			2 H ₂ O		
Ajustado químico (Fórmula empírica) : Cu C ₁₂ H ₂₈ N ₄ O ₁₄ Cl ₂					

Tabla 5-23

ESTADISTICA : Cu C₁₂ H₂₄ N₄ O₁₄ Cl₂

	Cu	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	10.99	24.50	4.21	9.60	38.57	12.13
s	0.1843	0.2829	0.1347	0.3267	---	0.1862
sem	0.0752	0.1155	0.0550	0.1334	---	0.0760
HV	10.90	24.72	4.12	9.61	38.45	12.19
t	1.2629	1.8616	1.5759	0.1000	---	0.7455
P	0.1312	0.0609	0.0879	0.4621	---	0.2448
*	-	-	-	-	---	-
error %					0.31	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-24

ESTADISTICA : Cu C₁₂ H₂₆ N₄ O₁₅ Cl₂

	Cu	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	10.99	24.50	4.21	9.60	38.57	12.13
s	0.1843	0.2829	0.1347	0.3267	---	0.1862
sem	0.0752	0.1155	0.0550	0.1334	---	0.0760
HV	10.58	23.98	4.33	9.32	39.96	11.82
t	5.5170	4.5458	2.2426	2.0746	---	4.1222
p	1.3E-3	3.0E-3	0.0375	0.0463	---	4.1222
*	+	+	+	+	---	+
error %					3.48	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-25

ESTADISTICA : Cu C₁₂ H₂₂ N₄ O₁₃ Cl₂

	Cu	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	10.99	24.50	4.21	9.60	38.57	12.13
s	0.1843	0.2829	0.1347	0.3267	---	0.1862
sem	0.0752	0.1155	0.0550	0.1334	---	0.0760
HV	11.25	25.51	3.90	9.92	36.84	12.57
t	3.3900	8.7019	5.5763	2.4245	---	5.7447
p	9.7E-3	1.6E-4	1.2E-3	0.0299	---	1.1E-3
*	+	+	+	+	---	+
error %					4.69	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-26

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Mn	11.44	54.94	0.208	1
C	29.85	12.00	2.487	11.95
H	5.78	1.00	5.780	27.76
N	11.67	14.00	0.834	4.00
O	26.60	16.00	1.662	7.98
Cl	14.66	35.45	0.414	1.99
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$				

Tabla 5-27

$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{NH}_2] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Cl	1.96	2			
Co	1	1			
N	4.00	4			
C	11.95	12			
O	7.98	8			
H	27.76	?			
		$x = 2$	4 Oxígenos (Piracetam)	20 Hidrógenos	↔ 28
			$4 + m + n = 8$ $m + n = 4$ 4 H ₂ O	8 Hidrógenos	
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $\text{Mn C}_{12} \text{H}_{28} \text{N}_4 \text{O}_8 \text{Cl}_2$					

Tabla 5-28

ESTADISTICA : Mn C₁₂ H₂₈ N₄ O₈ Cl₂

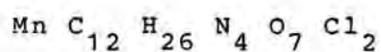
	Mn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	11.44	29.85	5.78	11.67	26.60	14.66
s	0.2359	0.1347	0.1654	0.3233	---	0.2506
sem	0.0963	0.0550	0.0675	0.01320	---	0.1023
HV	11.39	29.88	5.81	11.62	26.56	14.73
t	0.5018	0.5153	0.4443	0.3914	---	0.7006
P	0.3185	0.3141	0.3377	0.3558	---	0.2574
*	-	-	-	-	---	-
error %					0.15	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-29

ESTADISTICA



	Mn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	11.44	29.85	5.78	11.67	26.60	14.56
s	0.2359	0.1347	0.1654	0.3233	---	0.2506
sem	0.0963	0.0550	0.0675	0.0132	---	0.1023
HV	11.84	31.04	5.60	12.07	24.14	15.30
t	4.1704	21.6140	2.6656	3.0178	---	6.2732
P	4.3E-3	1.9E-6	0.0223	0.0147	---	7.5E-4
*	+	+	+	+	---	+
error %					10.19	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-30

ESTADISTICA

Mn C₁₂ H₃₀ N₄ O₉ Cl₂

	Mn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	11.44	29.85	5.78	11.67	26.60	14.56
s	0.2359	0.1347	0.1654	0.3233	---	0.2506
sem	0.0963	0.0550	0.0675	0.0132	---	0.1023
HV	10.98	28.80	6.00	11.20	28.80	14.20
t	4.7588	51.4348	27.4929	12.2676	---	4.4808
p	2.5E-3	2.6E-8	5.9E-7	3.1E-5	---	3.2E-3
*	+	+	+	+	---	+
error %					7.64	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_2 - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-31

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Mg	5.22	24.30	0.215	1
C	41.64	12.00	3.470	16.14
H	6.48	1.00	6.480	30.14
N	12.07	14.00	0.862	4.01
O	34.59	16.00	2.169	10.09
Cálculo de la fórmula empírica del complejo: $[Mg(C_6H_{10}N_2O_2)_x \cdot nH_2O] (CH_3COO)_2 \cdot mH_2O$				

Tabla 5-32

$[Mg(C_6H_{10}N_2O_2)_x \cdot nH_2O] (CH_3COO)_2 \cdot mH_2O$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción Carbono	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno
Mg	1				
N	4.01	$x = 2$	12 (Piracetam)	4	20
C	16.14		4 (acetato)	4	6
O	10.09			$4+4+m+n=10$ $m+n=2$	30
H	30.14			$2 H_2O$	4
<p>Ajustado químico (Fórmula empírica) : $Mg C_{16} H_{30} N_4 O_{10}$</p>					

Tabla 5-33

ESTADISTICA : Mg C₁₆ H₃₀ N₄ O₁₀

	Mg	C	H	N	O
\bar{x}	5.22	41.64	6.48	12.07	34.59
s	0.1269	0.2880	0.2727	0.1893	---
sem	0.0518	0.1176	0.1113	0.0773	---
HV	5.25	41.53	6.49	12.11	34.60
t	0.0634	0.9357	0.4830	0.2996	---
p	0.2742	0.1962	0.4830	0.2996	---
*	-	-	-	-	---
error %					0.02

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-34

ESTADISTICA : Mg C₁₆ H₂₈ N₄ O₉

	Mg	C	H	N	O
\bar{x}	5,22	41,54	6,48	12,07	34,59
s	0,1269	0,2880	0,2727	0,1893	---
sem	0,0518	0,1176	0,1113	0,0773	---
HV	5,06	39,97	5,83	11,66	29,98
t	3,0238	14,2057	5,8841	5,2627	---
p	0,0146	1,5E-5	1,0E-3	1,6E-3	---
*	+	+	+	+	---
error %					15,38

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-35

ESTADISTICA : Mg C₁₆ H₃₂ N₄ O₁₁

	Mg	C	H	N	O
\bar{x}	5.22	41.54	6.48	12.07	34.59
s	0.1269	0.2880	0.2727	0.1893	---
sem	0.0518	0.1176	0.1113	0.0773	---
HV	50.59	39.97	6.66	11.66	36.64
t	875.7365	14.2057	1.5721	5.2627	---
P	3.0E-14	1.5E-5	0.0884	1.6E-3	---
*	+	+	-	+	---
error %					5.59

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-36

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Mg	5.83	24.30	0.240	1
C	34.58	12.00	2.882	12.01
H	5.68	1.00	5.680	23.68
N	13.56	14.00	0.969	4.04
O	23.25	16.00	1.453	6.06
Cl	17.10	25.45	0.482	2.01
Cálculo de la fórmula empírica del complejo: $[Mg(C_6H_{10}N_2O_2)_x nH_2O]Cl_2 \cdot mH_2O$				

Tabla 5-37

$[Mg(C_6H_{10}N_2O_2)_x \cdot nH_2O]Cl_2 \cdot mH_2O$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Cl	2.01 · 2.				
Mg	1				
N	4.04	→ x = 2		→ 20 Hidrógenos	↕ 24
C	12.01	→	→ 4 Oxígenos (Piracetam)	→ 4 Hidrógenos	
O	6.06	→	→ 4 + m + n = 6 m + n = 2 2 H ₂ O		
H	23.68	→			
Ajustado químico (Fórmula empírica) : Mg Cl ₂ C ₁₂ H ₂₄ N ₄ O ₆					

Tabla 5-38

ESTADISTICA : Mg C₁₂ H₂₆ N₄ O₇ Cl₂

	Mg	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	5.83	34.58	5.68	13.56	23.25	17.10
s	0.2129	0.2681	0.2165	0.3301	---	0.1779
sem	0.0869	0.1095	0.0884	0.1347	---	0.0726
HV	5.61	33.23	6.00	12.92	25.85	16.38
t	2.5314	12.3174	3.6584	4.7374	---	9.9149
p	0.0262	3.1E-5	7.3E-3	2.5E-3	---	8.9E-5
*	+	+	+	+	---	+
error %					10.06	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student; valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-40

ESTADISTICA Mg C₁₂H₂₂ N₅₆O₅ Cl₂

	Mg	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	5.83	34.58	5.68	13.56	23.25	17.10
s	0.2129	0.2681	0.2165	0.3301	---	0.1779
sem	0.0869	0.1095	0.0884	0.1347	---	0.0726
HV	6.12	36.24	5.54	14.09	20.13	17.87
t	3.3368	15.1798	1.5463	3.9457	---	10.6035
p	0.0103	1.1E-5	0.0913	5.4E-3	---	6.4E-5
*	+	+	-	+	---	+
error %					15,50	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-41

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Co	10.19	58.93	0.173	1
C	24.80	12.00	2.067	11.95
H	4.20	1.00	4.200	24.29
N	9.71	14.00	0.693	4.01
O	38.72	16.00	2.420	14.00
Cl	12.38	35.45	0.349	2.02
Cálculo de la fórmula empírica del complejo: $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$				

Tabla 5-42

$\left[\text{Co} (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O} \right] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Co	1				
Cl	2.02				
N	4.01	→ x = 2	4 oxígenos (piracetam)	→ 20 hidrógenos	↔ 24
C	11.95	→	8 oxígenos (perclorato)		
O	14.00	→	4+8+m+n=14		
H	24.29		m+n= 2	→ 4 hidrógenos	
<p>Ajustado químico (Fórmula empírica) : $\text{Co C}_{12} \text{H}_{24} \text{N}_4 \text{O}_{14} \text{Cl}_2$</p>					

Tabla 5-43

ESTADISTICA : Co C₁₂ H₂₄ N₄ O₁₄ Cl₂

	Co	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	10.19	24.80	4.20	9.71	38.72	12.38
s	0.2347	0.1849	0.1971	0.2641	---	0.2483
sem	0.0958	0.0755	0.0804	0.1078	---	0.1024
HV	10.19	24.91	4.15	9.68	38.76	12.28
t	0.0522	1.5014	0.6837	0.2628	---	1.0193
p	0.4802	0.0968	0.2623	0.4016	---	0.1774
*	-	-	-	-	---	-
error %					0.10	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estándar (s) y errores estándar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-44

ESTADISTICA : Co C₁₂ H₂₂ N₄ O₁₃ Cl₂

	Co	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	10,19	24,80	4,20	9,71	38,72	12,38
s	0,2347	0,1849	0,1971	0,2641	---	0,2483
sem	0,0958	0,0755	0,0804	0,1078	---	0,1024
HV	10,52	25,72	3,93	10,00	37,15	12,68
t	3,3924	12,2322	3,4184	2,7054	---	2,9263
p	9,7E-3	3,2E-5	9,4E-3	0,0213	---	0,0164
*	+	+	+	+	---	+
error %					4,23	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-45

ESTADISTICA : Co C₁₂ H₂₆ N₄ O₁₅ Cl₂

	Co	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	10.19	24.80	4.20	9.71	38.72	12.38
s	0.2347	0.1849	0.1971	0.2641	---	0.2483
sem	0.0958	0.0755	0.0804	0.1078	---	0.1024
HV	9.89	24.16	4.36	9.40	40.27	11.91
t	3.1836	8.4345	1.9267	2.8600	---	4.6689
P	0.0122	1.9E-4	0.0560	0.0177	---	2.7E-3
*	+	+	-	+	---	+
error %					3.85	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-46

E	m_E	w_E	n_E	$\frac{n_E}{n_E \text{ más pequeño}}$
Mn	11.22	54.94	0.205	1
C	39.13	12.00	3.260	15.90
H	6.04	1.00	6.040	29.46
N	11.55	14.00	0.825	4.02
O	32.06	16.00	2.004	9.78
<p>Cálculo de la fórmula empírica del complejo; $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$</p>				

Tabla 5-47

$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción Carbeno	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno
Mn	1				
N	4.02	$x = 2$	12 (Piracetam)	4	20
C	15.90		4 (acetato)	4	6
O	9.78			$4+4+m+n=10$	30
H	29.46			$m+n=2$	4
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $\text{Mn C}_{16} \text{H}_{30} \text{N}_4 \text{O}_{10}$					

Tabla 5-48

ESTADISTICA : Mn C₁₆ H₃₀ N₄ O₁₀

	Mn	C	H	N	O
\bar{x}	11.22	39.13	6.04	11.55	32.06
s	0.2857	0.2608	0.2297	0.3698	---
sem	0.1186	0.1065	0.0938	0.1510	---
HV	11.14	38.95	6.08	11.36	32.45
t	0.7287	1.7374	0.4443	1.2363	---
p	0.2494	0.0714	0.3377	0.1356	---
*	-	-	-	-	---
error %					1.20

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-49

ESTADISTICA Mn C₁₆ H₂₈ N₄ O₉

	Mn	C	H	N	O
\bar{x}	11.2.	39.13	6.04	11.55	32.06
s	0.2857	0.2608	0.2297	0.3698	---
sem	0.1186	0.1065	0.0938	0.1510	---
HV	11.56	40.43	5.89	11.79	30.32
t	2.8721	12.1617	1.5816	1.6116	---
p	0.0175	3.3E-5	0.0873	0.0840	---
*	+	+	-	-	---
error %					5.74

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-50

ESTADISTICA Mn C₁₆ H₃₂ N₄ O₁₁

	Mn	C	H	N	O
\bar{x}	11.22	39.13	6.04	11.55	32.06
s	0.2857	0.2608	0.2297	0.3698	---
sem	0.1186	0.1065	0.0938	0.1510	---
HV	10.75	37.58	6.26	10.96	34.45
t	4.0723	14.6035	2.3635	3.8855	---
p	4.8E-3	1.3E-5	0.0322	5.7E-3	---
*	+	+	+	+	---
error %					6.94

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-51

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Mn	9.11	54.94	0.166	1
C	23.45	12.00	1.954	11.77
H	4.68	1.00	4.680	28.19
N	9.27	14.00	0.662	3.99
O	41.98	16.00	2.624	15.81
Cl	11.51	35.45	0.324	1.95
Cálculo de la fórmula empírica del complejo: $[Mn(C_6H_{10}N_2O_2)_x nH_2O] (ClO_4)_2 \cdot mH_2O$				

Tabla 5-52

$\left[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O} \right] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$						
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno		
Mn	1					
Cl	1.95					
N	3.99	$x = 2$	4 oxígenos (piracetam)	20 hidrógenos	↔ 28	
C	11.77		8 oxígenos (perclorato)			
O	15.81		$4+8+m+n=16$ $m+n=4$			
H	28.19		4 H ₂ O	8 hidrógenos		
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $\text{Mn C}_{12} \text{H}_{28} \text{N}_4 \text{O}_{16} \text{Cl}_2$						

Tabla 5-53

ESTADISTICA Mn C₁₂ H₂₈ N₄ O₁₆ Cl₂

	Mn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	9.11	23.45	4.68	9.27	41.98	11.51
s	0.1799	0.2947	0.1835	0.4171	---	0.1977
sem	0.0734	0.1203	0.0749	0.1703	---	0.0807
HV	9.00	23.61	4.59	9.18	41.97	11.64
t	1.1562	1.3575	1.2239	0.5285	---	1.6108
p	0.0890	0.1163	0.1378	0.3099	---	0.0841
*	-	-	-	-	---	-
error %					0.02	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-54

ESTADISTICA : Mn C₁₂ H₂₆ N₄ O₁₅ Cl₂

	Mn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	9.11	23.45	4.68	9.27	41.98	11.51
s	0.1799	0.2947	0.1835	0.4171	---	0.1977
sem	0.0734	0.1203	0.0749	0.1703	---	0.0807
HV	9.28	24.33	4.39	9.46	40.54	11.99
t	207.2099	7.3413	3.8943	1.1157	---	5.9476
p	2.4E-11	3.6E-4	5.7E-3	0.1576	---	9.6E-4
*	+	+	+	-	---	+
error %					3.55	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-55

ESTADISTICA

Mn C₁₂ H₃₀ N₄ O₁₇ Cl₂

	Mn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	9.11	23.45	4.68	9.27	41.98	11.51
s	0.1799	0.2947	0.1835	0.4171	---	0.1977
sem	0.0734	0.1203	0.0749	0.1703	---	0.1977
HV	8.75	22.93	4.78	8.92	43.32	11.31
t	4.9709	4.2940	1.3129	2.0553	---	2.4782
P	2.1E-3	3.8E-3	0.1231	0.0475	---	0.0280
*	+	+	-	+	---	+
error %					3.09	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-56

E	m_E	w_E	n_E	$\frac{n_E}{n_E \text{ más pequeño}}$
Ni	11.71	58.70	0.199	1
C	38.54	12.00	3.212	16.11
H	6.08	1.00	6.080	30.49
N	11.32	14.00	0.808	4.05
O	32.35	16.00	2.021	10.13
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$				

Tabla 5-57

$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción Carbono	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno
Ni	1				
N	4.05	$x = 2$	12 (Piracetam)	4	20
C	16.11		4 (acetato)	4	6
O	10.13			$4+4+m+n=10$ $m+n=2$	30
H	30.49			$2 \text{H}_2\text{O}$	4
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $\text{Ni C}_{16} \text{H}_{30} \text{N}_4 \text{O}_{10}$					

Tabla 5-58

ESTADISTICA ; Ni C₁₆ H₃₀ N₄ O₁₀

	Ni	C	H	N	O
\bar{x}	11.71	38.54	6.08	11.32	32.35
s	0.1839	0.2740	0.2380	0.3212	---
sem	0.0751	0.1119	0.0972	0.1311	---
HV	11.81	38.65	6.03	11.27	32.21
t	1.2874	0.9833	0.4802	0.4068	---
p	0.1272	0.1853	0.3257	0.3505	---
*	-	-	-	-	---
error %					0.43

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-59

ESTADÍSTICA : Ni C H N O
 16 32 4 11

	Ni	C	H	N	O
\bar{x}	11.71	38.54	6.08	11.32	32.35
s	0.1839	0.2740	0.2380	0.3212	---
sem	0.0751	0.1119	0.0972	0.1311	---
HV	11.41	37.30	6.22	10.88	34.19
t	4.0399	11.0850	1.4749	3.3813	---
p	4.9E-3	5.2E-5	0.1001	9.8E-3	---
*	+	+	+	+	---
error %					5.38

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estándar (s) y errores estándar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student; valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-60

ESTADISTICA : Ni C₁₆ H₂₈ N₄ O₉

	Ni	C	H	N	O
\bar{x}	11.71	38.54	6.08	11.32	32.35
s	0.1839	0.2740	0.2380	0.3212	---
sem	0.0751	0.1119	0.0972	0.1311	---
HV	12.26	40.11	5.85	11.70	30.08
t	7.2806	14.0350	2.3324	2.8728	---
p	3.8E-4	1.6E-5	0.0335	0.0174	---
*	+	+	+	+	---
error %					7.55

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-61

E	m _E	w _E	n _E	n _E ----- n _E más pequeño
Ni	12.99	58.70	0.221	1
C	32.00	12.00	2.667	12.06
H	5.38	1.00	5.380	24.32
N	12.48	14.00	0.891	4.03
O	21.43	16.00	1.339	6.05
Cl	15.72	35.45	0.443	2.00
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2 \times n\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$				

Tabla 5-62

$[\text{Ni} (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2 \text{x NH}_2] \text{Cl}_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Cl	2.00				
Ni	1				
N	4.03	\rightarrow $x = 2$	\rightarrow 4 Oxígenos (Piracetam)	\rightarrow 20 Hidrógenos	\longleftrightarrow 24
C	12.06	\rightarrow			
O	6.05	\rightarrow	\rightarrow $4 + m + n = 6$ $m + n = 2$ $2 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow 4 Hidrógenos	
H	24.32	?			
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $\text{Ni C}_{12} \text{H}_{24} \text{N}_4 \text{O}_6 \text{Cl}_2$					

Tabla 5-63

ESTADISTICA : Ni C₁₂ H₂₄ N₄ O₆ Cl₂

	Ni	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	12.99	32.00	5.38	12.48	21.43	15.72
s	0.1802	0.1701	0.1914	0.3640	---	0.1472
sem	0.0736	0.0694	0.0781	0.1486	---	0.0601
HV	13.05	32.02	5.33	12.45	21.34	15.78
t	0.7476	0.3120	0.6614	0.2131	---	1.0539
p	0.2442	0.3838	0.2688	0.4198	---	0.1701
*	-	-	-	-	---	-
error %					0.42	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-64

ESTADISTICA : Ni C₁₂ H₂₂ N₄ O₅ Cl₂

	Ni	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	12.99	32.00	5.38	12.48	21.43	15.72
s	0.1802	0.1701	0.1914	0.3640	---	0.1472
sem	0.0736	0.0694	0.0781	0.1486	---	0.0601
HV	13.60	33.35	5.10	12.97	18.53	16.45
t	8.2241	19.4635	3.6056	3.2862	---	16.45
p	2.1E-4	3.3E-6	7.7E-3	0.0109	---	3.2E-5
*	+	+	+	+	---	+
error %					15.65	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-65

ESTADISTICA : Ni C₁₂ H₂₆ N₄ O₇ Cl₂

	Ni	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	12.99	32.00	5.38	12.48	21.43	15.72
s	0.1802	0.1701	0.1914	0.3640	---	0.1472
sem	0.0736	0.0694	0.0781	0.1486	---	0.0601
HV	12.55	30.79	5.56	11.97	23.95	15.18
t	6.0492	17.3996	2.2828	3.4432	---	8.9307
P	8.8E-4	5.7E-6	0.0356	9.1E-3	---	1.4E-4
*	+	+	+	+	---	+
error %					10.52	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-66

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Ni	9.49	58.70	0.1616	1
C	23.56	12.00	1.963	12.15
H	4.43	1.00	4.430	27.41
N	9.16	14.00	0.654	4.05
O	41.79	16.00	2.612	16.16
Cl	11.57	35.45	0.326	2.02
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2 \times n\text{H}_2\text{O}] (\text{ClO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$				

Tabla 5-67

$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Ni	1				
Cl	2.02				
N	4.05	$x = 2$	4 oxígenos (piracetam)	20 hidrógenos	↕ 28
C	12.15		8 oxígenos (perclorato)		
O	16.16		$4+8+m+n=16$ $m+n=4$		
H	27.41		4 H ₂ O	8 hidrógenos	
Ajustado químico (Fórmula empírica) :					$\text{Ni C}_{12} \text{H}_{28} \text{N}_4 \text{O}_{16} \text{Cl}_2$

Tabla 5-68

ESTADISTICA : Ni C₁₂ H₃₀ N₄ O₁₇ Cl₂

	Ni	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	9.49	23.56	4.43	9.16	41.79	11.57
s	0.1908	0.2608	0.2403	0.2878	---	0.2066
sem	0.0779	0.1065	0.0981	0.1175	---	0.0843
HV	9.29	22.79	4.75	8.86	43.06	11.24
t	2.5254	7.2002	3.2615	2.5250	---	3.8738
p	0.0264	4.0E-4	0.0112	0.0264	---	5.8E-3
*	+	+	+	+	---	+
error %					2.95	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-69

ESTADISTICA : Ni C₁₂ H₂₈ N₄ O₁₆ Cl₂

	Ni	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	9.49	23.56	4.43	9.16	41.79	11.57
s	0.1908	0.2608	0.2403	0.2878	---	0.2066
sem	0.0779	0.1065	0.0981	0.1175	---	0.0843
HV	9.56	23.46	4.56	9.12	41.71	11.57
t	0.9417	0.9078	1.3250	0.3121	---	0.0395
p	0.1948	0.2028	0.1213	0.3838	---	0.4850
*	-	-	-	-	---	-
error %					0.19	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-70

ESTADÍSTICA : Ni C₁₂ H₂₆ N₄ O₁₅ Cl₂

	Ni	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	9.49	23.56	4.43	9.16	41.79	11.57
s	0.1908	0.2608	0.2403	0.2878	---	0.2066
sem	0.0779	0.1065	0.0981	0.1175	---	0.0843
HV	9.85..	24.17	4.36	9.40	40.29	11.92
t	4.6656	5.7601	0.7134	2.0711	---	4.1900
P	2.7E-3	1.1E-3	0.2537	0.0466	---	4.2E-3
*	+	+	-	+	---	+
error %					3.47	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-71

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Zn	11,29	65,38	0,173	1
C	24,56	12,00	2,047	11,83
H	4,18	1,00	4,180	24,16
N	9,63	14,00	0,688	3,98
O	38,19	16,00	2,387	13,80
Cl	12,15	35,45	0,343	1,98
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[Zn(C_6H_{10}N_2O_2)_x nH_2O] (ClO_4)_2 \cdot mH_2O$				

Tabla 5-72

$[Zn(C_6H_{10}N_2O_2)_x nH_2O](ClO_4)_2 \cdot mH_2O$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Zn	1				
Cl	1.98				
N	3.98	→ x = 2	→ 4 oxígenos (piracetam)	→ 20 hidrógenos	↔ 24
C	11.83	→	→ 8 oxígenos (perclorato)		
O	13.80		→ 4+8+m+n=14		
H	24.16		m+n= 2 2 H ₂ O	→ 4 hidrógenos	
Ajustado químico (Fórmula empírica) : Zn C ₁₂ H ₂₈ N ₄ O ₁₆ Cl ₂					

Tabla 5-73

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Zn	11.29	65.38	0.173	1
C	24.56	12.00	2.047	11.83
H	4.18	1.00	4.180	24.16
N	9.63	14.00	0.688	3.98
O	38.19	16.00	2.387	13.80
Cl	12.15	35.45	0.343	1.98
Cálculo de la fórmula empírica del complejo: $[Zn(C_6H_{10}N_2O)_2 \cdot nH_2O]_x (ClO_4)_2 \cdot mH_2O$				

Tabla 5-74

ESTADISTICA Zn C₁₂ H₂₄ N₄ O₁₄ Cl₂

	Zn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	11.29	24.56	4.18	9.63	38.19	12.15
s	0.1730	0.2212	0.2622	0.3267	---	0.1871
sem	0.0706	0.0903	0.1070	0.1334	---	0.0764
HV	11.18	24.64	4.10	9.58	38.33	12.14
t	1.5577	0.9043	0.794	0.3249	---	0.1309
p	0.0900	0.2037	0.2316	0.3792	---	0.4505
*	-	-	-	-	---	-
error %					0.36	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H₁ - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-75

ESTADISTICA Zn C₁₂ H₂₂ N₄ O₁₃ Cl₂

	Zn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	11.29	24.56	4.18	9.63	38.19	12.15
s	0.1730	0.2212	0.2622	0.3267	---	0.1871
sem	0.0706	0.0903	0.1070	0.1334	---	0.0764
HV	11.54	25.42	3.88	9.89	36.72	12.53
t	3.5403	9.5911	2.8493	1.9246	---	4.9754
p	8.2E-3	1.0E-4	0.0179	0.0561	---	2.0E-3
*	+	+	+	-	---	+
error %					4.00	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-76

ESTADISTICA Zn C₁₂ H₂₆ N₄ O₁₅ Cl₂

	Zn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	11.29	24.56	4.18	9.63	38.19	12.15
s	0.1730	0.2212	0.2622	0.3267	---	0.1871
sem	0.0706	0.0903	0.1070	0.1334	---	0.0764
HV	10.85	23.90	4.32	9.30	39.84	11.79
t	6.2309	7.2896	1.2612	2.4995	---	4.7135
p	7.7E-4	3.8E-4	0.1314	0.0273	---	2.6E-3
*	+	+	-	+	---	+
error %					4.14	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-77

$[Zn (C_6H_{10}N_2O_2)_x nH_2O] (ClO_4)_2 \cdot mH_2O$					
Elemento	Átomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Zn	1				
Cl	1.98				
N	3.98	$x = 2$	4 oxígenos (piracetam)	20 hidrógenos	↔ 24
C	11.83		8 oxígenos (perclorato)		
O	13.80		$4+8+m+n=14$		
H	24.16		$m+n=2$	4 hidrógenos	
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $Zn C_{12} H_{24} N_4 O_{14} Cl_2$					

Tabla 5-78

ESTADISTICA : Zn C₁₂ H₂₄ N₄ O₁₄ Cl₂

	Zn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	11.29	24.56	4.18	9.63	38.19	12.15
s	0.1730	0.2212	0.2622	0.3267	---	0.1871
sem	0.0706	0.0903	0.1070	0.1334	---	0.0764
HV	11.18	24.64	4.10	9.58	38.33	12.14
t	1.5577	0.9043	0.7941	0.3249	---	0.1309
P	0.0900	0.2037	0.2316	0.3792	---	0.4505
*	-	-	-	-	---	-
error %					0.36	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-79

ESTADISTICA Zn C₁₂ H₂₂ N₄ O₁₃ Cl₂

	Zn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	11.29	24.56	4.18	9.63	38.19	12.15
s	0.1730	0.2212	0.2622	0.3267	---	0.1871
sem	0.0706	0.0903	0.1070	0.1334	---	0.0764
HV	11.54	25.42	3.88	9.89	36.72	12.53
t	3.5403	9.5911	2.8493	1.9246	---	4.9754
p	8.2E-3	1.0E-4	0.0179	0.0561	---	2.0E-3
*	+	+	+	-	---	+
error %					4.00	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student; valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-80

ESTADISTICA Zn C₁₂ H₂₆ N₄ O₁₅ Cl₂

	Zn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	11.29	24.56	4.18	9.63	38.19	12.15
s	0.1730	0.2212	0.2622	0.3267	---	0.1871
sem	0.0706	0.0903	0.1070	0.1334	---	0.0764
HV	10.85	23.90	4.32	9.30	39.84	11.79
t	6.2309	7.2896	1.2612	2.4995	---	4.7135
p	7.7E-4	3.8E-4	0.1314	0.0273	---	2.6E-3
*	+	+	-	+	---	+
error %					4.14	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-81

$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción Carbono	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno
Co	1				
N	4,03	$x = 2$	12 (Piracetam)	4	20
C	15,91		4 (acetato)	4	6
O	7,92			$4+4+m+n=8$	26
H	25,73			$m+n=0$	0
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $\text{Co C}_{16} \text{H}_{26} \text{N}_4 \text{O}_8$					

Tabla 5-82

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Co	12.85	58.93	0.218	1
C	41.62	12.00	3.468	15.91
H	5.61	1.00	5.610	25.73
N	12.29	14.00	0.878	4.03
O	27.63	16.00	1.727	7.92
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$				

Tabla 5-83

ESTADÍSTICA : Co C₁₆ H₂₆ N₄ O₈

	Co	C	H	N	O
\bar{x}	12.85	41.62	5.61	12.29	27.63
s	0.2309	0.2477	0.2462	0.1989	---
sem	0.0943	0.1011	0.1005	0.0812	---
HV	12.78	41.65	5.64	12.15	27.77
t	0.7248	0.2637	0.2985	1.7860	---
p	0.2505	0.4013	0.3887	0.0671	---
*	-	-	-	-	---
error %					0.50

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estándar (s) y errores estándar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-84

ESTADISTICA : Co C₁₆ H₂₄ N₄ O₇

	Co	C	H	N	O
\bar{x}	12,85	41,62	5,61	12,29	27,63
s	0,2309	0,2477	0,2462	0,1989	---
sem	0,0943	0,1011	0,1005	0,0812	---
HV	13,30	43,35	5,42	12,64	25,29
t	4,7905	17,0761	1,8060	4,2493	---
P	2,4E-3	6,3E-6	0,0586	4,0E-3	---
*	+	+	-	+	---
error %					9,25

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-85

ESTADISTICA : Co C₁₆ H₂₈ N₄ O₉

	Co	C	H	N	O
\bar{x}	12.85	41.62	5.61	12.29	27.63
s	0.2309	0.2477	0.2462	0.1989	---
sem	0.0943	0.1011	0.1005	0.0812	---
HV	12.30	40.09	5.85	11.69	30.07
t	5.8158	13.8562	2.3881	2.7965	---
p	1.0E-3	1.7E-5	0.0313	0.0191	---
*	+	+	+	+	---
error %					8.11

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-86

$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{NH}_2\text{O}] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Cl	1,96 2				
Co	1 1				
N	3,90 4	$x = 2$		20 Hidrógenos	↕ 28
C	11,91 12		4 Oxígenos (Piracetam)		
O	7,98 8		$4 \cdot m + n = 8$ $m + n = 4$ $4\text{H}_2\text{O}$	8 Hidrógenos	
H	27,07 ?				
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $\text{Co C}_{12} \text{H}_{28} \text{N}_4 \text{O}_8 \text{Cl}_2$					

Tabla 5-87

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Co	12,25	58,93	0,208	1
C	29,74	12,00	2,478	11,91
H	5,63	1,00	5,630	27,07
N	11,37	14,00	0,812	3,90
O	26,54	16,00	1,659	7,98
Cl	14,47	35,45	0,408	1,96
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$				

Tabla 5-88

ESTADISTICA Co C H N O Cl
 12 28 4 8 2

	Co	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	12.25	29.74	5.63	11.37	26.54	14.47
s	0.2012	0.2228	0.2440	0.3843	---	0.2805
sem	0.0821	0.0910	0.0996	0.1569	---	0.1145
HV	12.12	29.63	5.76	11.52	26.34	14.61
t	1.5424	1.2275	1.3052	0.9348	---	1.2518
P	0.0918	0.1371	0.1243	0.1964	---	0.1330
*	-	-	-	-	---	-
error %					0.75	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencial) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-89

ESTADISTICA : Co C₁₂ H₂₆ N₄ O₇ Cl₂

	Co	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	12.25	29.74	5.63	11.37	26.54	14.47
s	0.2012	0.2228	0.2440	0.3843	---	0.2805
sem	0.0821	0.0910	0.0996	0.1569	---	0.1145
HV	12.59	30.77	5.56	11.97	23.93	15.17
t	4.1806	11.3037	0.7028	3.8028	---	6.1424
p	4.3E-3	4.7E-5	0.2568	6.2E-3	---	8.3E-4
*	+	+	-	+	---	+
error %					10.91	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-90

ESTADÍSTICA : $\text{Co C}_{12} \text{H}_{30} \text{N}_4 \text{O}_9 \text{Cl}_2$

	Co	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	12.25	29.74	5.63	11.37	26.54	14.47
s	0.2012	0.2228	0.2440	0.3843	---	0.2805
sem	0.0821	0.0910	0.0996	0.1569	---	0.1145
HV	11.69	28.57	5.95	11.11	28.57	14.09
t	6.7783	12.8793	3.2129	1.6783	---	3.2896
p	5.3E-4	2.5E-5	0.0118	0.0771	---	0.0109
*	+	+	+	+	---	+
error %					7.10	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-91

$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{NH}_2\text{O}] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Cl	2,01 2				
Cu	1 1				
N	2,01 1	$x = 1$		10 Hidrógenos	↕ 12
C	5,97 6		2 Oxígenos (Piracetam)		
O	3,03 3		$2+m+n=3$ $m+n=1$	2 Hidrógenos	
H	11,74 ?		1 H ₂ O		
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $\text{Cu C}_6 \text{H}_{12} \text{N}_2 \text{O}_3 \text{Cl}_2$					

Tabla 5-92

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Cu	21.55	63.55	0.339	1
C	24.30	12.00	2.025	5.97
H	3.98	1.00	3.980	11.74
N	9.56	14.00	0.683	2.01
O	16.46	16.00	1.029	3.03
Cl	24.15	35.45	0.681	2.01
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$				

Tabla 5-93

ESTADISTICA : Cu C₆ H₁₂ N₂ O₃ Cl₂

	Cu	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	21.55	24.30	3.98	9.56	16.46	24.15
s	0.2250	0.2147	0.1795	0.3281	---	0.2074
sem	0.0919	0.0877	0.0733	0.1340	---	0.0847
HV	21.57	24.44	4.07	9.50	16.29	24.10
t	0.2540	1.6923	1.1598	0.4230	---	0.5906
P	0.4048	0.0757	0.1493	0.3449	---	0.2902
*	-	-	-	-	---	-
error %					1.04	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-94

ESTADISTICA Cu C H N O Cl
 6 10 2 2 2

	Cu	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	21.55	24.30	3.98	9.56	16.46	24.15
s	0.2250	0.2147	0.1795	0.3281	---	0.2074
sem	0.0919	0.0877	0.0733	0.1340	---	0.0847
HV	22.98	26.04	3.62	10.12	11.57	25.67
t	15.6039	19.9464	300.9210	4.2053	---	17.9550
p	9.8E-6	2.9E-6	3.8E-12	4.22E-3	---	4.9E-6
*	+	+	+	+	---	+
error %					42.26	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-95

ESTADÍSTICA : Cu C₆ H₁₄ N₂ O₄ Cl₂

	Cu	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	21.55	24.30	3.98	9.56	16.46	24.15
s	0.2250	0.2147	0.1795	0.3281	---	0.2074
sem	0.0919	0.0877	0.0733	0.1340	---	0.0847
HV	20.33	23.04	4.48	8.96	20.48	-2.72
t	13.2452	123.8940	19.2513	20.5436	---	16.8919
p	2.1E-5	3.2E-10	3.4E-6	2.5E-6	---	6.6E-6
*	+	+	+	+	---	+
error %					19.62	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-96

$[Mn(C_6H_{10}N_2O_2)_x nH_2O] (CH_3COO)_2 \cdot mH_2O$						
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción Carbono	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Mn	1					
N	1.97	$x = 1$	6 (Piracetam)	2	10	
C	9.98		4 (acetato)	4	6	
O	9.07			$2+4+m+n=9$		22
H	22.50			$m+n=3$		
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $Mn C_{10} H_{22} N_2 O_9$						

Tabla 5-97

E	m_E	w_E	n_E	n_E ----- n_E más pequeño
Mn	14.85	54.94	0.270	1
C	32.38	12.00	2.698	9.98
H	6.08	1.00	6.080	22.50
N	7.46	14.00	0.533	1.97
O	39.23	16.00	2.452	9.07
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[Mn(C_6H_{10}N_2O)_2 \cdot nH_2O]_x (CH_3COO)_2 \cdot mH_2O$				

Tabla 5-98

ESTADISTICA Mn C₁₀ H₂₄ N₂ O₁₀

	Mn	C	H	N	O
\bar{x}	14.85	32.38	6.08	7.46	39.23
s	0.2059	0.2867	0.1889	0.1644	---
sem	0.0841	0.2867	0.1889	0.0671	---
HV	14.20	31.01	6.20	7.24	41.35
t	7.6938	11.7178	1.5342	3.3034	---
p	2.9E-5	3.9E-5	0.0928	0.0107	---
*	+	+	-	+	---
error %					5.13

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estándar (s) y errores estándar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-99

ESTADISTICA : Mn C₁₀ H₂₂ N₂ O₉

	Mn	C	H	N	O
\bar{x}	14.85	32.38	6.08	7.46	39.23
s	0.2059	0.2867	0.1889	0.1644	---
sem	0.0841	0.2867	0.1889	0.0671	---
HV	14.89	32.52	5.96	7.58	39.03
t	0.5156	1.1817	1.5774	1.7635	---
p	0.3141	0.1452	0.0878	0.0691	---
*	-	-	-	-	---
error %					0.51

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-100

ESTADISTICA Mn C₁₀ H₂₀ N₂ O₈

	Mn	C	H	N	O
\bar{x}	14.85	32.38	6.08	7.46	39.23
s	0.2059	0.2867	0.1889	0.1644	---
sem	0.0841	0.2867	0.1889	0.0671	---
HV	15.65	34.19	5.70	7.98	36.47
t	9.5578	15.4481	4.9482	7.7245	---
p	1.0E-4	1.0E-5	2.1E-3	2.9E-4	---
*	+	+	+	+	---
error %					7.57

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-101

$[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$						
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno		
Cl	2.00					
Cd	1					
N	2.02	$x = 1$			10 Hidrógenos	↕ 12
C	6.04		2 Oxígenos (Piracetam)		2 Hidrógenos	
O	3.01		$2+m+n=3$ $m+n=1$			
H	12.12					
Ajustado químico (Fórmula empírica) : $\text{Cd C}_6 \text{H}_{12} \text{N}_2 \text{O}_3 \text{Cl}_2$						

Tabla 5-102

E	m _E	w _E	n _E	n _E ----- n _E más pequeño
Cd	32.64	112.40	0.290	1
C	21.06	12.00	1.755	6.04
H	3.52	1.00	3.520	12.12
N	8.23	14.00	0.588	2.02
O	13.97	16.00	0.873	3.01
Cl	20.58	35.45	0.580	2.00
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_x \text{nH}_2\text{O}] \text{Cl}_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$				

Tabla 5-103

ESTADISTICA : Cd C₆ H₁₂ N₂ O₃ Cl₂

	Cd	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	32.64	21.06	3.52	8.23	13.97	20.58
s	0.1695	0.2433	0.1719	0.2837	---	0.1472
sem	0.0692	0.0993	0.0702	0.1158	---	0.0601
HV	32.73	20.96	3.49	8.15	13.97	20.67
t	1.3008	0.9898	0.3800	0.6763	---	1.4422
p	0.1250	0.1839	0.3598	0.2644	---	0.1044
*	-	-	-	-	---	-
error %					0	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-104

ESTADISTICA : Cd C₆ H₁₄ N₂ O₄ Cl₂

	Cd	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	32.64	21.06	3.52	8.23	13.97	20.58
s	0.1695	0.2433	0.1719	0.2837	---	0.1472
sem	0.0692	0.0993	0.0702	0.1158	---	0.0601
HV	31.10	19.92	3.87	7.75	11.71	19.64
t	22.2589	11.4584	5.0351	4.1297	---	15.6980
p	1.7E-6	4.4E-5	1.9E-3	4.5E-3	---	9.5E-6
*	+	+	+	+	---	+
error %					16.17	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-105

ESTADÍSTICA : Cd C₆ H₁₀ N₂ O₂ Cl₂

	Cd	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	32,64	21,06	3,52	8,23	13,97	20,58
s	0,1695	0,2433	0,1719	0,2837	---	0,1472
sem	0,0692	0,0993	0,0702	0,1158	---	0,0601
HV	34,54	22,12	3,07	8,60	9,83	21,82
t	27,4623	10,6867	6,3651	3,2088	---	20,5794
p	5,9E-7	6,2E-5	7,0E-4	0,0119	---	2,5E-6
*	+	+	+	+	---	+
error %					42,11	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estándar (s) y errores estándar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_A - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-106

$[Zn(C_6H_{10}N_2O_2)_x nH_2O]Cl_2 \cdot mH_2O$					
Elemento	Atomos	Deducción Ligando	Deducción agua (oxígeno)	Deducción Hidrógeno	
Cl	1.99	2			
Zn	1	1			
N	3.99	4 → x = 2		20 Hidrógenos	↕ 24
C	11.96	12 →	4 Oxígenos (Piracetam)	4 Hidrógenos	
O	5.95	6 →	4 + m + n = 6 m + n = 2 2 H ₂ O		
H	23.99	?			
Ajustado químico (Fórmula empírica) : Zn C ₁₂ H ₂₄ N ₄ O ₆ Cl ₂					

Tabla 5-107

E	m _E	w _E	n _E	n _E ----- n _E más pequeño
Zn	14.39	65.38	0.220	1
C	31.59	12.00	2.632	11.96
H	5.28	1.00	5.280	23.99
N	12.28	14.00	0.877	3.99
O	20.96	16.00	1.310	5.95
Cl	15.50	35.45	0.437	1.99
Cálculo de la fórmula empírica del complejo : $[Zn(C_6H_{10}N_2O)_2 x nH_2O]Cl_2 \cdot mH_2O$				

Tabla 5-108

ESTADISTICA · Zn C₁₂ H₂₄ N₄ O₆ Cl₂

	Zn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	14.39	31.59	5.28	12.28	20.94	15.50
s	0.1908	0.1889	0.2618	0.1983	---	0.2494
sem	0.0779	0.0771	0.1069	0.0810	---	0.1018
HV	14.32	31.55	5.26	12.27	21.04	15.56
t	0.9417	0.5187	0.1872	0.2264	---	0.5728
p	0.1948	0.3130	0.4294	0.4149	---	0.5728
*	-	-	-	-	---	-
error %					0.38	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-109

ESTADISTICA ; Zn C₁₂ H₂₆ N₄ O₇ Cl₂

	Zn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	14,39	31.59	5.28	12.28	20,94	15,50
s	0.1908	0.1889	0.2618	0.1983	---	0.2494
sem	0.0779	0.771	0.1069	0.0810	---	0.1018
HV	13.78	30,35	5.48	11.80	23.61	14.97
t	7.8759	16,0800	1.8715	6.0311	---	5.2211
p	2,6E-4	8,4E-6	0.0601	9.0E-4	---	1.7E-3
*	+	+	+	+	---	+
error %					11,22	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandard (s) y errores estandard de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H_0 (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H_0 y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-110

ESTADISTICA : Zn C₁₂ H₂₂ N₄ O₅ Cl₂

	Zn	C	H	N	O	Cl
\bar{x}	14.39	31.59	5.28	12.28	20.94	15.50
s	0.1908	0.1880	0.2618	0.1983	---	0.2494
sem	0.0779	0.0771	0.1069	0.0810	---	0.1018
HV	14.91	32.85	5.02	12.77	18.25	16.96
t	6.6346	16.3393	2.4330	5.9487	---	14.3212
P	5.8E-4	7.8E-6	0.0296	9.5E-4	---	1.4E-5
*	+	+	+	+	---	+
error %					14.84	

Valores medios (\bar{x}), junto con sus desviaciones estandar (s) y errores estandar de la media (sem), correspondientes a los porcentajes de los elementos correspondientes al complejo, y valores teóricos correspondientes (HV). Resultados del ensayo "t" de Student: valores (t), probabilidad para la hipótesis nula H₀ (p) y significación estadística de la diferencia (para el rechazo de H₀ y aceptación de H_a - hipótesis alternativa) (*).

En el caso de los porcentajes de O (establecidos por diferencia) se expone el error porcentual (error %) hallado respecto al valor calculado.

Tabla 5-111

5.2 - EVALUACION ESTADISTICA

De acuerdo con el estudio estadístico realizado, se deduce que los complejos sintetizados se ajustan a las fórmulas siguientes:

<u>ACETATOS</u>	<u>CLORUROS</u>	<u>PERCLORATOS</u>
$ZnC_{10}H_{18}N_2O_7$	$ZnC_{12}H_{24}N_4O_6Cl_2$	$ZnC_{12}H_{24}N_4O_{14}Cl_2$
$NiC_{16}H_{30}N_4O_{10}$	$NiC_{12}H_{24}N_4O_6Cl_2$	$NiC_{12}H_{28}N_4O_{16}Cl_2$
$CuC_{10}H_{18}N_2O_7$	$CuC_6H_{12}N_2O_3Cl_2$	$CuC_{12}H_{24}N_4O_{14}Cl_2$
$CoC_{16}H_{26}N_4O_8$	$CoC_{12}H_{28}N_4O_8Cl_2$	$CoC_{12}H_{24}N_4O_{14}Cl_2$
$MgC_{16}H_{30}N_4O_{10}$	$MgC_{12}H_{24}N_4O_6Cl_2$	$MnC_{12}H_{28}N_4O_{16}Cl_2$
$CdC_{10}H_{18}N_2O_7$	$CdC_6H_{12}N_2O_3Cl_2$	
$LiC_8H_{15}N_2O_5$	$MnC_{12}H_{28}N_4O_8Cl_2$	
$MnC_{16}H_{30}N_4O_{10}$		
$MnC_{10}H_{22}N_2O_9$		

BIBLIOGRAFIA

- 5.1 MICROSTÀT RELEASE 4.1 ECOSOFT, INC, Indianapo-
lis, IN4622 USA.
- 5.2 Wayne W.Daniel. " Bioestadística" Editorial
Limusa (Mexico) (1987).

6- ESPECTROSCOPIA IR

ESPECTROSCOPIA IR

6.1. INTRODUCCION

La espectroscopía infrarroja es uno de los métodos más utilizado para la investigación de estructuras moleculares.

El objeto de su utilización en el trabajo que se describe, es permitir la caracterización del ligando orgánico en los complejos sintetizados, así como averiguar la forma de unirse el 2-oxo-1-pirrolidinacetamida al metal central en los compuestos de coordinación obtenidos.

La espectroscopía infrarroja está relacionada con las vibraciones en los enlaces entre distintos átomos. Cuando un enlace determinado pasa de un estado vibracional a otro distinto, la molécula absorbe radiaciones cuyas energías corresponden a la región del infrarrojo próximo del espectro

electromagnético. Esta radiación es suficiente para provocar además de los tránsitos vibracionales, otros rotacionales, apareciendo en el espectro tránsitos superpuestos de rotación-vibración. Por ello no aparecen líneas sino bandas, de un cambio vibracional acompañado de varios rotacionales (6.1); estas bandas se presentan entre 4000 cm^{-1} y 666 cm^{-1} .

De todas formas el estudio de nuestras moléculas se realiza en estado sólido, por lo que el entorno de las mismas puede dificultar o evitar su rotación sin alterar la vibración.

La mayoría de los compuestos absorben radiación en la región espectral del infrarrojo y estas absorciones se atribuyen a la vibración de los enlaces entre los átomos que constituyen la molécula y que se producen generalmente, a la misma frecuencia; esto es fundamental en el análisis cualitativo. Es decir mediante las frecuencias de vibración en el infrarrojo, se puede determinar la presencia en una molécula de ciertos grupos funcionales, así como las interacciones de enlace que pueden producirse.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares (6.2) :

- alargamiento
- flexión.

Una vibración de alargamiento presenta un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace, de tal modo que la distancia interatómica aumenta o dismi-

nuye. La vibración de flexión puede consistir en un cambio en los ángulos de enlace, entre los enlaces con un átomo común o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula.

En las vibraciones de alargamiento, la frecuencia es mucho más elevada que en las de flexión. (6.3)

Las vibraciones que se observan en el infrarrojo son sólo las que dan por resultado un cambio rítmico del momento dipolar de la molécula; puesto que el mecanismo por el cual la energía es transferida, desde la radiación a la molécula, puede explicarse como sigue:

Si la molécula vibra, posee un momento dipolar, éste será mayor o menor según que el enlace de la molécula se haya distorsionado o comprimido por acción de la vibración (6.4). Si este dipolo oscilante está en fase con el campo eléctrico de la radiación; es decir, coincide la frecuencia de la vibración molecular con la de la radiación, el campo eléctrico de ésta, interaccionará con el de la molécula, de forma que ésta presenta mayor vibración. De esta forma se podrá producir un salto desde un nivel vibracional a otro.

6.2-PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros en el infrarrojo del presente trabajo se han realizado en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER modelo 577. Sus características técnicas se resumen a continuación:

Rango abcisa.....	4000 hasta 200 cm^{-1}
Exactitud de la abcisa.....	más de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ de 4000-2000 cm^{-1} más de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ de 2000-200 cm^{-1}
Repetibilidad en abcisas.....	2 cm^{-1} de 4000 a 2000 cm^{-1} 1 cm^{-1} de 2000 a 200 cm^{-1}
Rango de ordenada.....	0 - 100 % en trans- mitancia
Exactitud en ordenada.....	± 1 % transmitancia
Repetibilidad en ordenada.....	1 %
Resolución.....	3 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} 1.6 cm^{-1} a 1000 cm^{-1}

Entre las distintas posibilidades de trabajo que ofrece dicho aparato, seleccionamos una velocidad de registro de 400 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$, en la región de 4000 a 2000 cm^{-1} , y de 200 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$, en la región de 2000 a 350 cm^{-1} que corresponde a una velocidad de registro denominada media, que es la más apropiada para el trabajo de naturaleza cualitativa.

Para el examen de las muestras en el infrarrojo preparamos emulsiones con dos líquidos viscosos: Nújol y Fluorolube.

El nújol es un líquido especialmente indicado para la dispersión de muestras sólidas.

Presenta cuatro regiones de absorción en el espectro debido a que es un compuesto formado por una mezcla de hidrocarburos saturados de cadena larga. Muestra una banda a $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración de valencia C - H, otra a $1468-1379\text{ cm}^{-1}$ por la vibración de torsión del grupo metileno, y a 720 cm^{-1} una banda ancha y débil debida a la vibración de balanceo de grupos metileno.

Para la preparación de la muestra, se procede como detalla a continuación: (6.5)

Se pulveriza previamente la sustancia a analizar (ligando y complejos metálicos), en un mortero de ágata, hasta la obtención de un polvo finamente dividido, sobre el que se depositan dos o tres gotas de nújol, se mezcla hasta obtener una suspensión homogénea.

Se colocan dos o tres gotas de ésta entre dos placas de NaCl (transparente a la radiación infrarroja) formándose una película fina de la suspensión. Las dos placas se disponen en una célula desmontable para ser incluida en el espectrofotómetro.

La existencia de bandas de absorción de las muestras en las regiones del espectro en que absorbe el nujol, obligó a sustituir éste por otro agente de emulsión.

Se usó fluorolube (perfluorocueroseno) que absorbe en las regiones de $1300-1100\text{ cm}^{-1}$ y $1000-900\text{ cm}^{-1}$, dejando libres de bandas las regiones en que absorbe el nujol.

La preparación de la muestra con fluorolube se realiza de la misma forma que con nujol. Los espectros con ambos agentes de emulsión se mostrarán en las páginas siguientes.

En los complejos cuyo anión no era el perchlorato y que por tanto no estaban sometidos a unas precauciones estrictas, que evitasen su detonación, la técnica empleada fue la siguiente:

Consiste en pulverizar unos 10 mg de la muestra, añadir, unos 100 mg de KBr y continuar moliendo hasta que la muestra se haya mezclado por completo. La mezcla se transfiere a una matriz que se comprime hasta obtener un disco claro. La presión que se aplica debe ser de 1000 a 3000 Kg/cm^2 .

En general, un comprimido permite el examen de la muestra sin bandas de absorción que interfieran.

6.3-INTERPRETACION DE RESULTADOS

El valor de la espectroscopía infrarroja en el trabajo que se describe, se debe a que permite obtener datos acerca de los grupos funcionales presentes en las moléculas, así como construir hipótesis sobre la estructura de los complejos en relación a la del ligando.

Cuando una molécula vibra lo hace como un todo unitario. Es incorrecto hablar de vibraciones de un enlace individual o de un determinado grupo atómico de una molécula. Sin embargo, algunos enlaces y grupos atómicos mantienen cierta individualidad dentro de la molécula, en el sentido de que poseen vibraciones características, que afectan sobre todo al enlace o grupo considerado. Estas se mantienen constantes en moléculas diferentes, siempre que los alrededores sean análogos.

Esta absorción a una frecuencia, que es característica de un determinado grupo, sirve para indicar la presencia de este grupo en el compuesto a estudiar.

Por otra parte, además de algunas vibraciones características, la molécula tiene un número mayor de vibraciones, llamadas de esqueleto, debidas a la trama molecular a la que están unidos los grupos. Estas vibraciones varían mucho de unas moléculas a otras, lo que hace que cada molécula posea

un espectro infrarrojo único. Sirven para la identificación de moléculas por comparación con los espectros obtenidos previamente (6.6).

La molécula de partida, posee un grupo funcional amida, otro lactama, así como una cadena carbonada cíclica y otra lineal, figura 6.1 .

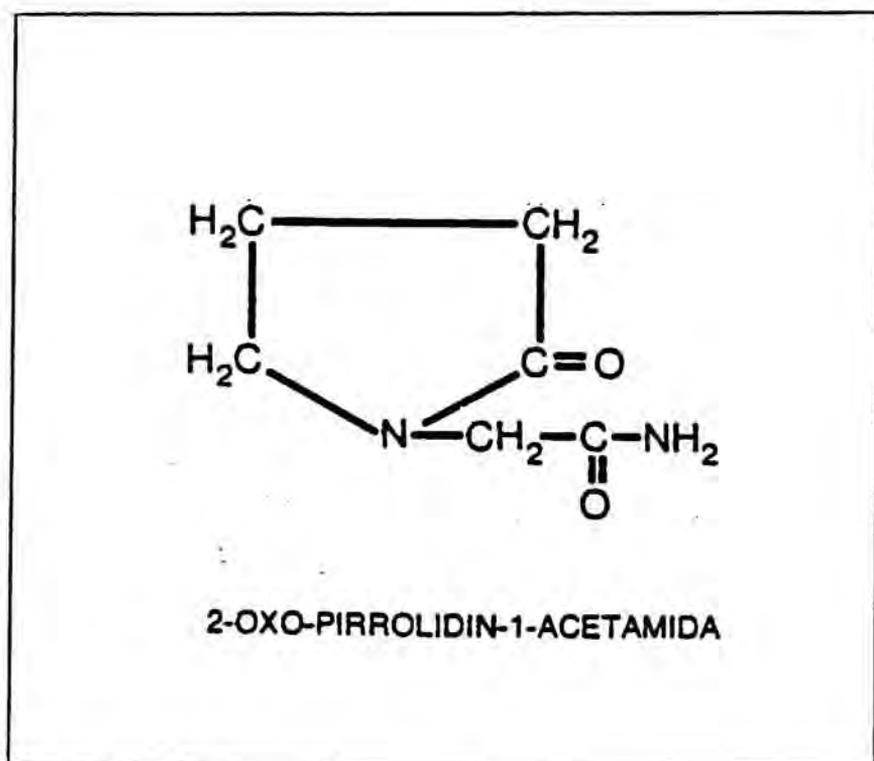
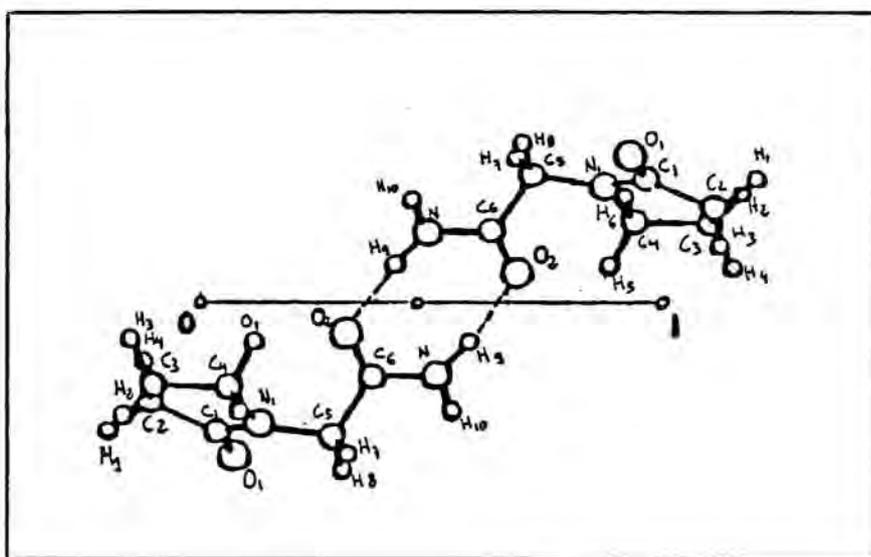


Figura 6-1

Estos grupos funcionales al ser sometidos a una radiación infrarroja, originan bandas en el espectro que aparecen a unas frecuencias características.

Además para el estudio e interpretación de los espectros de infrarrojos del 2-oxo-1-pirrolidinacetamida, es importante tener presente la existencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares, entre el átomo de O(2) y el H(9). Figura



Moléculas de Piracetam enlazadas por puentes de hidrógeno.

Figura 6-2

Se establecen porque hay un grupo dador de protones $-NH_2$ y un aceptor de protones $-C=O$. El enlace por puentes de hidrógeno altera la constante de fuerza de ambos grupos; así, las frecuencias de las vibraciones de alargamiento y flexión se alteran.

Las bandas de alargamiento $-N-H$ se mueven a longitudes de onda mayores, normalmente con el aumento de la intensidad y la amplitud de la banda.

La frecuencia de alargamiento del grupo aceptor $-C=O$ también se reduce pero en menor grado que el grupo dador de protones. La vibración de flexión $-N-H$ normalmente se desplaza a una longitud de onda más corta cuando se presenta flexión; este desplazamiento es menos pronunciado que el correspondiente a la frecuencia de alargamiento.

Otro hecho a tener en cuenta a la hora de interpretar los espectros de infrarrojo de los complejos sintetizados, es la presencia de moléculas de H_2O . Pueden ser de dos tipos; de cristalización y de coordinación. No es fácil asignar las frecuencias propias de cada una de ellas, ya que no existe una frontera clara en la asignación. La primera se refiere a moléculas de agua atrapadas en la red cristalina, ya sea por puentes de hidrógeno débiles al anión, por enlaces iónicos débiles al catión o por ambos. La segunda se refiere a enlaces parcialmente covalentes entre las moléculas de agua y el catión central. (6.7)

En general el agua de red absorbe a 3550-3200 cm^{-1} , debidas a las vibraciones de alargamiento simétricas y antisimétricas del grupo -OH- .

En los complejos estudiados, el 2-oxo-1-pirrolidinacetamida (Piracetam) está coordinado al menos a un átomo adicional, el átomo de metal, por lo que las longitudes, ángulos y fuerzas de enlace en el interior de dicho ligando se alteran, aunque solo sea debilmente.

Esto significa que el espectro infrarrojo de un ligando coordinado, diferirá del espectro del mismo ligando libre y, en algunos casos, será posible establecer una relación entre las modificaciones que se producen en el espectro y los cambios de geometría, así como obtener la información acerca de la estructura del complejo.

Las diferencias que se encuentran entre los espectros del ligando libre y enlazado se clasifican:

- 1) Variaciones en la posición de las bandas, es decir, en la frecuencia de absorción.
- 2) Modificaciones en las intensidades relativas de las bandas.
- 3) Aparición de nuevas frecuencias de vibración (nuevas bandas).

4) Desdoblamiento de bandas en otras.

La interpretación de los espectros obtenidos se ha realizado en dos fases:

- 1) Asignación de las bandas características del espectro del ligando libre.
- 2) Estudio comparativo de los espectros del ligando libre y de los complejos metálicos del mismo.

6.4- ASIGNACION DE LAS BANDAS CARACTERISTICAS

DEL 2-OXO-1-PIRROLIDINACETAMIDA

Realizamos el estudio de los espectros en dos regiones:

- a) de 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}
- b) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}

a) Región de 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

En esta región encontramos las absorciones debidas a la vibración de tensión del -N-H de la amida, así como las debidas a las vibraciones de tensión de los grupos $-\text{CH}_2-$.

La vibración de tensión del grupo -N-H origina dos bandas, una a 3350 cm^{-1} , que corresponde a la tensión asimétrica y otra a frecuencia más baja, 3170 cm^{-1} , originada por la tensión simétrica del grupo -N-H de la amida. (6.8)

El hecho de que la vibración de tensión del grupo -N-H origine dos bandas a las frecuencias indicadas, refleja la existencia de puentes de hidrógeno entre las moléculas de Piracetam. (6.9)

La vibración de tensión del grupo $(-\text{CH}_2-)$ origina dos bandas a 2865 y 2845 cm^{-1} .

b) Región de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

En esta región se asignan las bandas correspondien-

tes a las vibraciones de tensión del grupo $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-}$ de amida y lactama, de deformación del grupo -N-H , de tensión del grupo -C-N- de la lactama, así como de vibración fuera del plano del grupo -N-H de la amida.

La presencia de una lactama con anillo de cinco miembros (6.10) se refleja por un hombro a 1725 cm^{-1} , correspondiente a la absorción por la vibración de tensión del grupo -C=O .

La vibración de tensión del grupo -C=O de la amida primaria provoca una absorción a 1650 cm^{-1} . Esta banda se denomina "BANDA AMIDA I". Aparece a longitudes de onda mayores que la absorción de carbonilo "normal", debido al efecto de resonancia. La posición de la absorción depende de los factores del medio. Los grupos que atraen electrones y que se encuentran unidos al nitrógeno, incrementan la frecuencia de absorción, ya que compiten con el oxígeno del carbonilo por los electrones del nitrógeno, con lo cual se incrementa la constante de fuerza del enlace -C=O . (6,11)

La absorción característica a 1645 cm^{-1} confirma la presencia de una amida primaria. Se origina por la vibración de deformación del grupo -N-H de la amida primaria del Piracetam. Se denomina "BANDA AMIDA II". Presenta una intensidad equivalente a la mitad o tercera parte de la banda de absorción del -C=O . Se encuentra bajo la envolvente de la

banda amida I .

La absorción característica a 1330 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión del -C-N- de la lactama.

La vibración de flexión fuera del plano del grupo -N-H origina una banda que aparece a frecuencias de $600\text{-}670\text{ cm}^{-1}$.

6,5-ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ESPECTROS DEL

LIGANDO LIBRE Y DE LOS COMPLEJOS METALICOS

Los espectros de infrarrojo de los complejos del Piracetam sintetizados son muy semejantes; las frecuencias a las que aparecen los máximos de absorción de radiación infrarroja coinciden. Aunque se han asignado las bandas características en todos los complejos sintetizados, como queda constancia en la tabla 6,1, el estudio se ha centrado en la comparación de las frecuencias de absorción del Piracetam y del piracetam-Co.

El estudio comparativo se realiza igualmente en dos regiones:

- a) de 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}
- b) de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}

a) Región de 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

La posible modificación de la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo -N-H de la amida, que origina dos bandas a 3350 y 3170

Tabla 6-1

	<u>LIGANDO</u>	<u>COMPLEJO</u>
Tensión -OH (H ₂ O)	-----	3310-3460 cm ⁻¹
Tensión -C=O (amida) Deformación -N-H	1630-1660 cm ⁻¹	1630-1685 cm ⁻¹
Flexión fuera del plano -N-H	610-650 cm ⁻¹	625-660 cm ⁻¹
Flexión -C-N- (Lactama)	1330 cm ⁻¹	1315 cm ⁻¹

Diferencias significativas entre el Piracetam y el complejo Piracetam-Co (anión perclorato).

no puede observarse, debido a que en los complejos la banda de absorción por vibración de tensión del grupo -OH del agua la solapa.

La falta de un máximo en la región de (3150-3200) sugiere que, posiblemente, en los complejos sintetizados no se mantienen los puentes de hidrógeno intermoleculares y por consiguiente que el piracetam no se presenta como dímero.

Esta idea es consistente con el hecho de que los lugares de formación de puentes de hidrógeno intermoleculares están implicados en la formación de enlaces de coordinación en los complejos.

Por otra parte, como veremos mediante el estudio por difracción de rayos X, la ordenación molecular en el edificio cristalino es radicalmente distinta en el ligando puro y en los complejos.

En cuanto al estudio de la banda que origina la vibración de tensión del grupo -OH del agua (6.11), podemos decir que cuando ésta no está asociada se produce alrededor de 3500 cm^{-1} ; si el agua está coordinada al catión, la banda aparece entre $3250\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$. Puede decirse pues, que una disminución en el número de onda de la banda de $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, indica que el átomo de oxígeno de la molécula de agua está coordinado al catión.

Como se aprecia en los espectros correspondientes a los complejos Piracetam-Metal, se presentan máximos por debajo de 3500 cm^{-1} , lo cual es una demostración de la existencia de moléculas de agua coordinadas al catión.

Las bandas de absorción del grupo $-\text{CH}_2-$, en los complejos de cobalto, níquel y manganeso aparecen desplazadas a 2900 cm^{-1} y 2860 cm^{-1} , indicando la formación de un quelato.

b) Región de 2000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

-El hombro que aparece a 1725, en el Piracetam libre, asignado a la vibración del grupo $-\text{C}=\text{O}$ de la lactama, no se ha modificado en los espectros de los complejos.

-La banda amida II y su envolvente amida I, que se presenta en el espectro del Piracetam libre entre $1630-1660\text{ cm}^{-1}$, aparece a la misma frecuencia pero con mayor amplitud; debido a que el nitrógeno de la amida primaria no se coordina con el metal central, como se confirmará posteriormente.

El grupo $-\text{C}-\text{N}-$ de la lactama absorbe a 1330 cm^{-1} cuando forma parte del Piracetam libre. En los espectros de los complejos origina una banda desplazada hacia frecuencias más bajas, (1310, 1315 y 1325). Este hecho pone de manifiesto que la vibración de flexión del enlace C-N de la lactama se ve modificado por la coordinación del nitrógeno con el metal central.

-La amplia banda que se observa a $610-650\text{ cm}^{-1}$ en el espectro del Piracetam libre y que corresponde a la absorción del grupo N-H por vibración de flexión

fuera del plano, aparece desdoblada en dos bandas obsevables en los espectros de los complejos a las siguientes frecuencias:

625 y 660 cm^{-1}

620 y 670 cm^{-1}

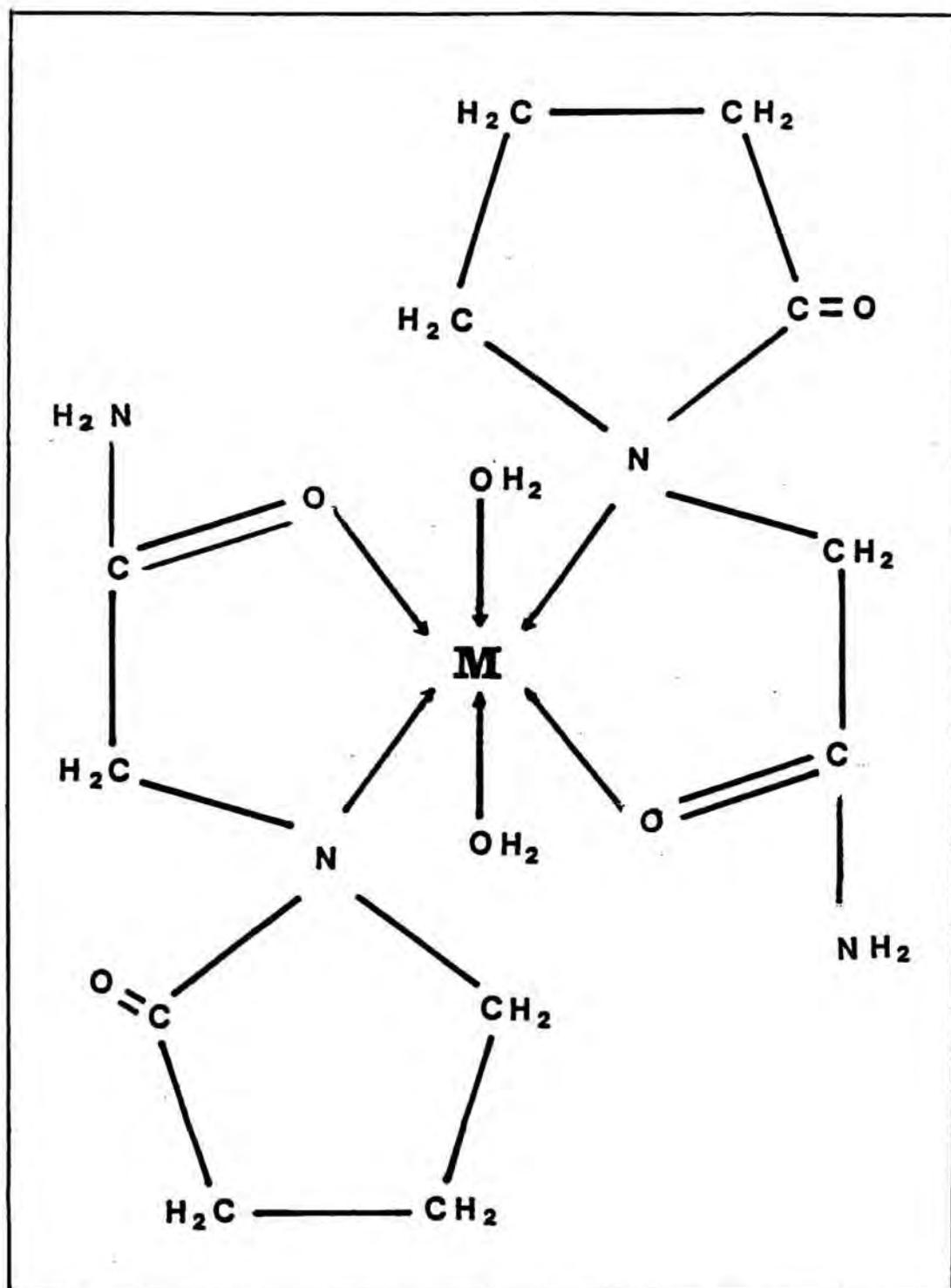
620 y 650 cm^{-1}

Para confirmar el carácter coordinado de las moléculas de agua presentes en los complejos sintetizados, sometimos el compuesto $\text{Co}(\text{Piracetam})_2 (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a 100°C , durante 72 horas; a esta temperatura pierde toda el agua, excepto la coordinada. La aparición en el espectro de infrarrojo de este complejo de una amplia banda entre 3250 y 3450 cm^{-1} , revela la presencia de agua coordinada. Este hecho es extensivo para el resto de complejos.

Teniendo como base los datos obtenidos del estudio de los espectros en el infrarrojo del Piracetam y sus complejos metálicos podemos construir una hipótesis sobre la forma en que el ligando se enlaza con el metal central.

El metal probablemente se coordina con el átomo de nitrógeno del grupo lactama, el oxígeno del grupo carbonilo de la amida primaria y con los átomos de oxígeno de las moléculas de agua presentes, figura 6.3 .

Figura 6-3



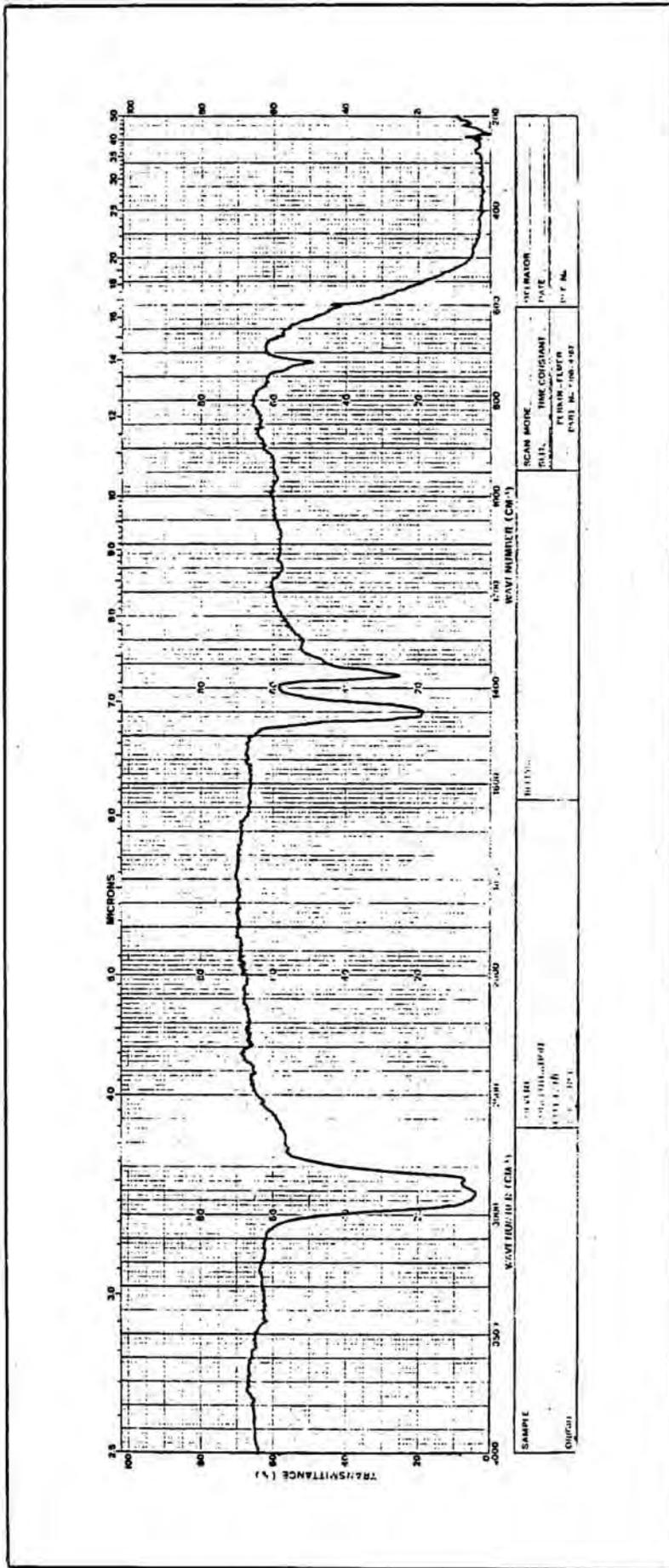


Figura 6-4 Espectro infrarrojo de la especie nájol.

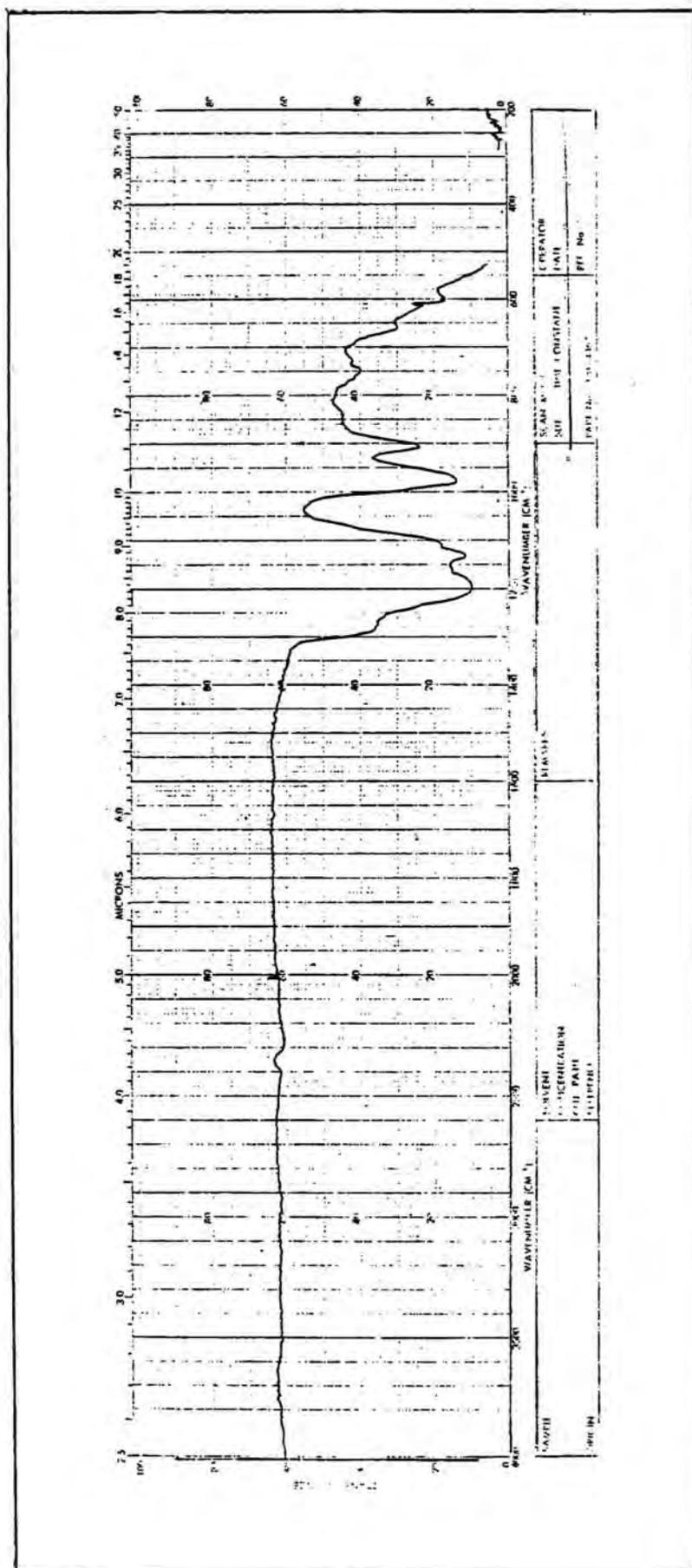


Figura 6-5 Espectro infrarrojo de la especie fluorolube,

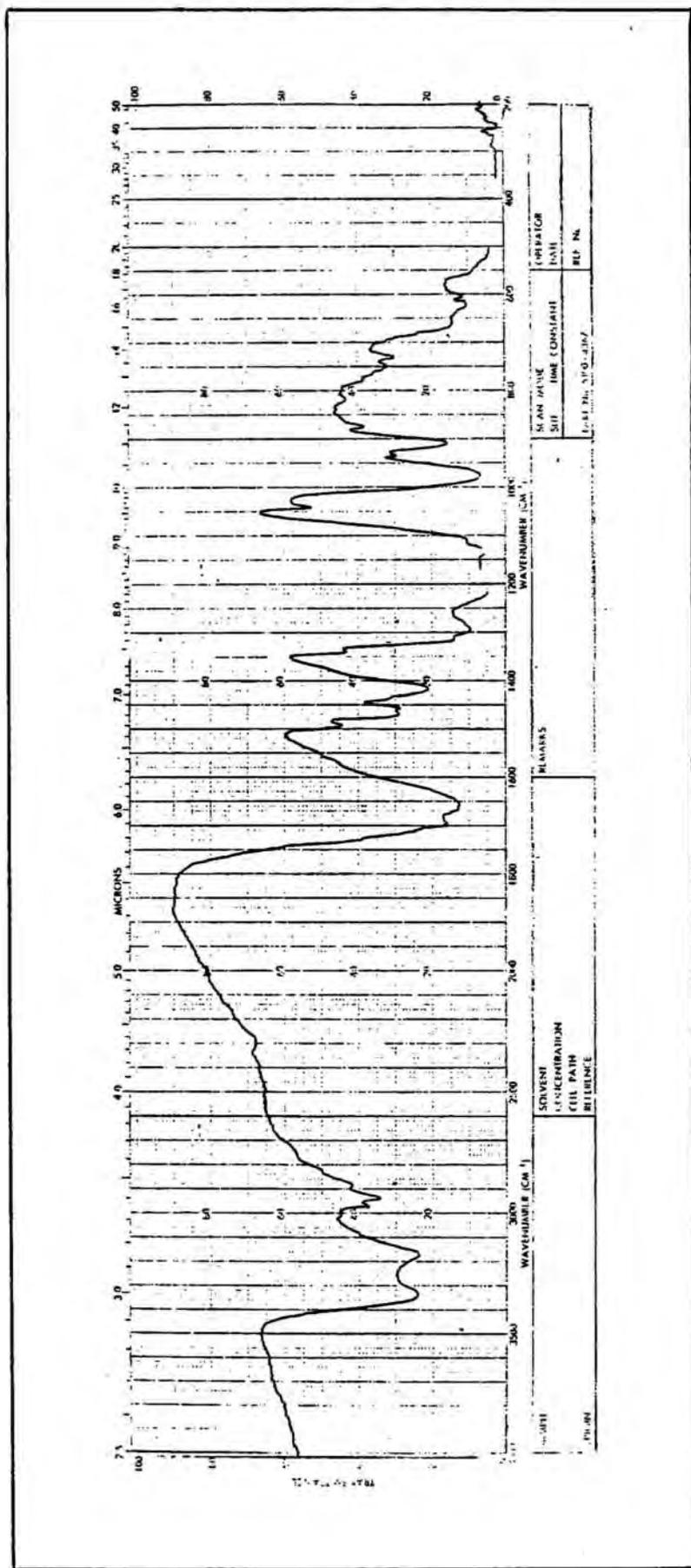


Figura 6-6 Espectro infrarrojo de la especie C H N O realizado en fluorolube.
6 10 2 2

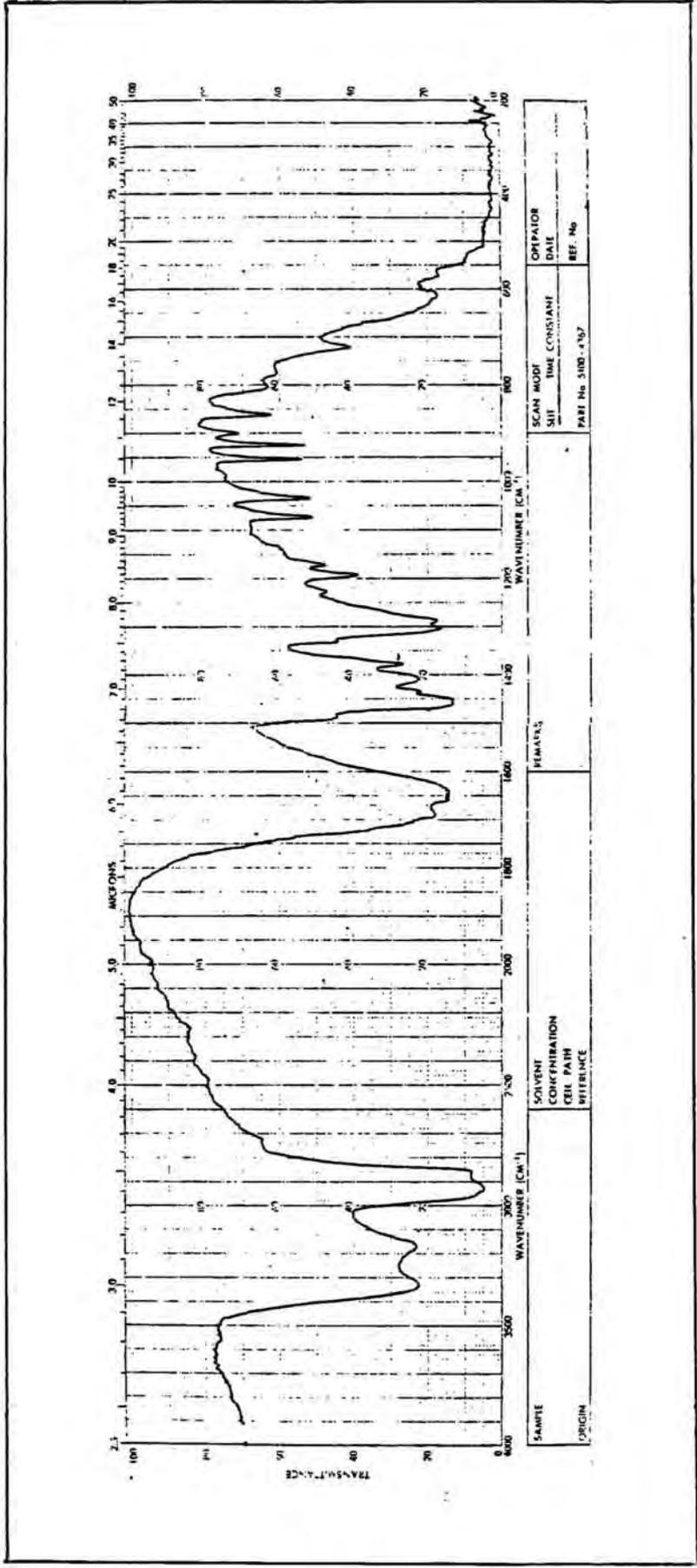


Figura 6-7 Espectro infrarrojo de la especie C H N O realizado en nújol.
6 1 0 2 2

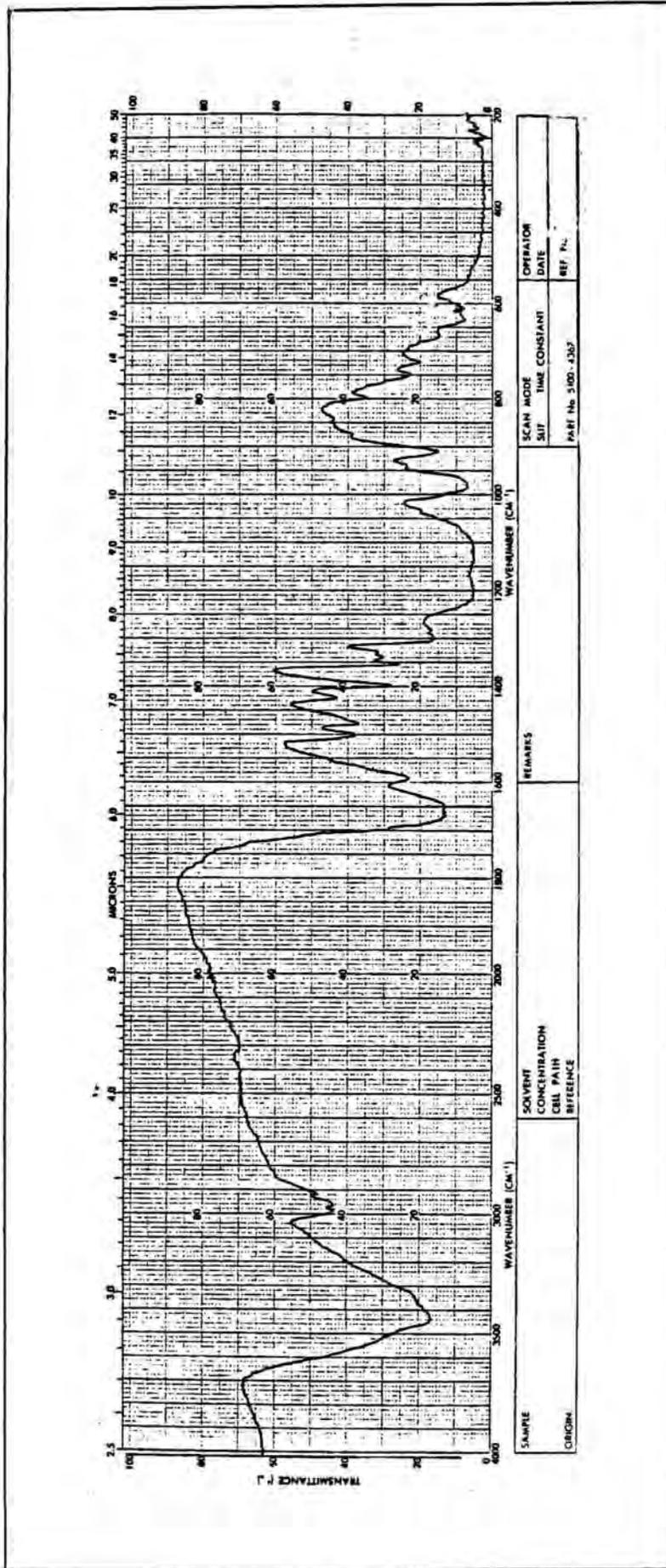


Figura 6-8 Espectro infrarrojo de la especie Ni C H N O Cl realizado en fluorolube.
12 28 4 16 2

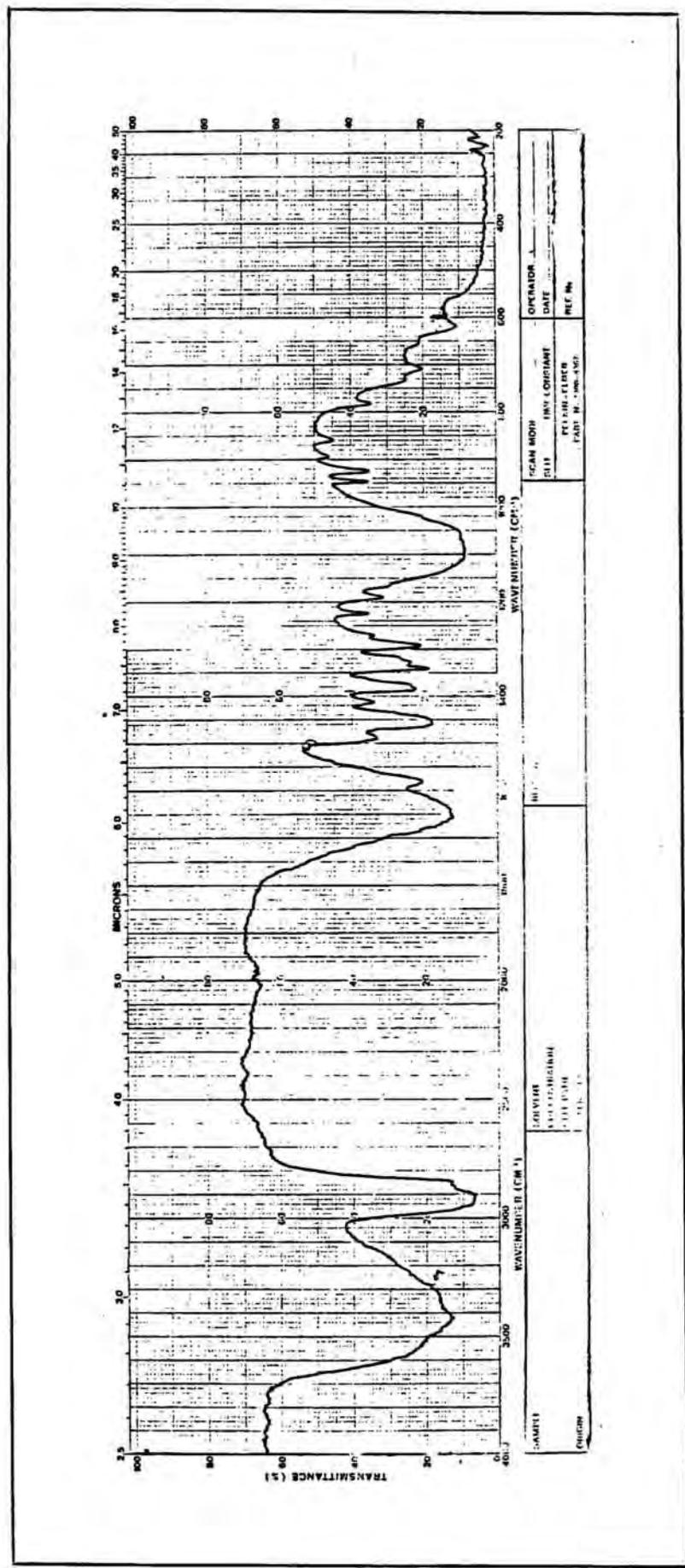


Figura 6-9 Espectro infrarrojo de la especie Ni C H N O Cl realizado en nújol. 12 28 4 16 2

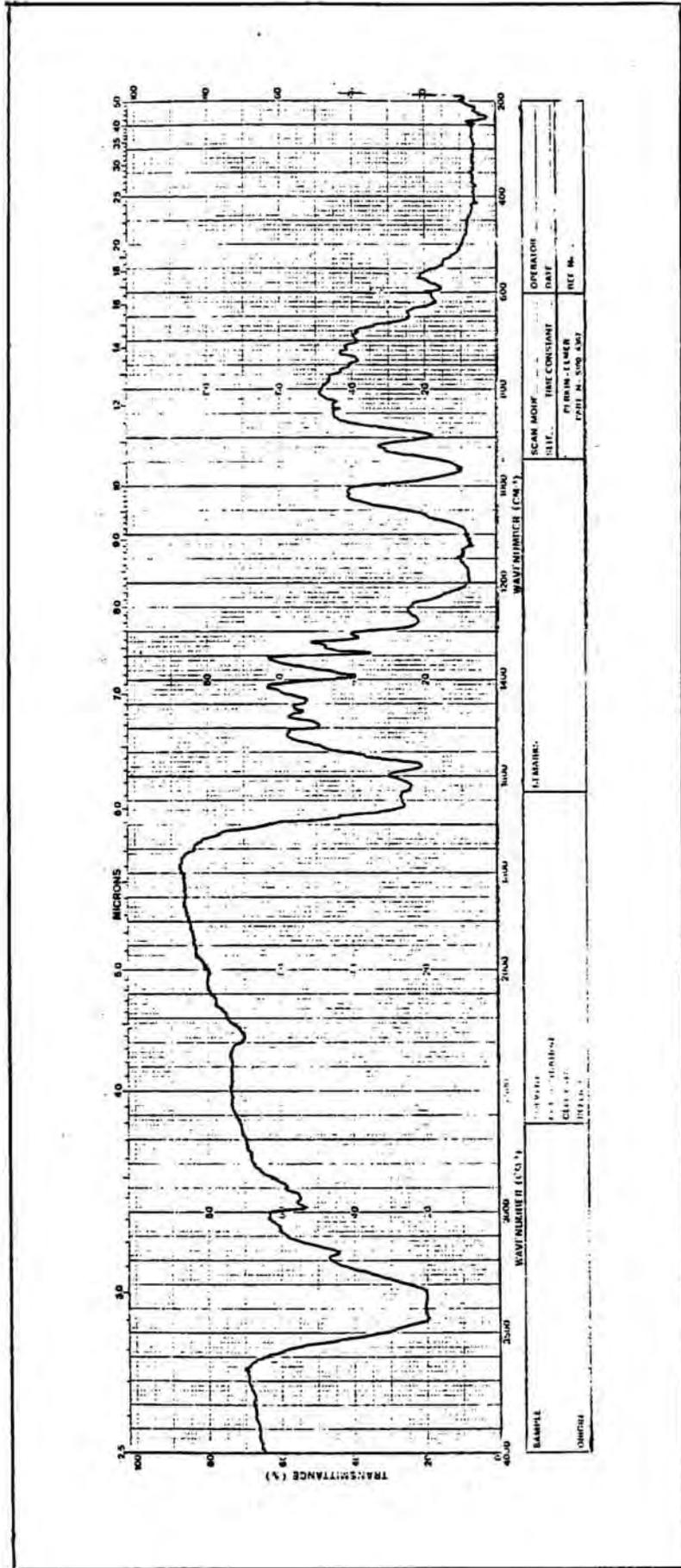


Figura 6-10 Espectro infrarrojo de la especie Mn C H N O Cl realizado en fluorolube.
12 28 4 16 2

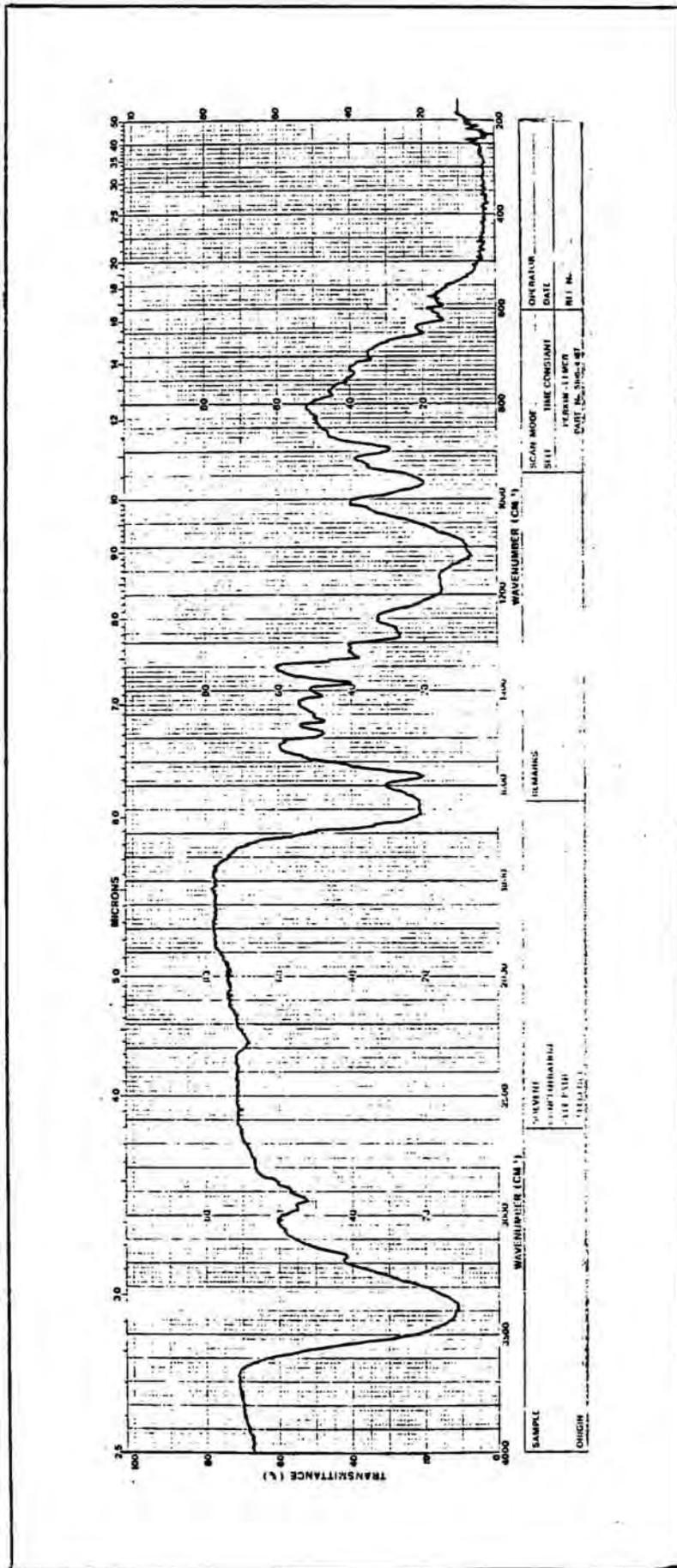


Figura 6-12 Espectro infrarrojo de la especie Zn C H N O Cl realizado en fluorolube.
12 24 4 14 2

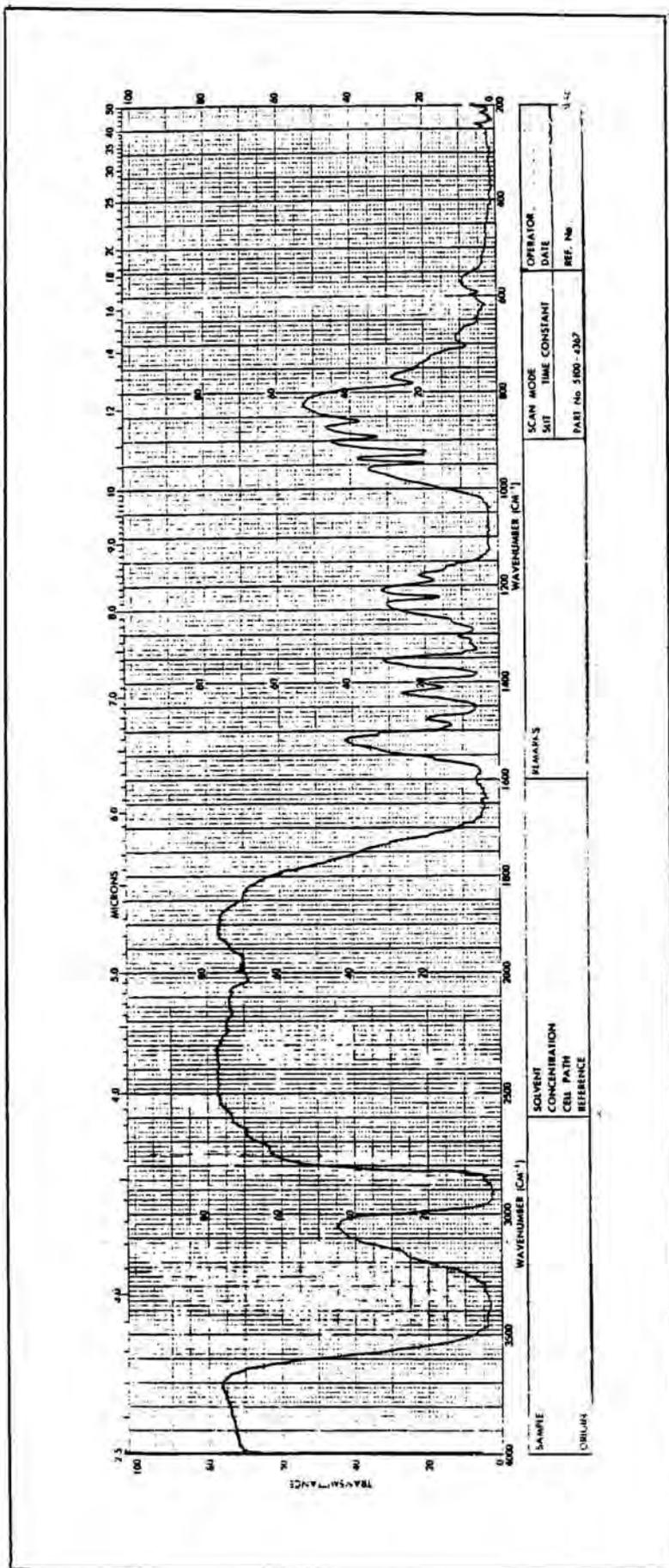


Figura 6-13 Espectro infrarrojo de la especie Zn C H N O Cl realizado en nújol.
12 24 4 14 2

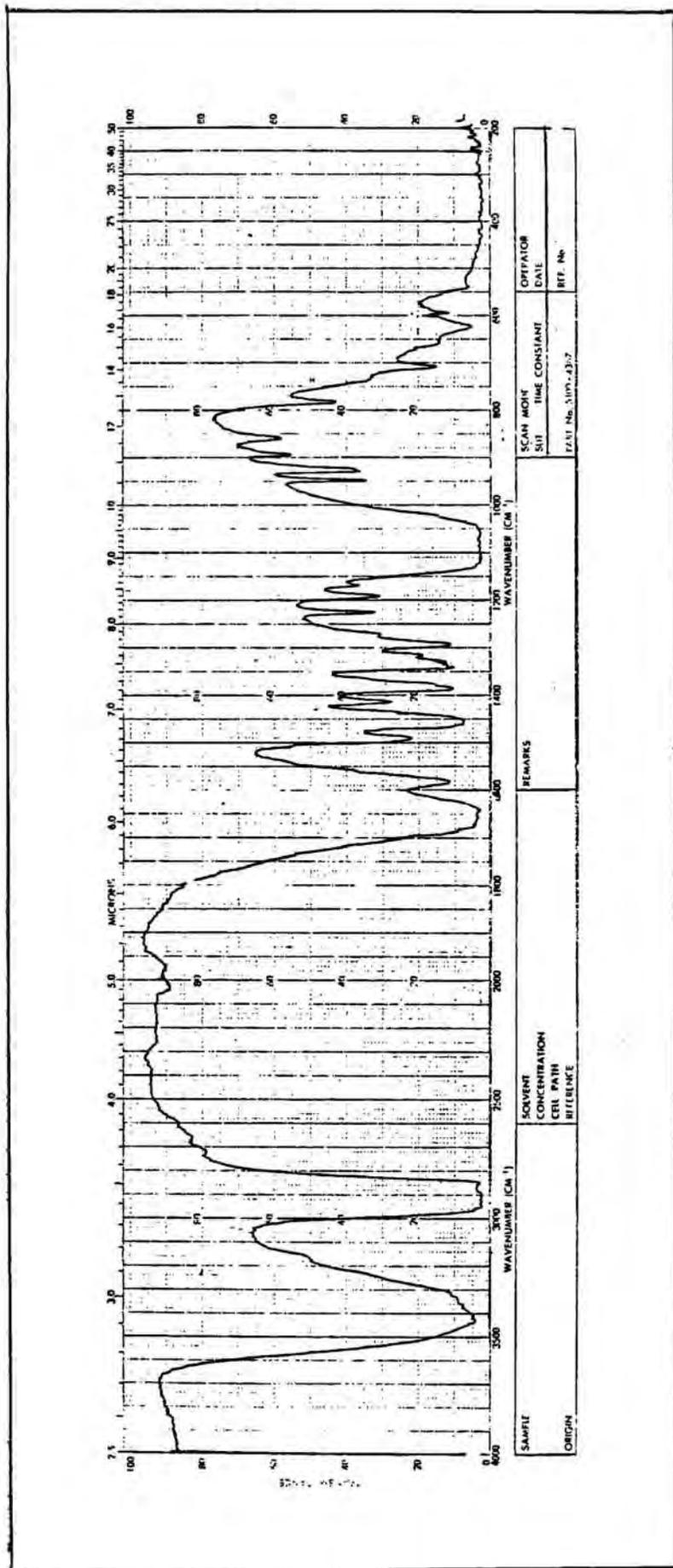


Figura 6-15 Espectro infrarrojo de la especie Co C H N O Cl realizado en nújol.
12 24 4 14 2

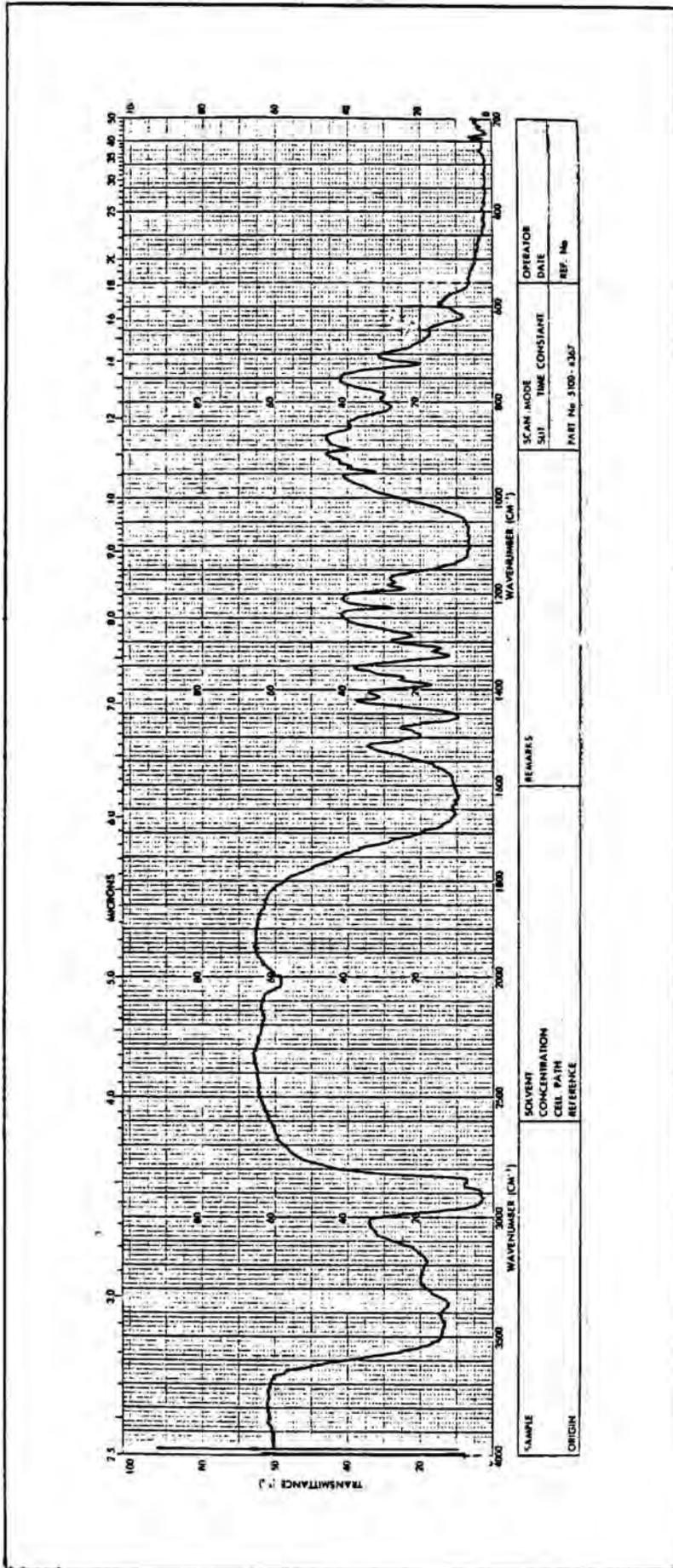


Figura 6-16 Espectro infrarrojo de la especie Cu C H N O Cl realizado en nújol.
12.24.4.14.2

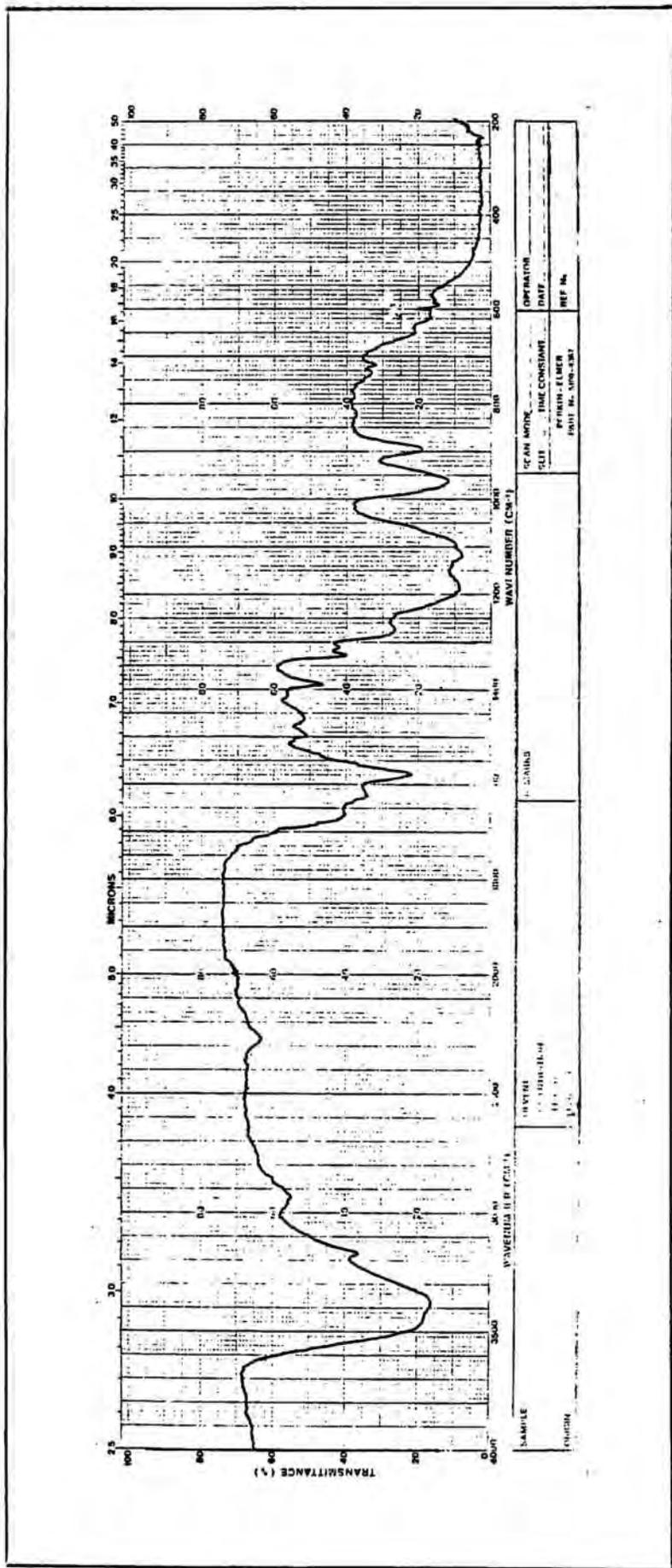


Figura 6-17 Espectro infrarrojo de la especie Cu C H N O Cl realizado en fluorolube.
12 24 4 14 2

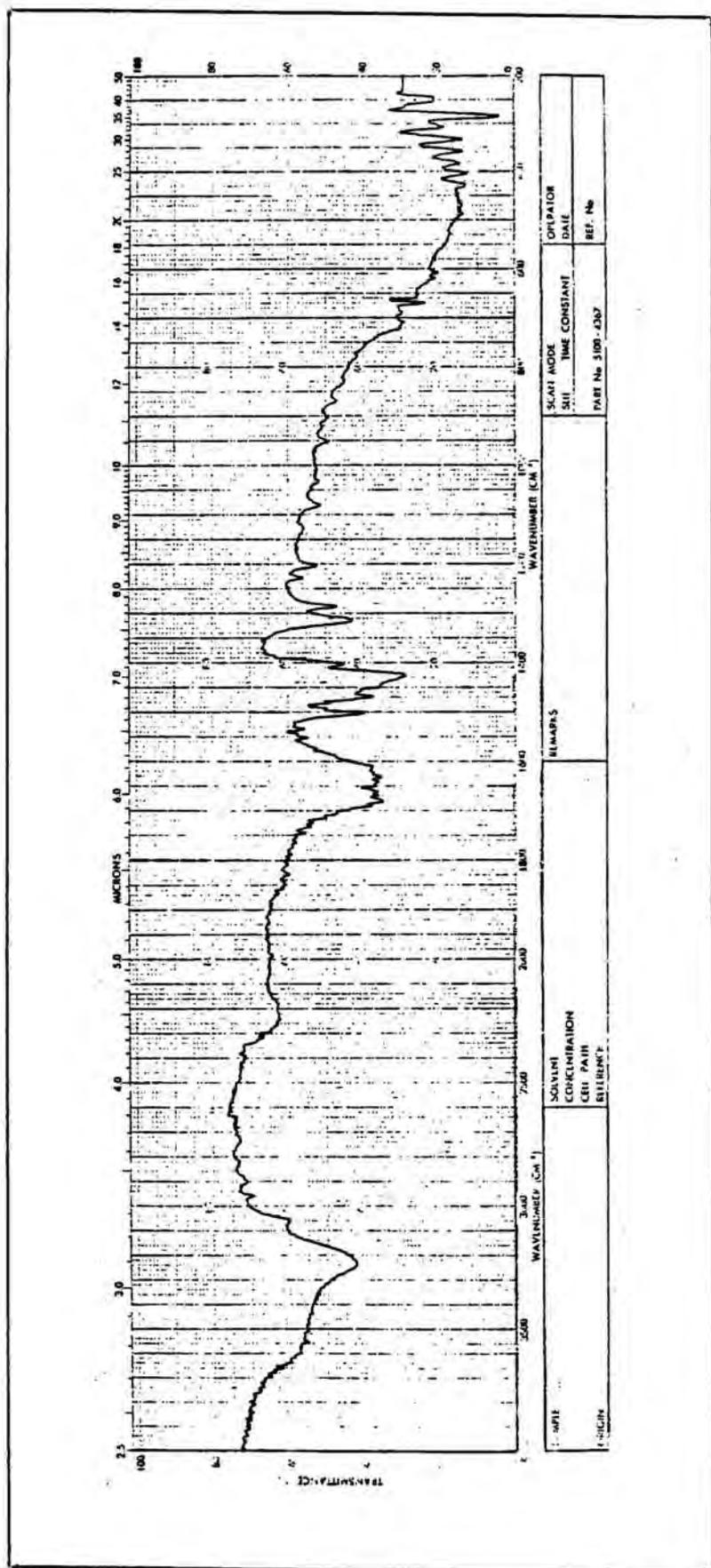


Figura 6-18 Espectro infrarrojo de la especie Mg C H N O Cl realizado en pastilla de KBr.
12 28 4 8 2

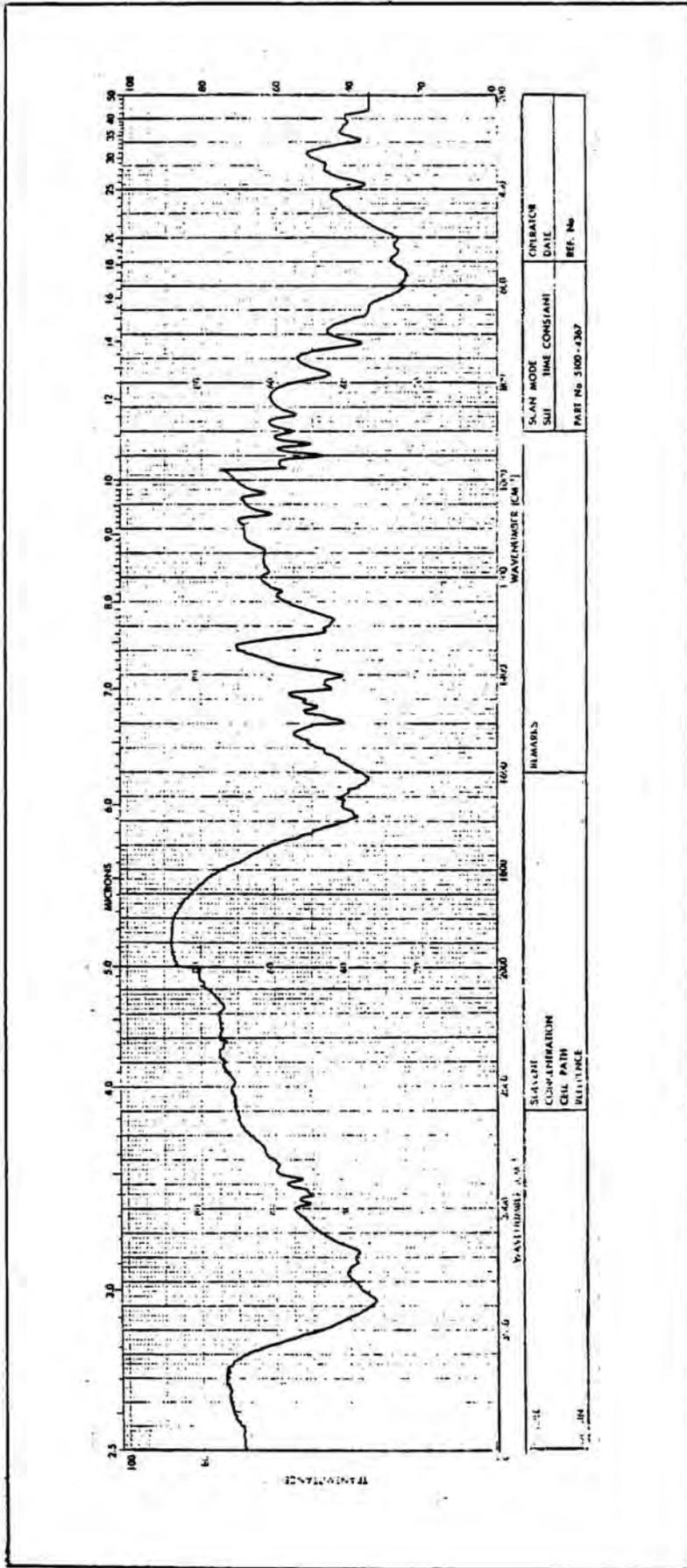


Figura 6-19 Espectro infrarrojo de la especie Co C H N O Cl realizado en pastilla de KBr.
12 28 4 8 2

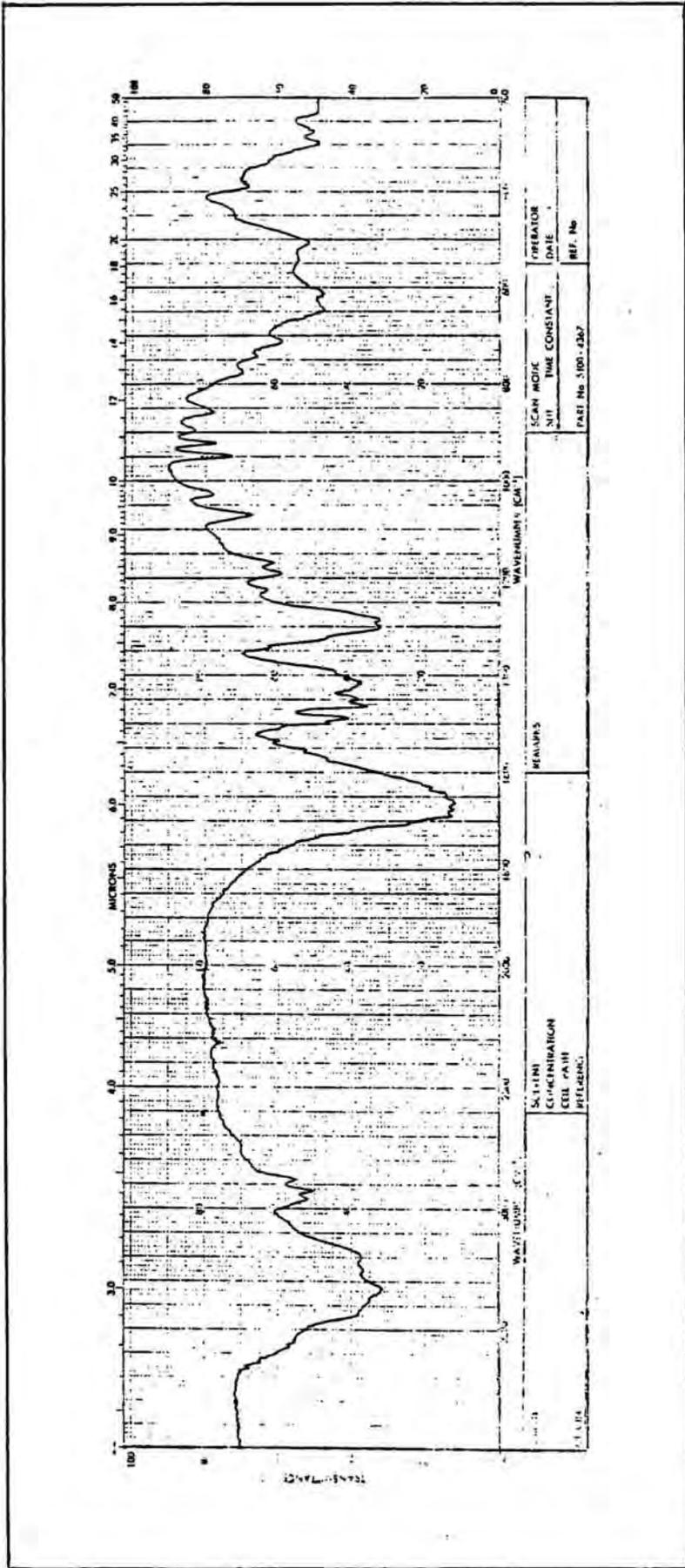


Figura 6-21 Espectro infrarrojo de la especie Zn C H N O Cl realizado en pastilla de KBr.
6 12 2 3 2

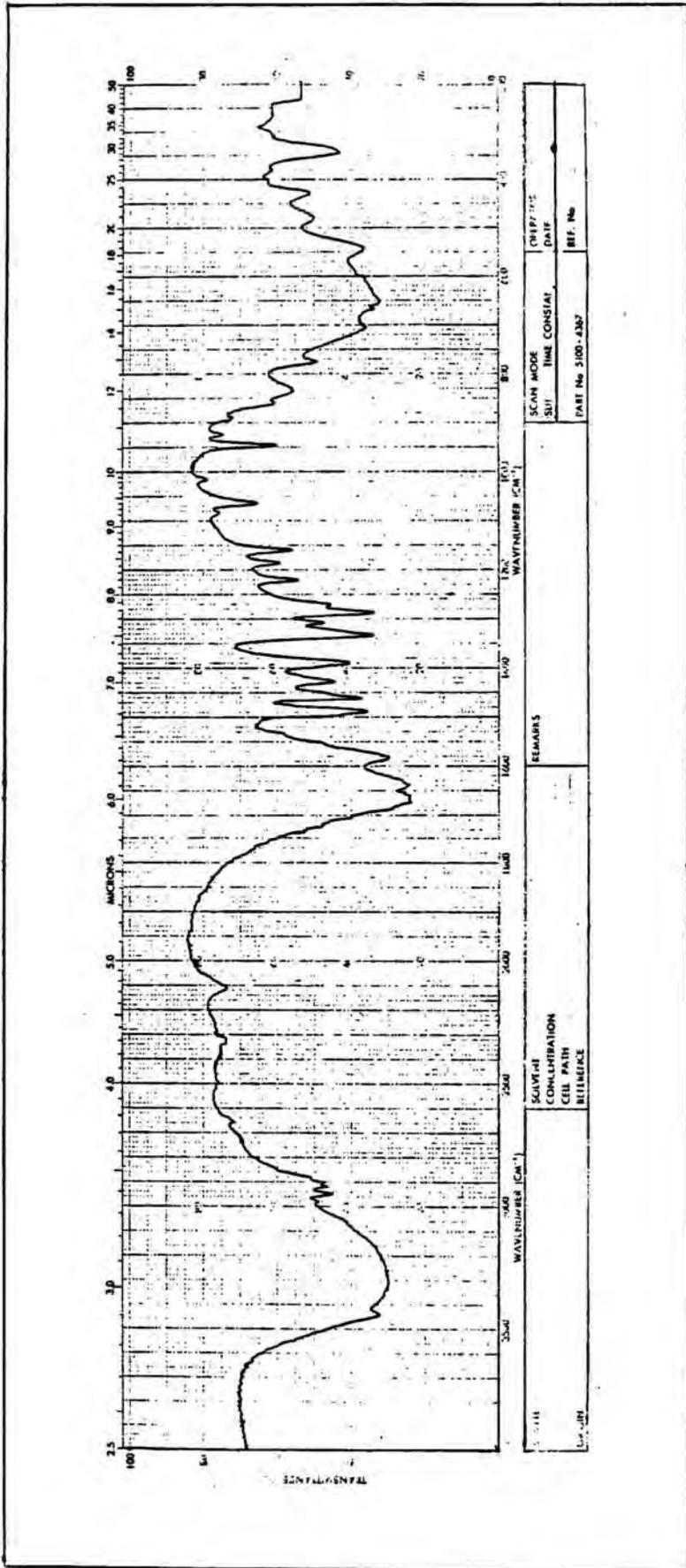


Figura 6-22 Espectro infrarrojo de la especie Ni C H N O Cl realizado en pastilla de KBr.
12 24 4 6 2

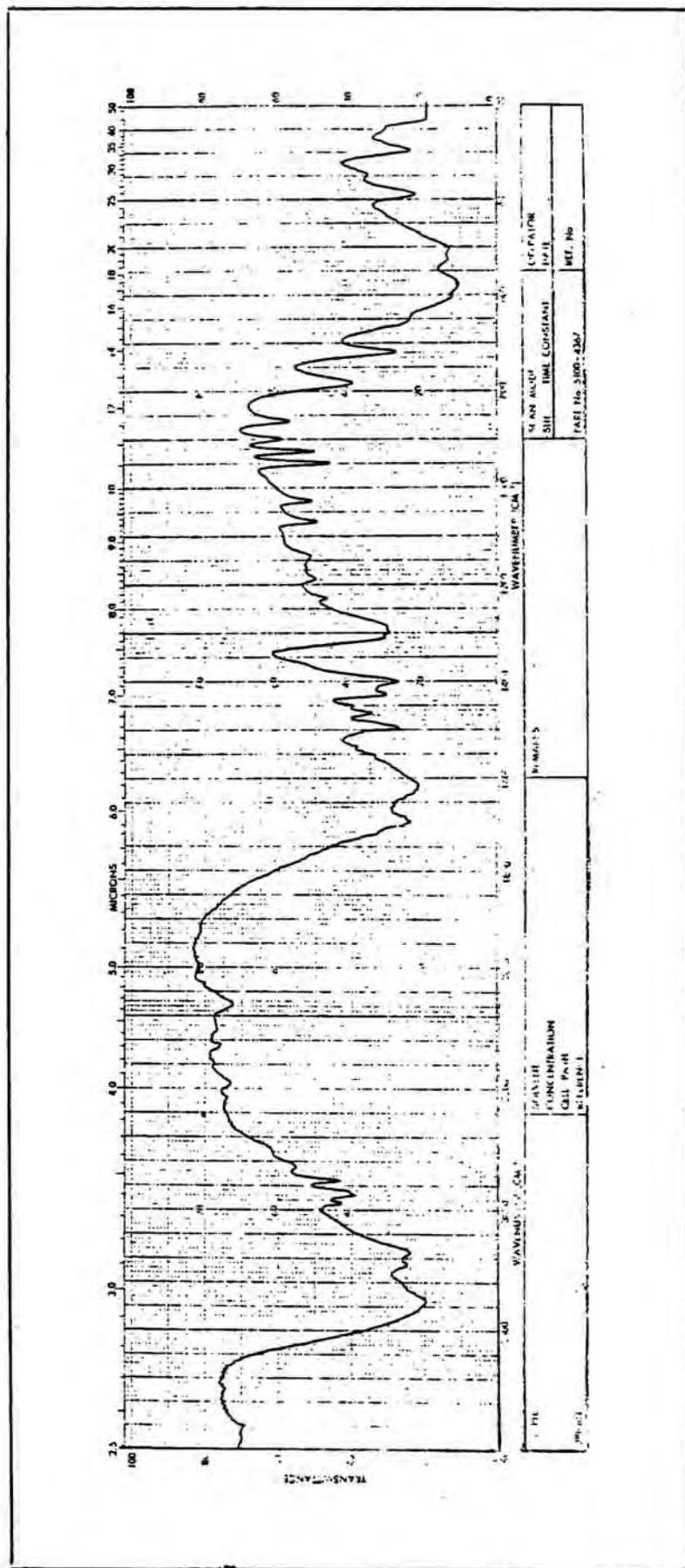


Figura 6-23 Espectro infrarrojo de la especie MnC₂H₄NOCl realizado en pastilla de KBr.

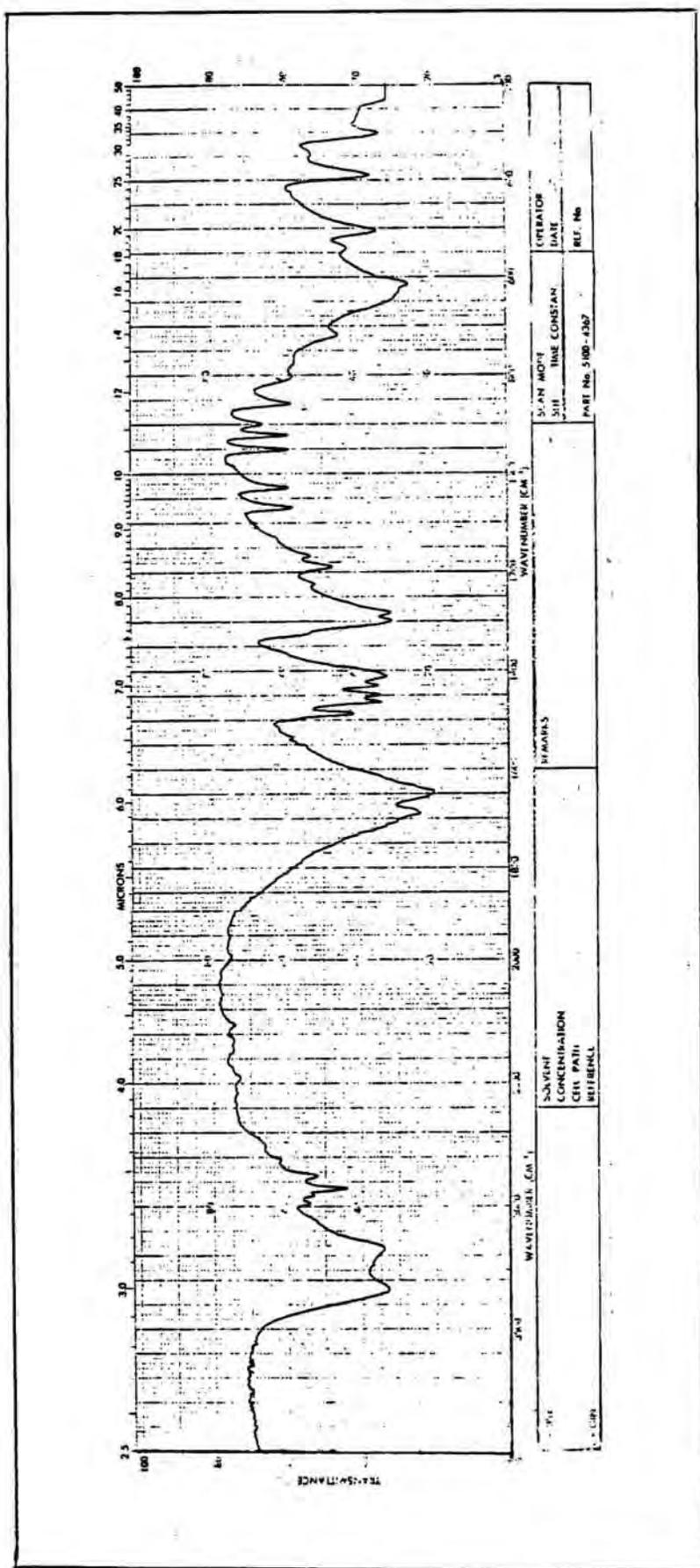


Figura 6-24 Espectro infrarrojo de la especie CHNO realizado en pastilla de KBr.
6 10 2 2

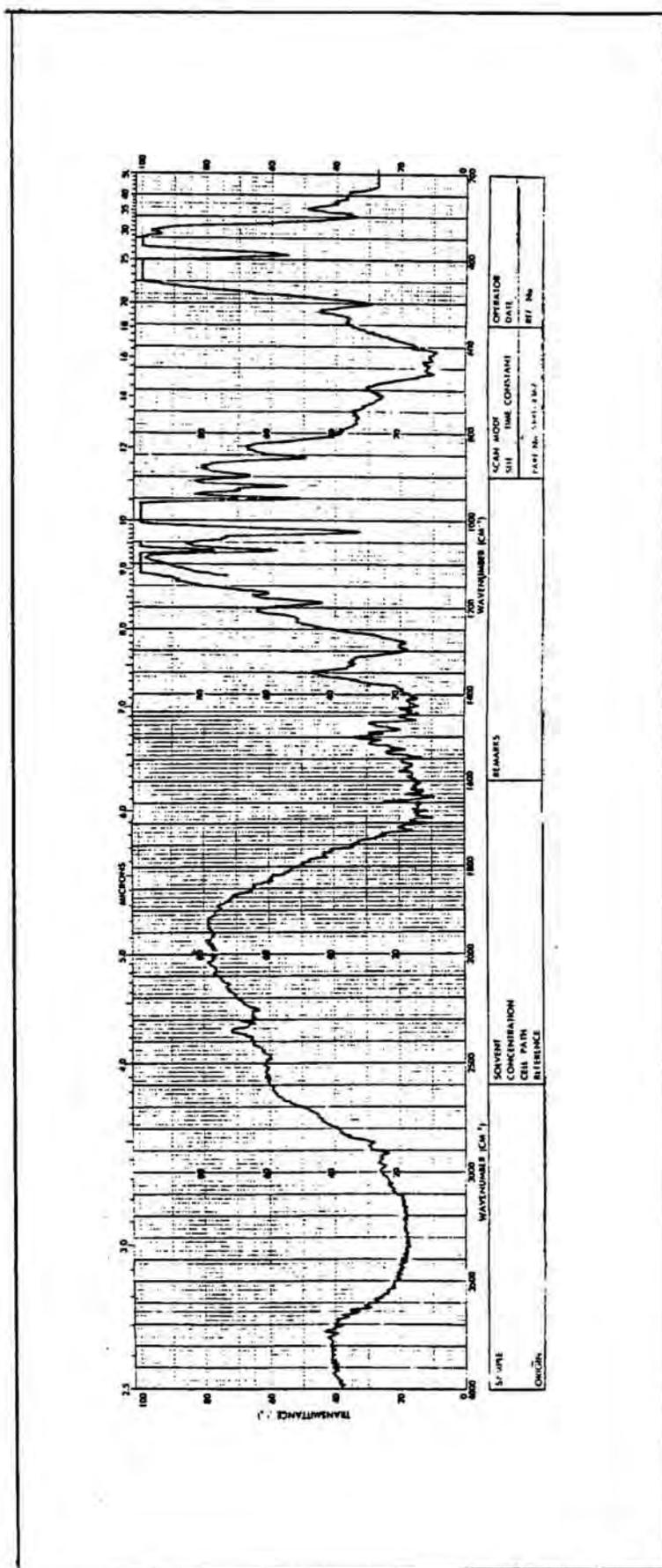


Figura 6-25 Espectro infrarrojo de la especie Mn C H N O realizado en pastillas de KBr.
10 22 2 9

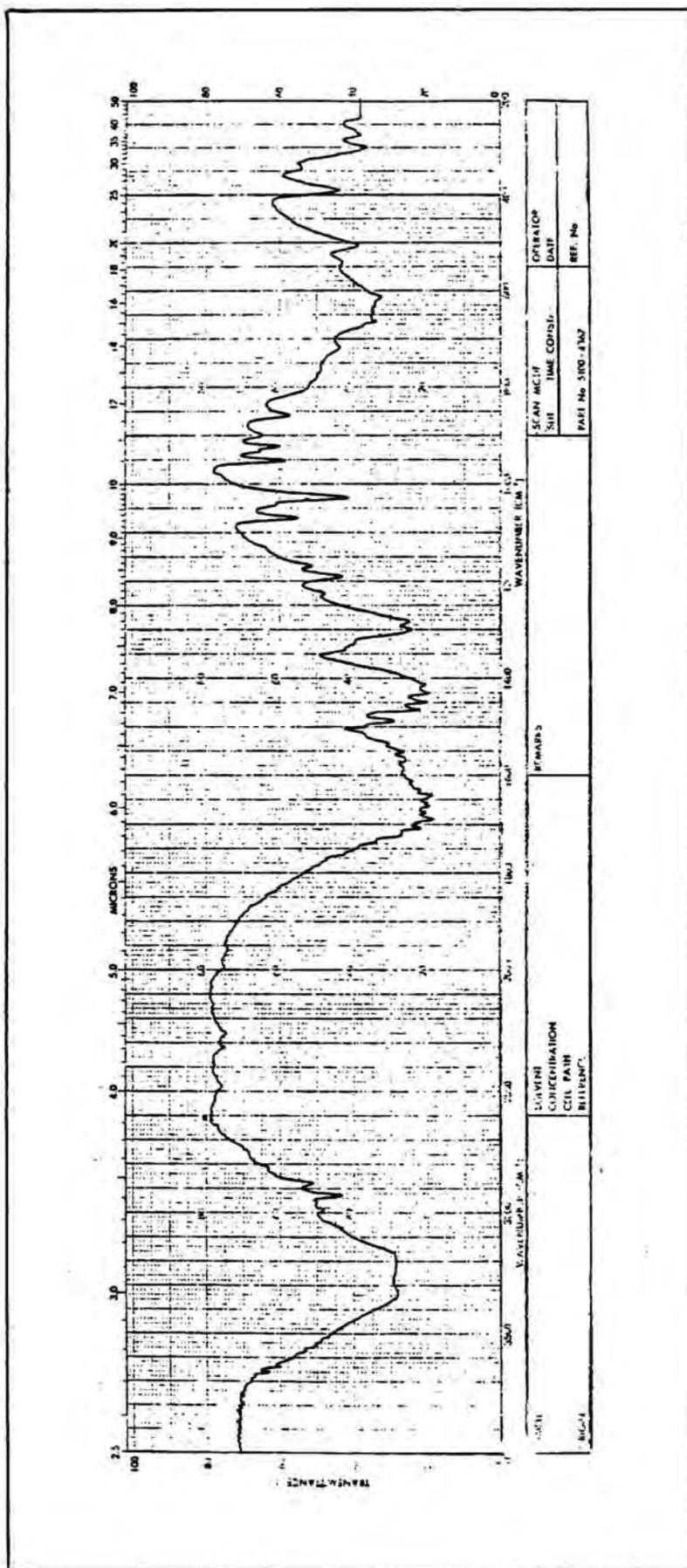


Figura 6-26 Espectro infrarrojo de la especie Mn C H N O realizado en pastilla de KBr.
16 30 4 10

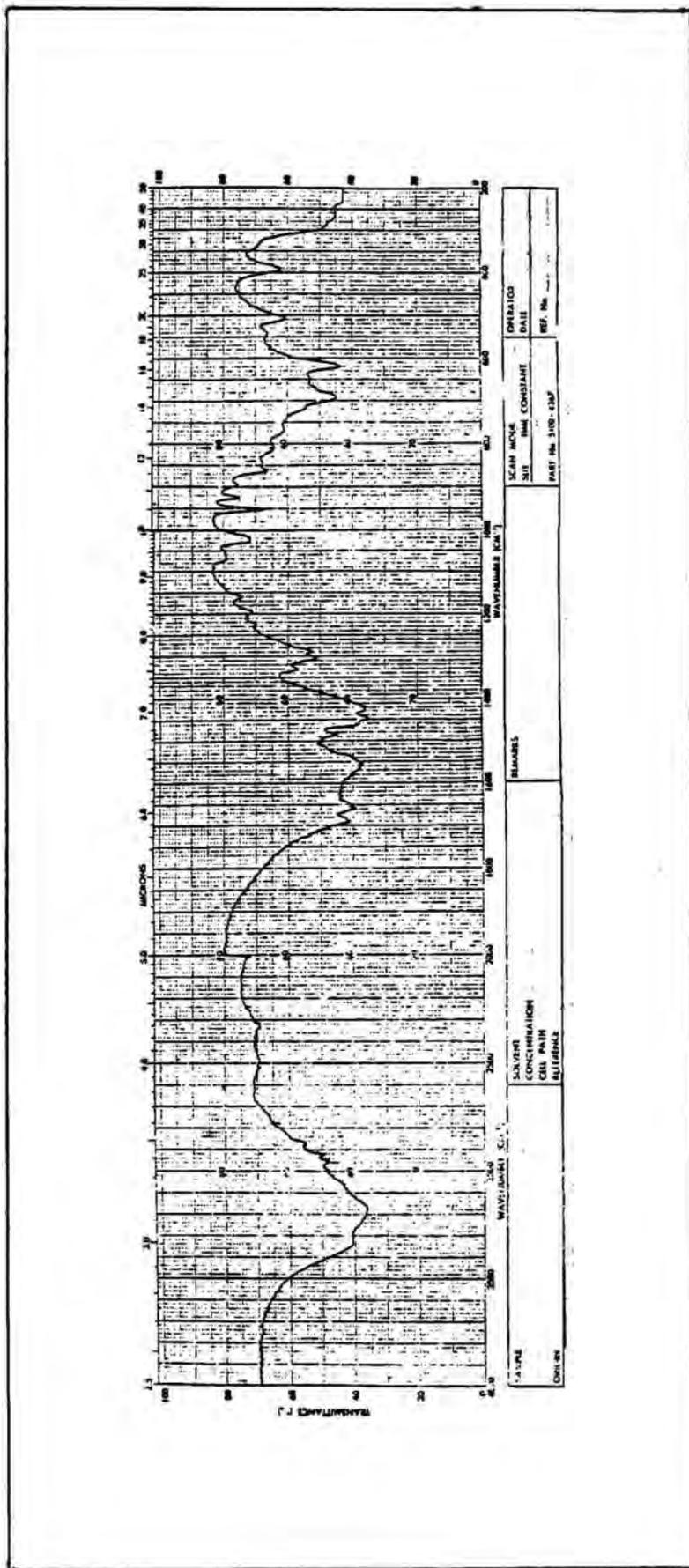


Figura 6-27 Espectro infrarrojo de la especie ZnC4H4N2O realizado en pastilla de KBr.
10 18 2 7

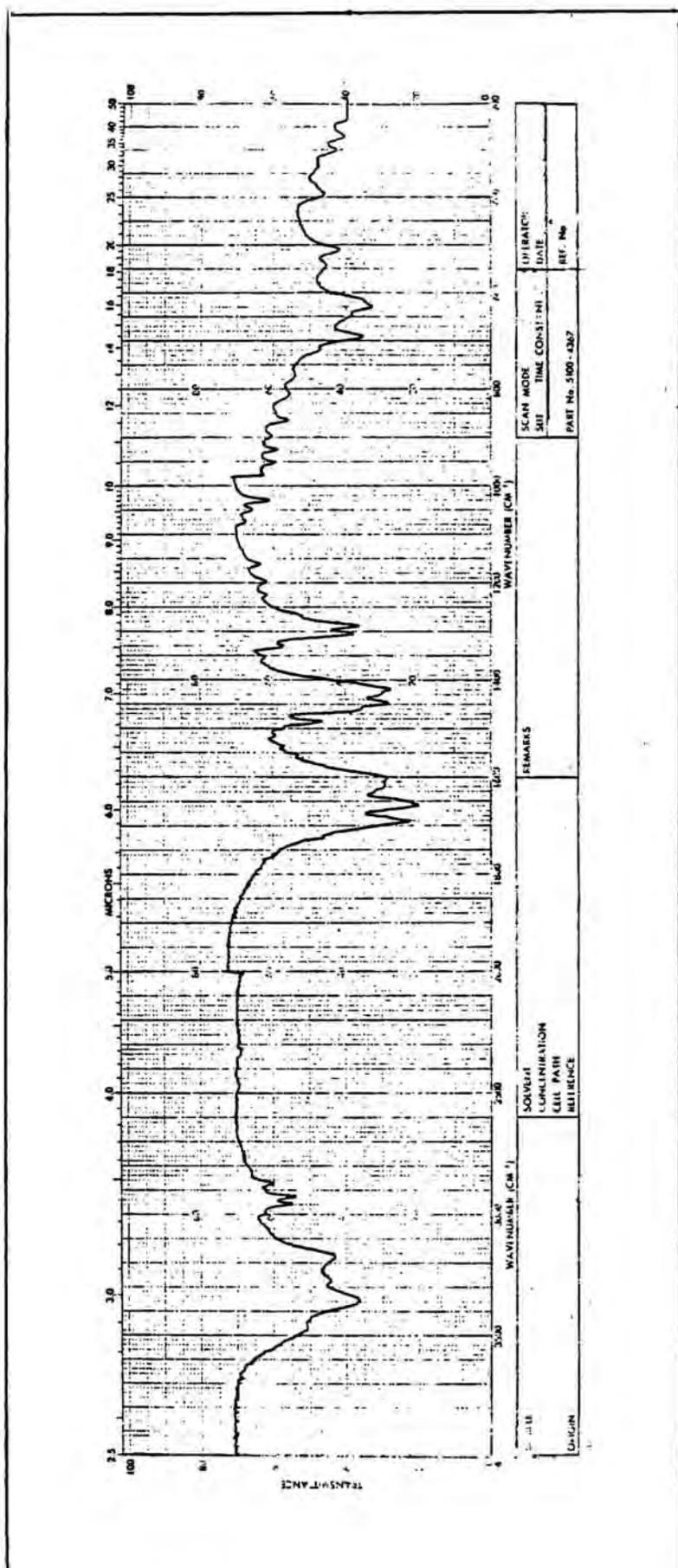


Figura 6-28 Espectro infrarrojo de la especie Cu C H N O realizado en pastilla de KBr.
10 18 2 7

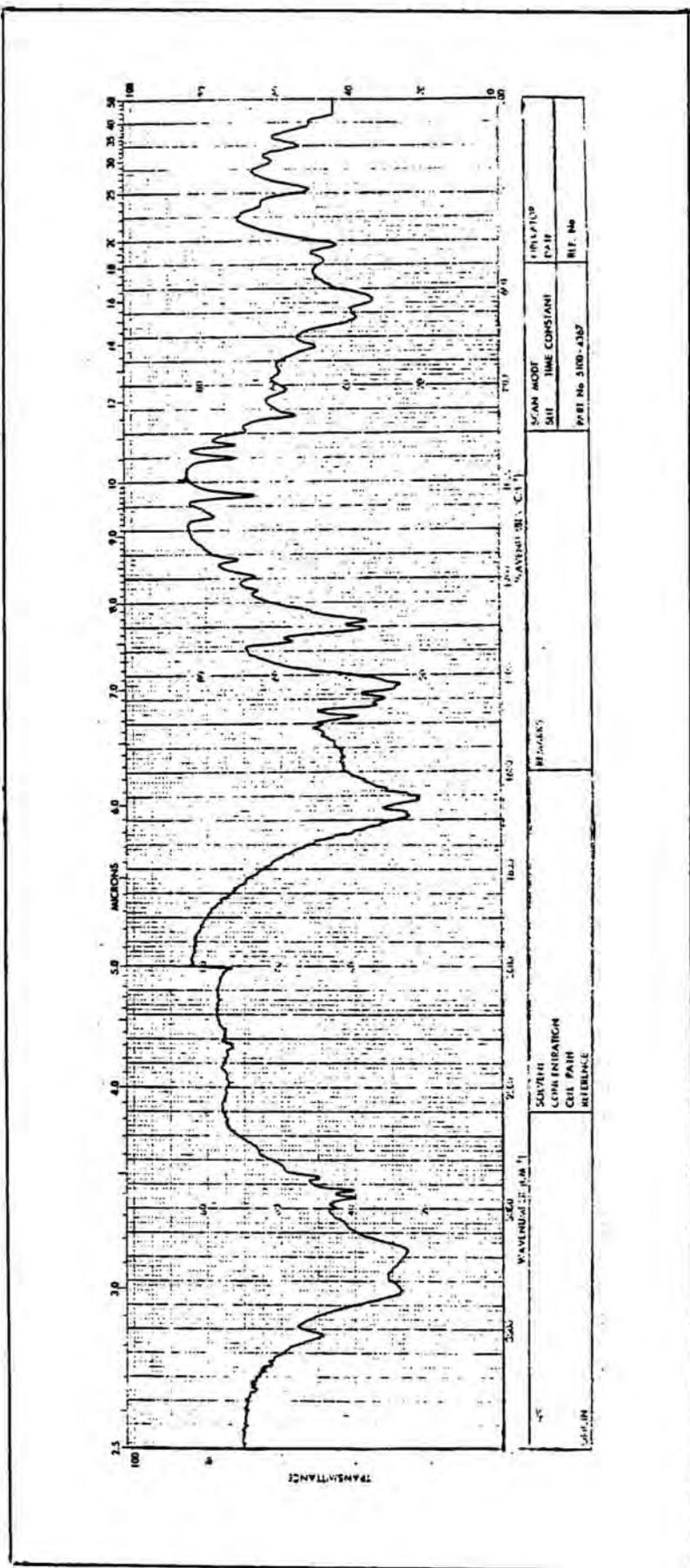


Figura 6-29 Espectro infrarrojo de la especie Mg C H N O realizado en pastilla de KBr.
16 30 4 10

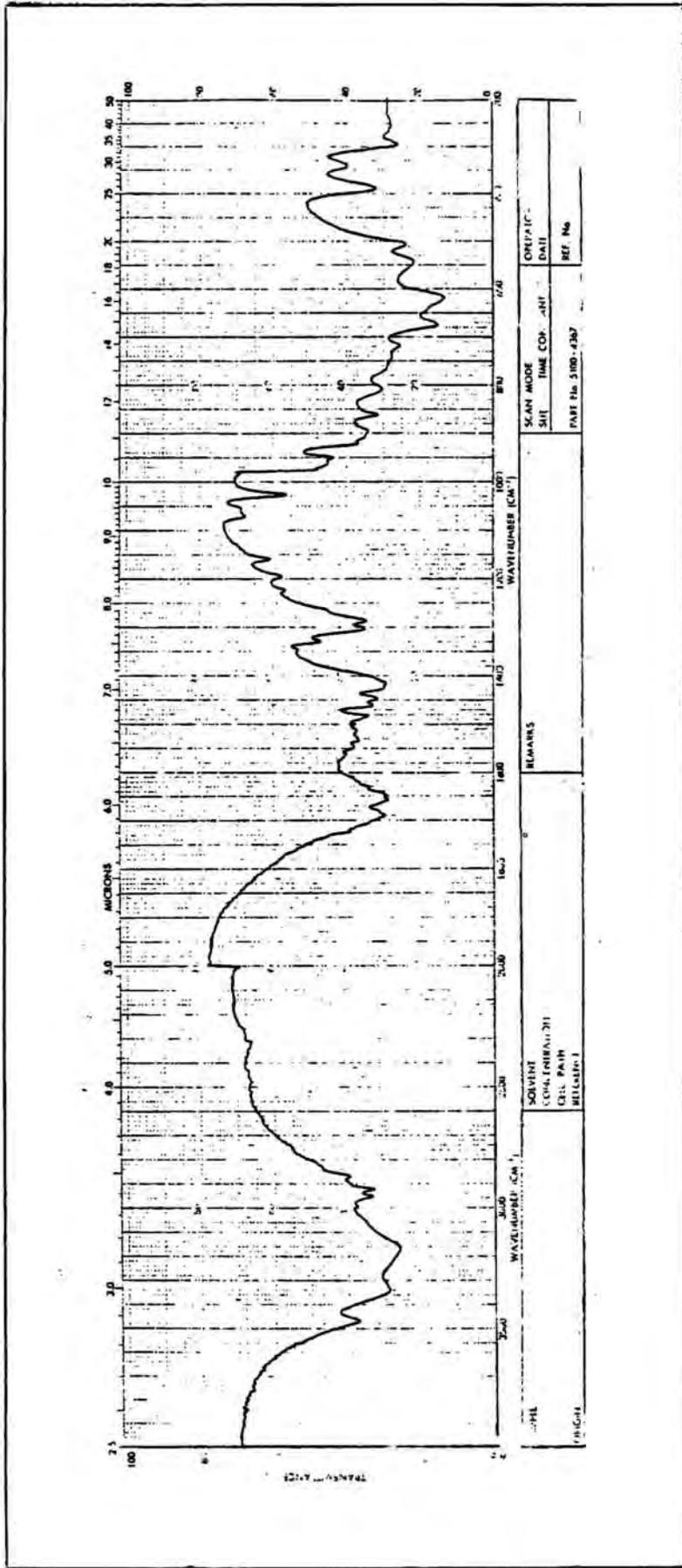


Figura 6-30 Espectro infrarrojo de la especie Ni C H N O realizado en pastilla de KBr.
16 30 4 10

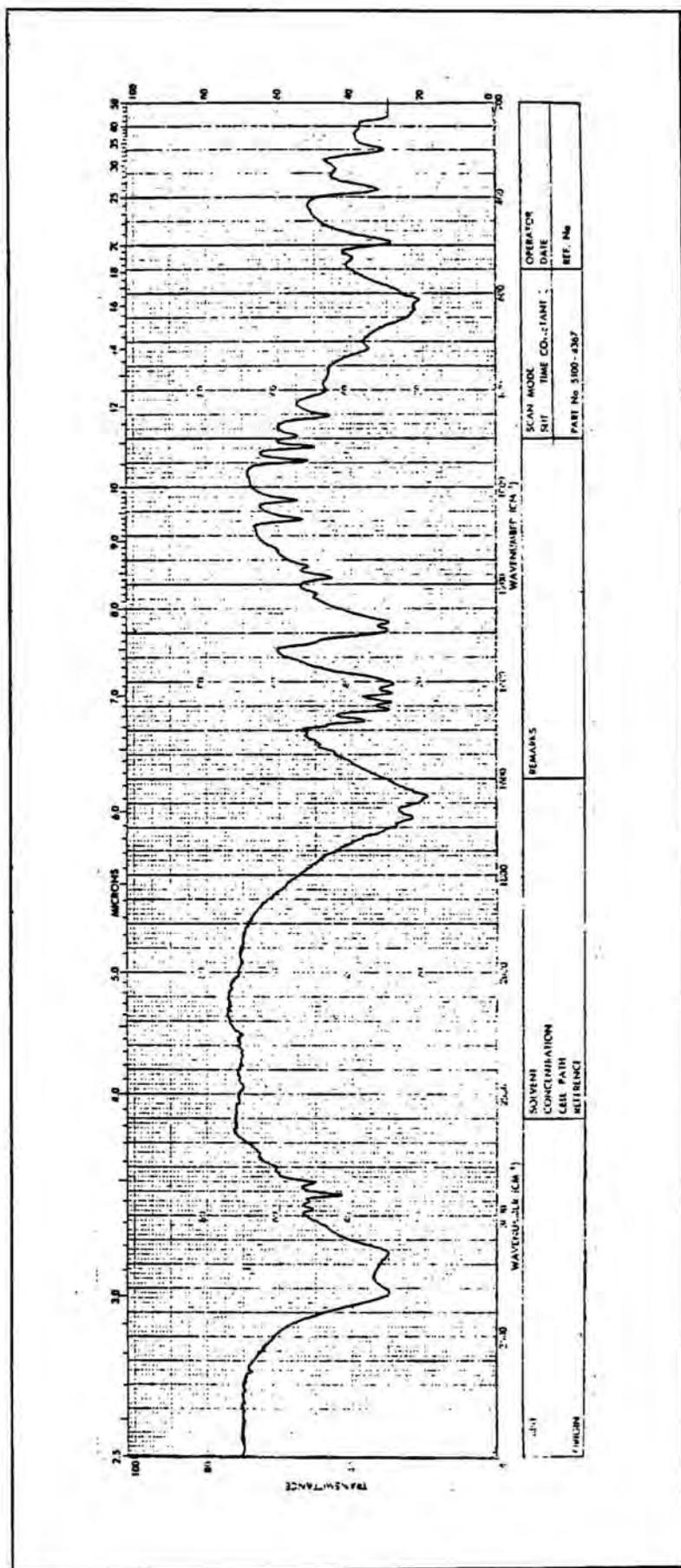


Figura 6-31 Espectro infrarrojo de la especie Li C H N O realizado en pastilla de KBr.
8 15 2 5

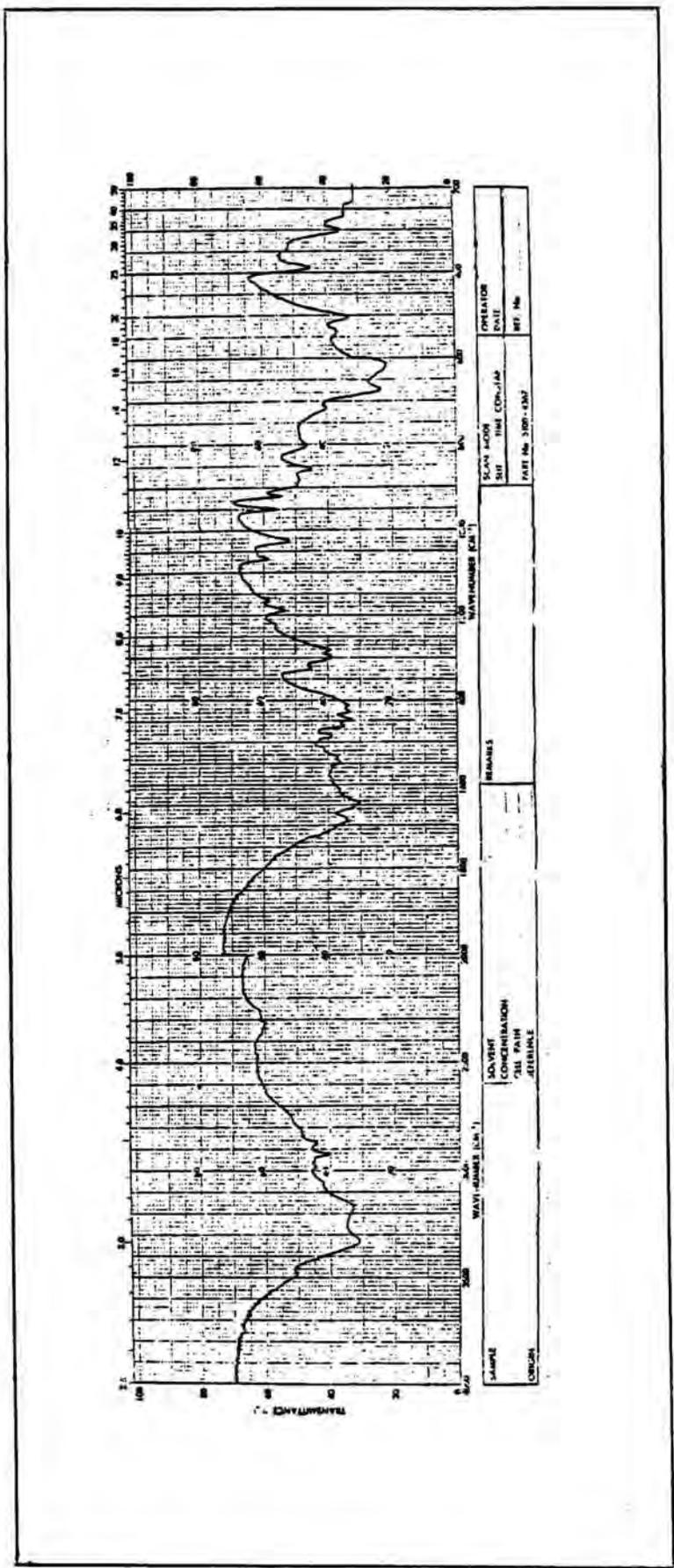


Figura 6-32 Espectro infrarrojo de la especie Co C H N O realizado en pastilla de KBr.

16 26 4 8

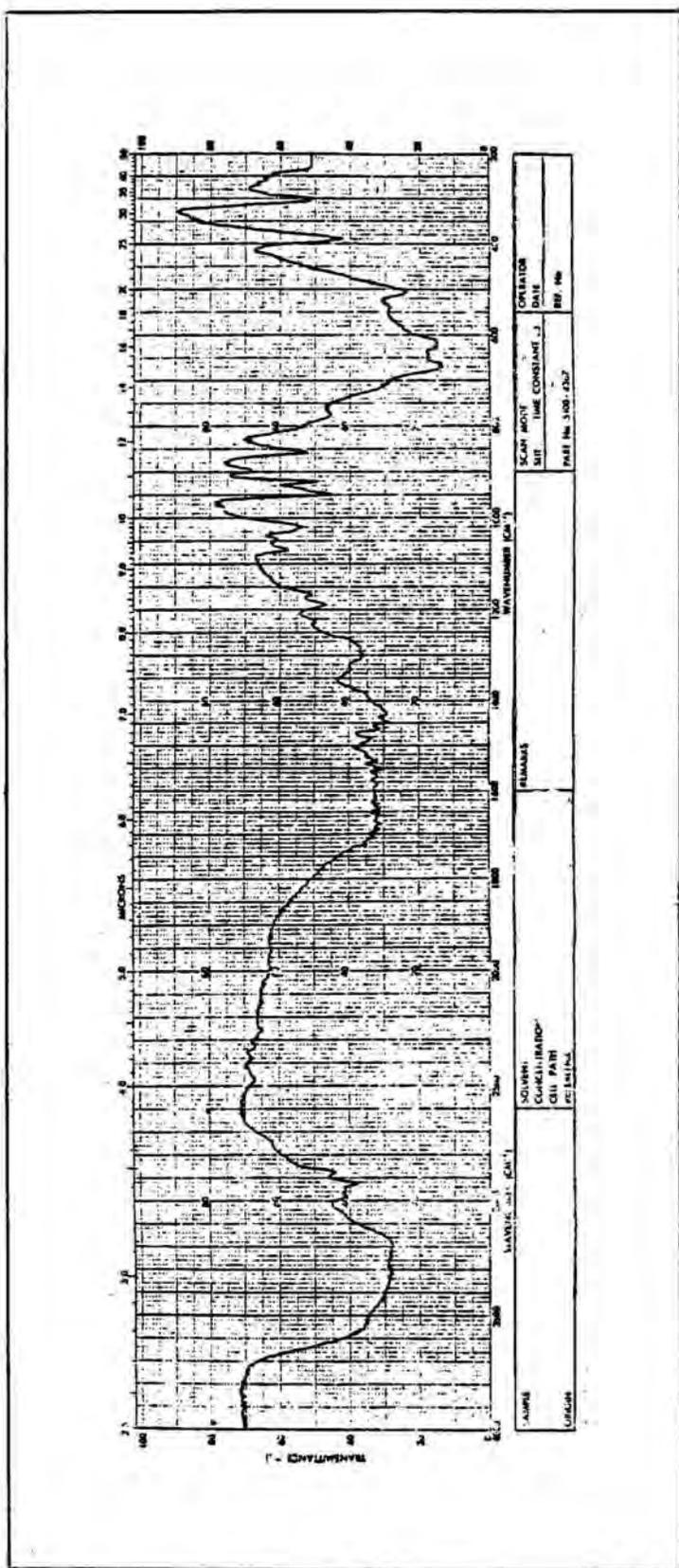


Figura 6-33 Espectro infrarrojo de la especie CdC₂H₄NO realizado en pastilla de KBr.
10 18 2 7

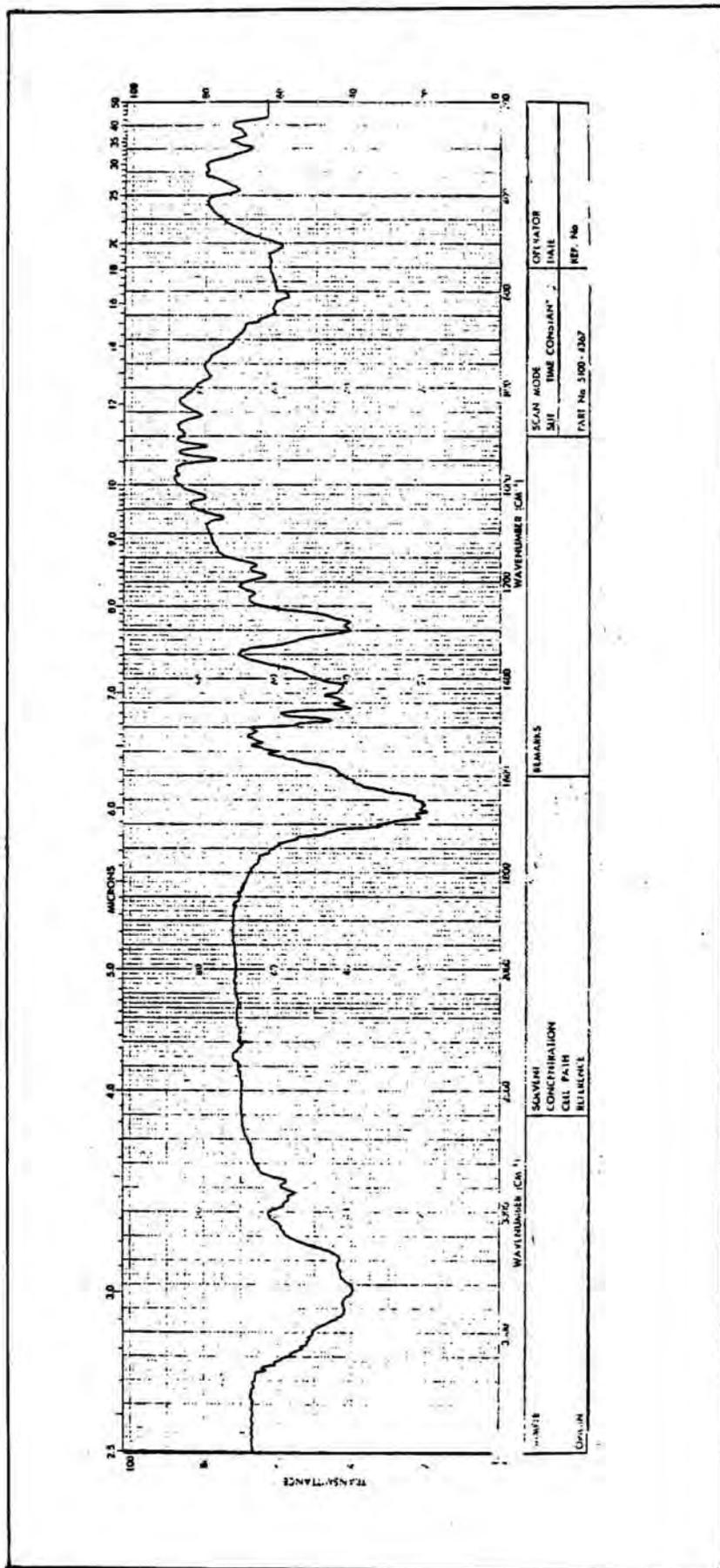


Figura 6-34 Espectro infrarrojo de la especie Cd C H N O Cl realizado en pastilla de KBr
6 12 2 3 2

BIBLIOGRAFIA

-
- 6.1 Robert, M.; Silverstein, G.; Clayton Bassler, G.; Terence C. Morrill. " Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos ". Ed. VIAWA Pág. 86 (1981).
- 6.2 Nakamoto, K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Ed. John Wiley and Sons. Interscience 2^a Ed. New York (1970).
- 6.3 Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press. New York and London (1964) .
- 6.4 Miñones Trillo, J. Manual de técnicas instrumentales. Ed. Círculo Editor Universo. Barcelona Vol (I) Pág, 295 (1969).
- 6.5 Potts, W.J. J. Chemical Infrared Spectroscopy. Vol (I) Techniques Ed. John Wiley and Sons New York. (1963).
- 6.6 Finch, A.; Gates, P.N.; Radcliffe, K.; Dickson, F.N.; Bentley, F.F. Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy. Academic Press Inc. (London). (1970) .

- 6.7 Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.;
Simon, W. Tablas para la elucidación
de compuestos orgánicos. Ed. Alhambra
(1985).
- 6.8 Silverstein, R.M.; Clayton Blassler, G.;
Morrill, T.C. Identificación espectromé-
trica de compuestos orgánicos. Ed. Viana.
Pág. 119 (1981) .
- 6.9 Robert i Mitchell. J. Chem. Soc. Perkin
trans II (1980).
- 6.10 Meloan, C.E. Elementary Infrared Spectrosc
copy. Macmillan. New York (1963) .
- 6.11 Vidal, P. Tesis Doctoral. Universidad de
Barcelona. (1981) .

7.- DIFRACCION DE RAYOS X

DIFRACCION DE RAYOS X DE POLVO CRISTALINO

7.1- INTRODUCCION

La difracción de rayos X aporta una importante información estructural en materiales cristalinos.

En el trabajo presente el estudio de la difracción de rayos X fue descubierta en 1912 por M. Lane (7.1). Un año más tarde se resolvieron las estructuras cristalinas de varias moléculas (7.2) (7.3). Pero la aplicación de todos los conocimientos cristalográficos se debe a W.L. Bragg quien en 1912 estableció una fórmula muy sencilla en la que reposa toda la cristalografía aplicada. W.L. Bragg (7.4) (7.5) supuso que los rayos X se reflejaban en una familia de planos reticulares, y que los rayos reflejados interfieren entre sí. Si la diferencia de fases es de un número entero de longitudes de onda, la interferencia es positiva y se produce un rayo intensificado; en caso contrario es negativa

y el rayo desaparece.

La diferencia del recorrido entre el rayo 1 y 2 es en la figura (7.1) , ABC, diferencia que deberá ser igual a $n\lambda$. ABC es igual a $AB + BC$ y ambos iguales a $BP \sin \theta$; BP es igual al espaciado reticular, luego ABC es igual a $AB + BC$ e igual a $2BP \sin \theta$ ($ABC = AB + BC = 2BP \sin \theta = 2d \sin \theta$).

Habrá difracción cuando el valor de la diferencia del recorrido de dos rayos sea igual a un número entero de longitudes de onda.

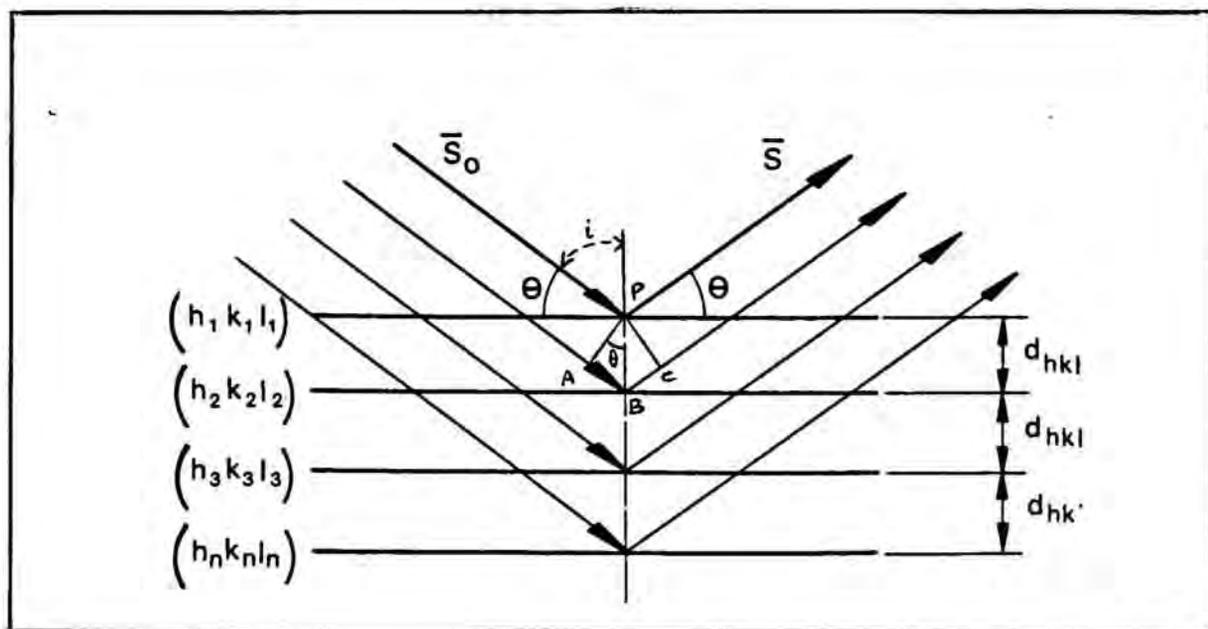


Figura 7-1

más tarde Debye y Scherrer (7.6) descubrieron que existía un espectro de difracción característico para materiales finamente pulverizados.

Supusieron que como el polvo está constituido por pequeños cristales es posible aplicar la ley de Bragg a cada uno de ellos.

La orientación de los microcristales es debida al azar. Considerando un determinado plano reticular (h,k,l) habrá cierto número de cristales con una orientación tal que el plano (h,k,l) forma con el rayo, incidente un ángulo que satisfaga la ley de Bragg.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

Habrà infinidad de orientaciones que puedan ocupar los cristales; los rayos difractados con un ángulo 2θ con el incidente AO podrán ocupar una cantidad infinita de posiciones alrededor de AO formando un cono de abertura igual a 2θ .

El registro gráfico de estas difracciones constituye el diagrama de polvo de una substancia.

Este es característico de cada una de ellas. Es un método de identificación de especies cristalinas, incluso de las que están formando parte de una mezcla.

7.2- PARTE EXPERIMENTAL

Usamos un difractómetro de polvo cristalino. Este instrumento fue concebido para sustituir la película fotográfica de las cámaras de polvo, por un registro continuo sobre una banda de papel. Aunque la geometría del instrumento es distinta, realmente es como si se reemplazase la película fotográfica por un detector electrónico de radiaciones, que se movería a lo largo del círculo en que estaría aquella y registraría el haz de rayos X difractado cada vez que se encontrara con él, momento en que el detector se hallaría en el ángulo de Bragg respecto a la posición del haz directo. El registro de papel posee una doble señal, la que corresponde a la intensidad del haz difractado, y la que indica el ángulo en que se halla el detector; así, puede leerse directamente sobre el registro de papel el valor del ángulo de Bragg, 2θ , sin realizar cálculo ni medición alguna.

El registro de papel, denominado difractograma, aparece como una serie de máximos de intensidad variable distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , de las reflexiones que representa. Como medida de las intensidades de los haces difractados, que en el diagrama de polvo se efectuaba por comparación o por medio de un densitómetro óptico, se toman las alturas de los máximos, aún cuando la medida real corresponda al área del máximo, y debe

tomarse ésta cuando se intente efectuar un análisis cuantitativo en una mezcla.

La geometría básica del difractómetro es de focalización, con objeto de obtener niveles elevados de radiación difractada que acuse sensiblemente el detector, y máximos lo más estrechos posibles. La radiación focalizada presenta en el punto de focalización, la energía concentrada en un área mínima que tenderá a ser lineal. En realidad, la geometría del difractómetro se basa en las cámaras Seemann-Bohlin, en las que la muestra metálica acoplada a la curvatura de la cámara actuaba como focalizador, aun cuando existen sustanciales modificaciones debido a las características dinámicas del difractómetro.

En la figura 7.2 se representa la geometría de un difractómetro actual. La muestra M, está situada en el centro de un goniómetro de precisión, el cual lleva en un brazo un detector de radiación X, de modo que al girar el brazo del goniómetro y el eje que sostiene a la muestra, la relación de velocidades angulares sea de 2:1. Un haz de rayos X divergente, sensiblemente monocromático, procedente del foco lineal F de un tubo de rayos X, incide sobre la muestra después de atravesar una rendija Soller de láminas paralelas, RS, que limita su divergencia axial, y otra RD (rendija de divergencia) cuya apertura limita la divergencia angular del haz primario en el plano de la muestra. El haz primario al llegar a la muestra, que actúa de plano de focalización, se difracta y converge en la rendija re-

ceptora RR, situada en el círculo de focalización, desde donde llega a la rendija RS', que limita su divergencia axial, y pasando por la rendija antidispersiva RA, que limita convenientemente la sección del haz, llega al detector.

Las características descritas hacen que la rendija de divergencia, RA, y la de recepción, RR, determinen, en gran parte, la resolución y la intensidad del difractograma. La primera, es crítica para cada tipo de difractómetro y para el ángulo 2θ inicial. Así, para un difractómetro con goniómetro vertical de 173 mm de radio de giro del detector, una rendija de divergencia angular de 1° , permite al haz de rayos X bañar totalmente la muestra plana para un ángulo 2θ de 18.4° . Al aumentar el valor angular, también el ángulo 2θ en el que la muestra plana queda totalmente iluminada. Existe una relación entre el valor angular de la rendija de divergencia y el ángulo inicial, 2θ , de detección. Para evitar este problema, y obviamente tener que cambiar la rendija de divergencia a medida que aumenta 2θ , existe un sistema muy sencillo que consiste en una rendija de divergencia con apertura angular móvil que aumenta el valor al aumentar 2θ . Se sitúa la apertura en 1° para una posición del brazo de 18° , manteniéndose el área iluminada constante durante toda la operación.

La rendija receptora limita la cantidad de radiación que llega al detector. En realidad si la focalización fuera perfecta sería innecesaria esta rendija, pero como la línea de focalización tiene una

superficie, la acción de la rendija es efectiva. Así, cuanto mayor sea su valor angular, mayor intensidad y menor resolución; si disminuye su valor angular, disminuye sensiblemente la intensidad pero aumenta la resolución.

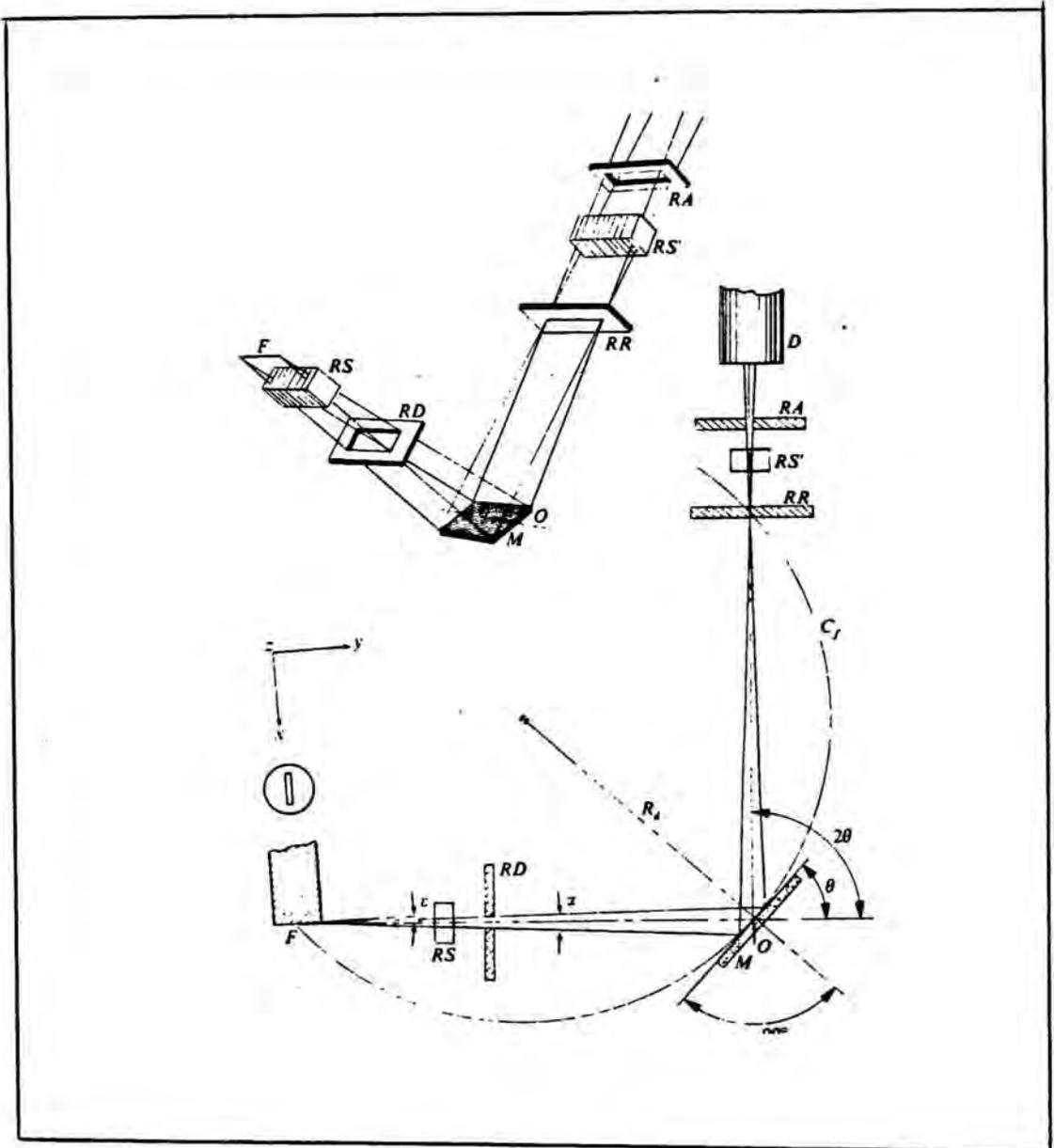


Figura 7-2

Todo lo dicho en el apartado anterior, es aplicable al difractómetro con monocromador incorporado, excepción hecha de la importancia de la rendija receptora RR. Como se observa en la figura 7.3, la geometría es exactamente igual, con la excepción que el haz difractado se refleja en un cristal curvo que solo permite la reflexión de las longitudes de onda correspondientes a K_{α} de la radiación característica del tubo de rayos X.

Las ventajas de esta disposición es óbvias: a) elimina totalmente la radiación de fluorescencia de rayos X de la muestra; b) la muestra recibe una mayor energía al ser innecesario filtrar el haz primario para eliminar la radiación K_{β} y el fondo continuo; y c) en condiciones normales, la resolución es mayor por el doble efecto de focalización.

Con él obtenemos un registro sobre una banda de papel, producida gracias al detector de centelleo, que se mueve a lo largo del círculo en que está la muestra y registra el haz de rayos X difractado cada vez que se encuentra con él, momento en que el detector se halla en el ángulo de Bragg respecto a la posición del haz directo.

Los diagramas de rayos X se han obtenido siguiendo el método Debye-Scherrer o del polvo cristalino.

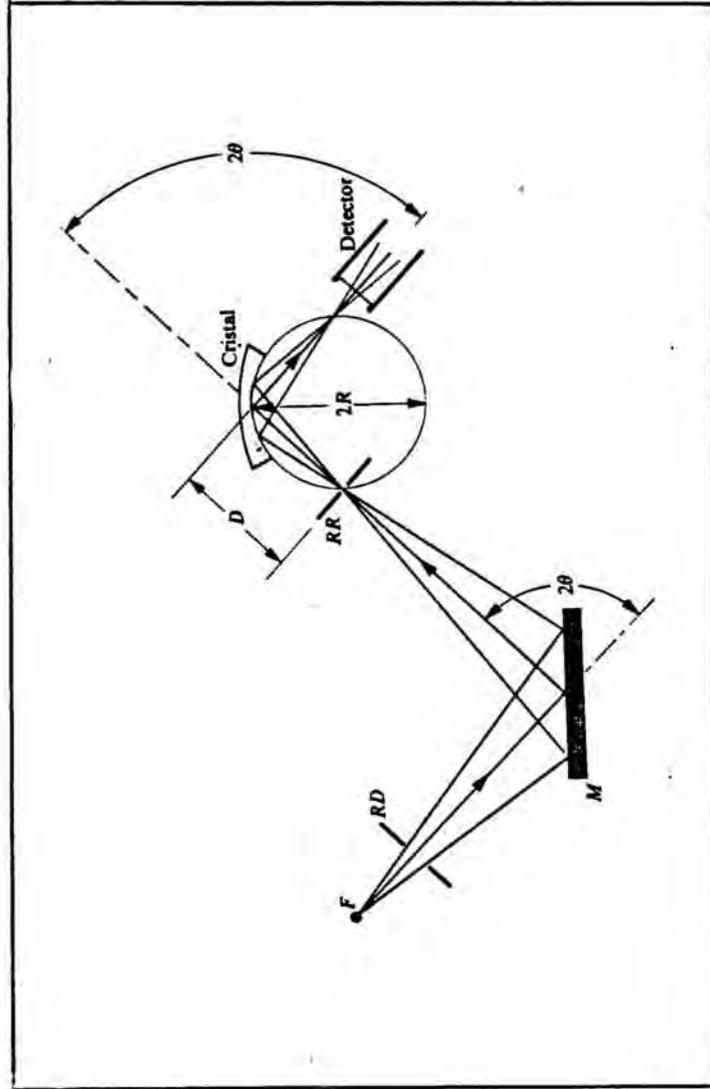


Figura 7-3

Los difractogramas han sido obtenidos con un difractómetro de rayos X SIEMENS D-500 equipado con tubo de cobre $K_{\alpha 1}$ Cu = 1.5405 Å a 40 Kv. y 20 mA, con monocromador de grafito y detector de centelleo. Está conectado a un ordenador PDP 11/34 a través de una interfase DACO-MP.

Un registrador digital nos proporciona los difractogramas.

La muestra se pulveriza en mortero de ágata hasta conseguir un polvo cristalino de tamaño menor a 40 μ m. Se pesan 250-350 mg de muestra y se coloca sobre el portamuestras del difractómetro. Aquí es sometida a una radiación monocromática. La orientación caótica de los cristales de la muestra asegura que siempre es posible disponer de un plano característico de la red cristalina para cualquier ángulo de incidencia y por tanto, en el espectro salen líneas correspondientes a cada uno de los planos de la red.

Sobre una banda de papel se obtiene un registro gracias al detector de centelleo que se mueve a lo largo del círculo en que está la muestra y registra el haz difractado cada vez que se encuentra con él (7.7).

Las condiciones en que se han realizado los difractogramas se indican a continuación:

- barrido de 4 a 60 ° 2 θ
- step 0.05
- tiempo: 2 seg.

El registro de papel posee una doble señal, la que corresponde a la intensidad del haz difractado y la que indica el ángulo en que está el detector. Por aplicación de la ecuación de Bragg se calculan los espaciados reticulares correspondientes; éstos son función de las constantes estructurales de la especie cristalina de que se trate.

7.3- ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA MOLECULA DE PIRACETAM

$$\begin{aligned}
 &C_6H_{10}N_2O_2, P\bar{1}, \quad a=6,607(2)\text{\AA}, \quad b=8,538(2)\text{\AA}, \quad c=6,392(2)\text{\AA}, \\
 &\quad \alpha=102,43(2)^\circ; \quad \beta=91,11(2)^\circ; \quad \gamma=79,82(2)^\circ; \\
 &\quad V=349,1\text{\AA}^3, \quad Z=2, \quad D_m=1,36 \text{ g.cm}^{-3}, \\
 &\quad D_x=1,35 \text{ g.cm}^{-3}, \quad \text{radiación MoK}\alpha, \\
 &\quad \lambda=1,71069\text{\AA}, \quad \mu(\text{MoK}\alpha)=1,11 \text{ cm}^{-1}.
 \end{aligned}$$

La estructura fue resuelta por métodos directos (7.2). Los parámetros fueron refinados por técnicas matriciales de mínimos cuadrados, hasta un valor final de $r=0.088$ para 834 reflexiones con intensidades de $|F_o| > 4\sigma(F_o)$. El ángulo diedro entre el plano de mínimos cuadrados a lo largo del anillo pirrolidínico y el grupo acetamido es $90,4^\circ$. Los enlaces por puentes de hidrógeno N-H ...O conectan las moléculas para formar bandas paralelas al eje z.

En la figura (7.4) que aparece en la página siguiente se puede observar:

- 1.- Una vista estereocópica de la molécula y un esquema de numeración.
- 2.- una vista estereoscópica del empaquetamiento en la celda unitaria.
- 3.- a) Longitudes de enlace (\AA) dentro de un rango de $0.006-0.009 \text{\AA}$.
- b) Angulos de enlace ($^\circ$) y torsión de ángulos ($^\circ$); con unos rangos de $0,4-0,5^\circ$ y menos que $0,8^\circ$, respectivamente.

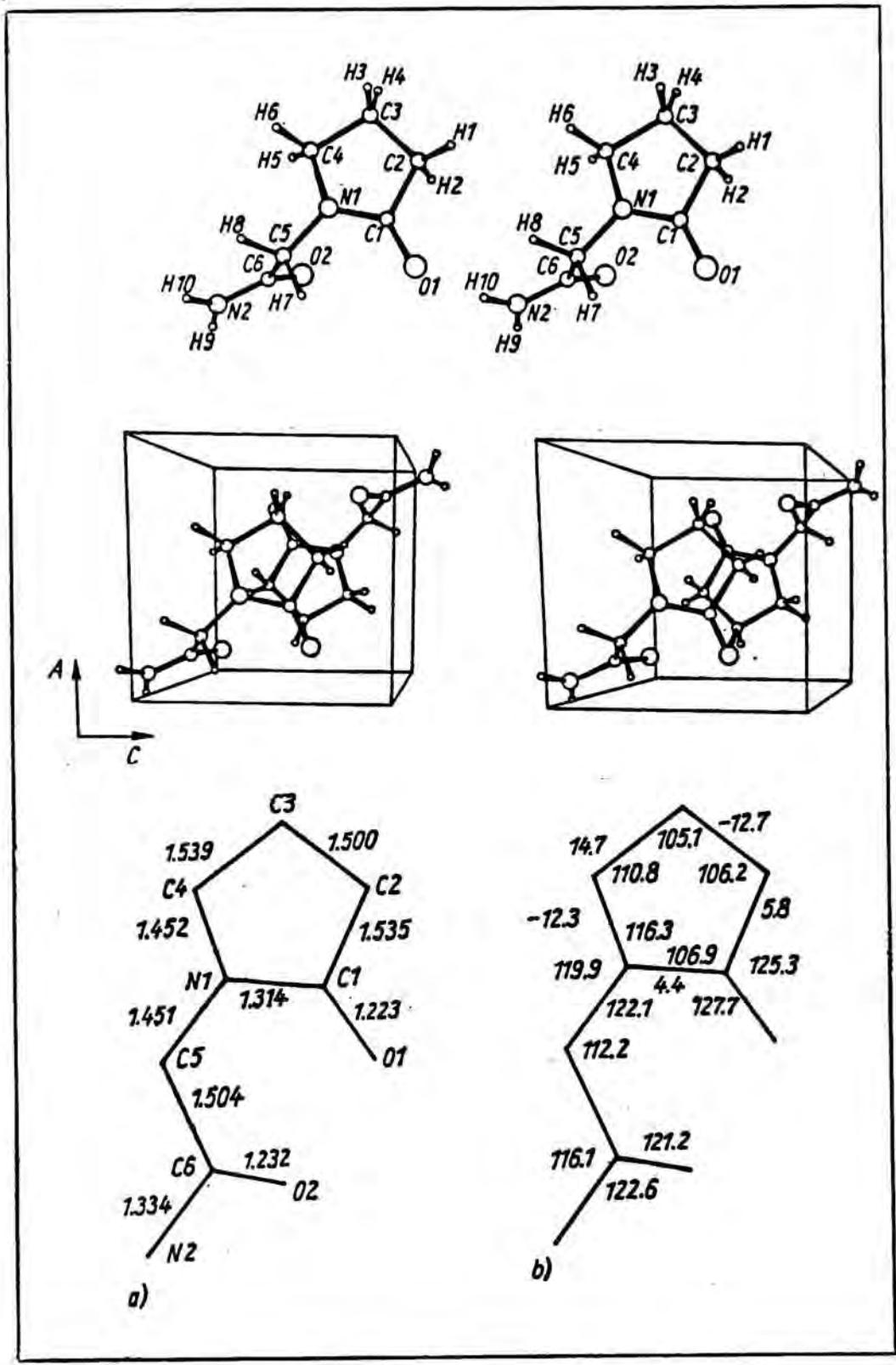
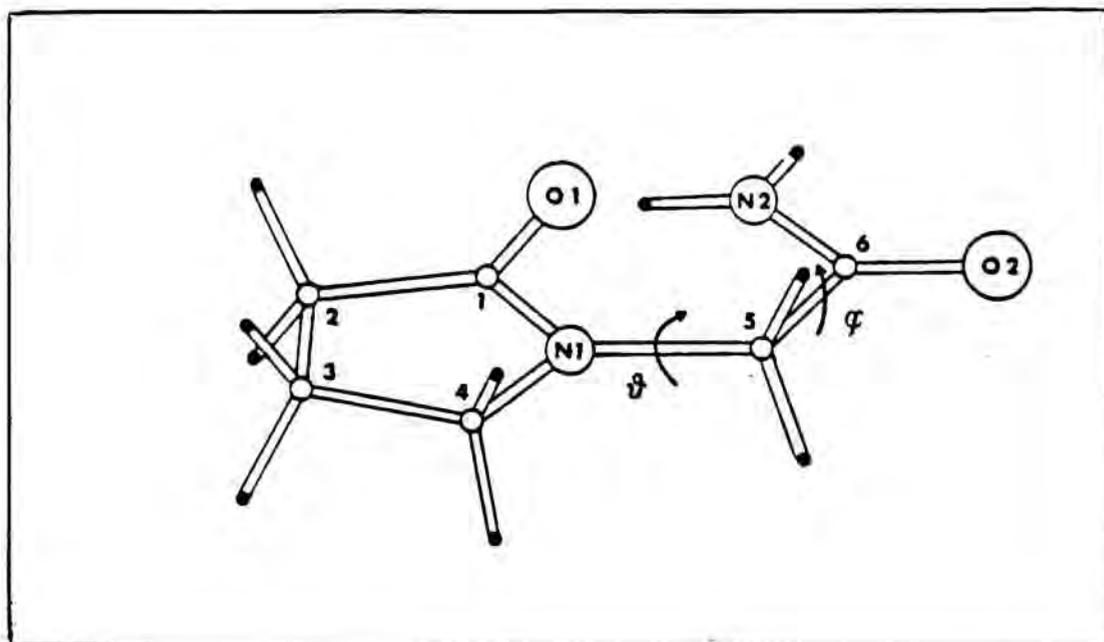


Figura 7-4

Figura 7-5



Vista en perspectiva de la molécula de 2-oxo-1-pirrolidinacetamida, en la conformación $\psi=180^\circ$, $\phi=0^\circ$. En dicha conformación los átomos C(5), C(6), O(2), y N(2) son coplanares con el anillo 2-pirrolidínico que biseca el ángulo H-C(5)-H.

En la conformación $\psi=0^\circ$, $\phi=0^\circ$ existe la misma relación geométrica, mientras que los átomos de hidrógeno del punto medio C(5)-H₂ se dirigen hacia el lado del enlace C(1)=O(1).

Las rotaciones se producen, tal como muestran las flechas de la figura, en el sentido de rotación de las saetas del reloj.

Se muestra además el esquema de numeración adoptado, en la figura 7-5.

Estudios posteriores del piracetam (7.10), conducen a 2 estructuras cristalinas del mismo, que sirven para obtener una mejor comprensión de las interacciones intermoleculares, especialmente de los puentes de hidrógeno.

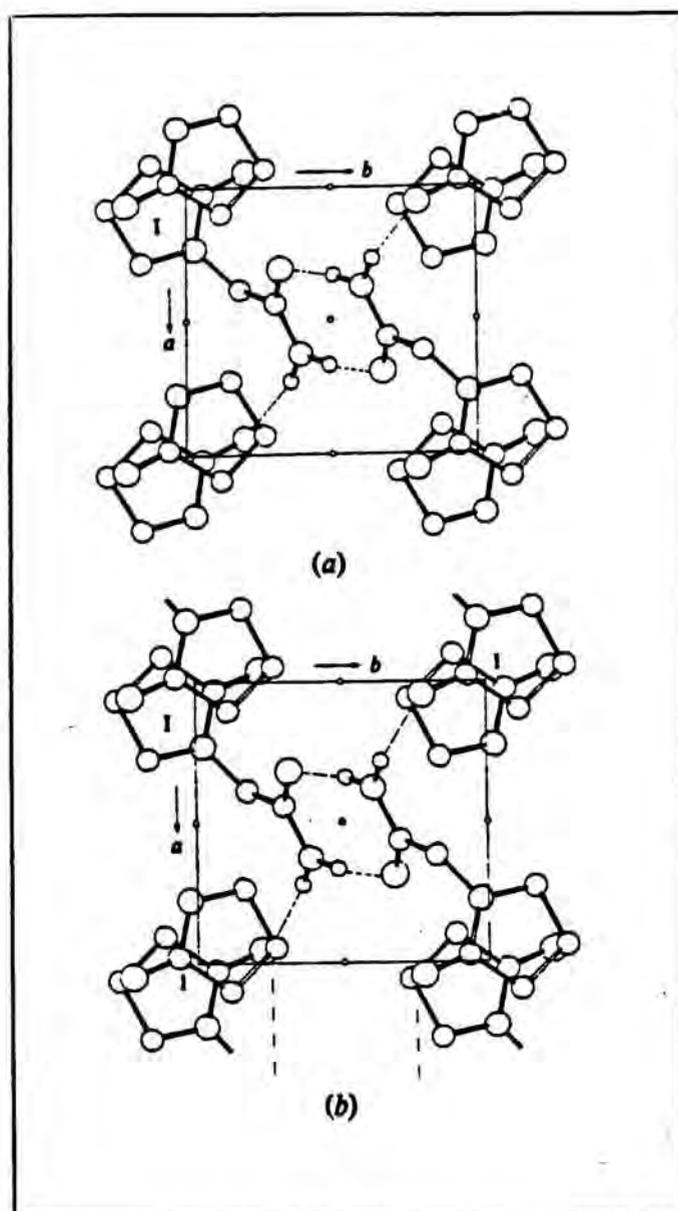
Existen diferentes tipos de enlaces de hidrógeno en las dos modificaciones cristalinas. La forma estable de acetamida romboédrica que contiene una red tridimensional en la cual se organizan anillos $(H-N-H..O..)_3$, y la forma ortorrómbica metaestable, que tiene una columna unidimensional en la cual pares de enlaces de hidrógeno de moléculas acetamida se unen por puentes de hidrógeno formando cadenas.

Se determinó la estructura de las modificaciones triclínica y monoclínica, aunque no su estabilidad termodinámica relativa.

En la figura (7.6) se proyectan ambas fases, a lo largo y ancho del plano ab.

En la figura (7.7), se aprecian tres esquemas de la molécula que indican lo siguiente:

- 1.- Numeración de los átomos y longitudes de enlace (Å).
- 2.- Angulos de enlace ($^{\circ}$) y distancias al mejor plano de mínimos cuadrados (Å).
- 3.- Molécula con 50% de probabilidad (gráfico) .



(a) Fase triclinica.
(b) Fase monoclinica.

Figura 7-6

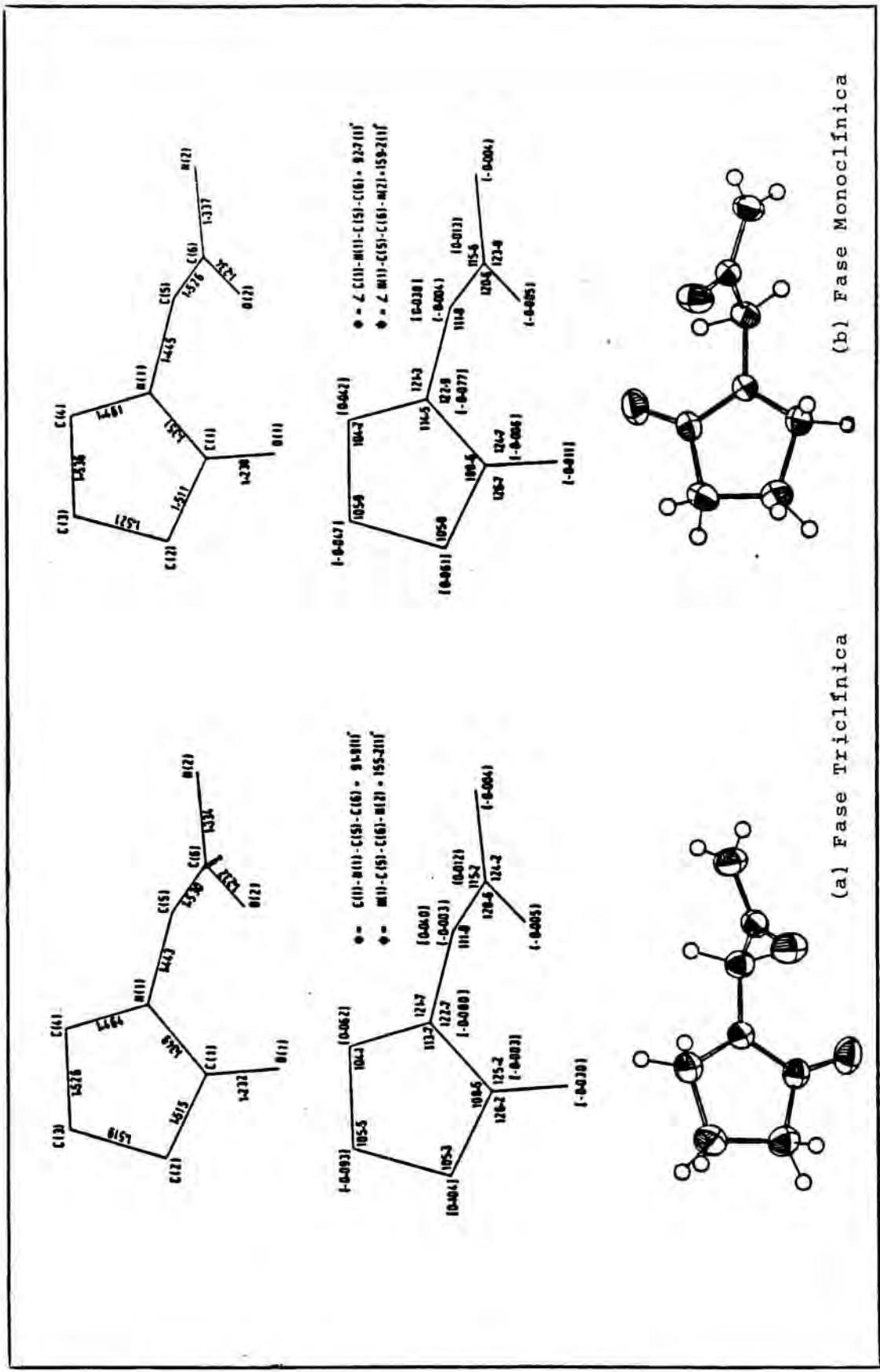


Figura 7-7

7.4- ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS DIFRACTOGRAMAS

En el presente estudio la interpretación de los diagramas de polvo cristalino es compleja, debido a que las moléculas estudiadas son de nueva síntesis. No existe ningún diagrama que sirva de referencia. Tampoco conocemos ningún dato estructural acerca de los nuevos complejos; por ello el cálculo de los parámetros que definen la celda unitaria, a, b, c, α, β y γ es compleja y será objeto de desarrollo posterior. Al introducir los datos de 2θ y d obtenemos una lista muu elevada de posibles valores de a, b, c, α, β y γ de forma que la determinación de los parámetros correctos se hace practicamente imposible. A pesar de ello obtenemos informaciones muy valiosas a partir de los difractogramas, figuras 7.8 a 7.29

Tanto el 2-òxo-1-pirrolidinacetamida como sus complejos son cristalinos .

La cristalinidad no se refleja,

- ni en la intensidad de los picos; ésta viene dada por la granulometría, la morfología de la muestra y la disposición de las capas del material en el montaje (7.8).
- ni en el número de picos; éstos determinan el grado de simetría: si es elevada las refracciones que provienen de los pla-

nos reticulares simétricos se solapan y el número de picos es menor. Si la simetría es baja el número de refracciones es mayor.

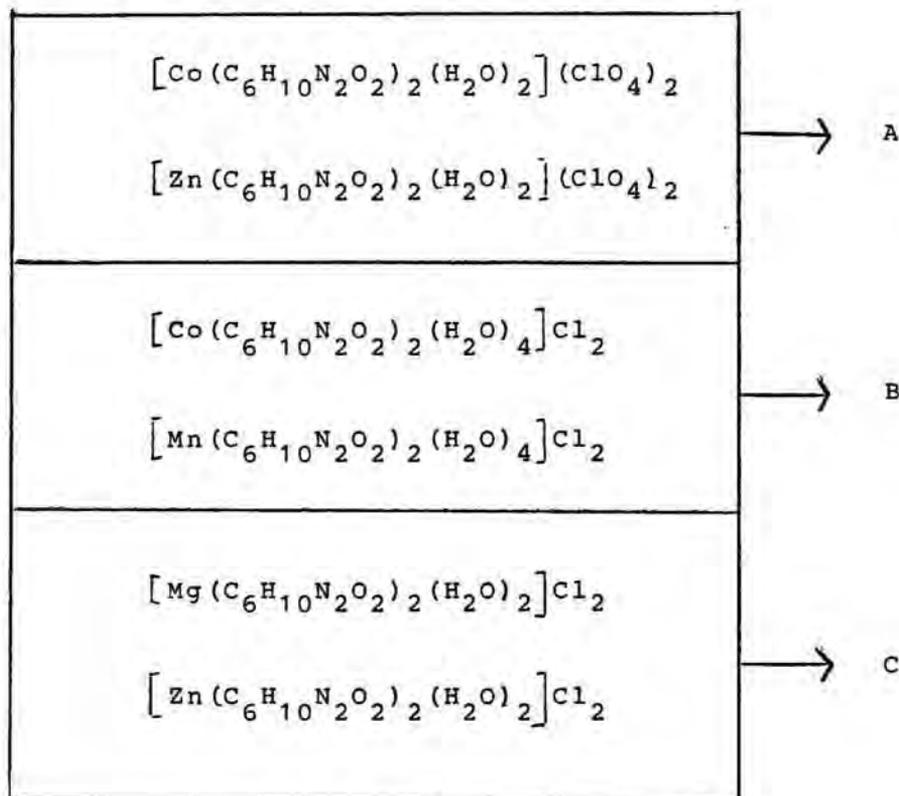
- Las estructuras moleculares del 2-oxo-1-pirrolidinacetamida y sus complejos metálicos estudiados son diferentes, ya que las asignaciones de ángulos (2θ) y distancias reticulares varían.

- Los complejos que son isoestructurales tienen diagramas semejantes:

- las refracciones aparecen para los mismos ángulos (2θ).
- las distancias reticulares son las mismas.
- varía la intensidad de los picos debido a la diferencia de granulometría en el polvo de los complejos, a la cantidad de muestra tomada, a la coincidencia en la naturaleza metálica del cátodo y del átomo metálico presente en el complejo a estudiar y al proceso de manipulación de la muestra.

Podemos pues afirmar que en los siguientes complejos según las agrupaciones que figuran a continuación, los metales se coordinan por los mismos átomos del ligando y de la misma forma.

7.4.1- COMPLEJOS ISOESTRUCTURALES



Cada pareja de complejos es isoestructural, ya que en sus diagramas coinciden las reflexiones fundamentales, tanto en espaciados como en intensidades.

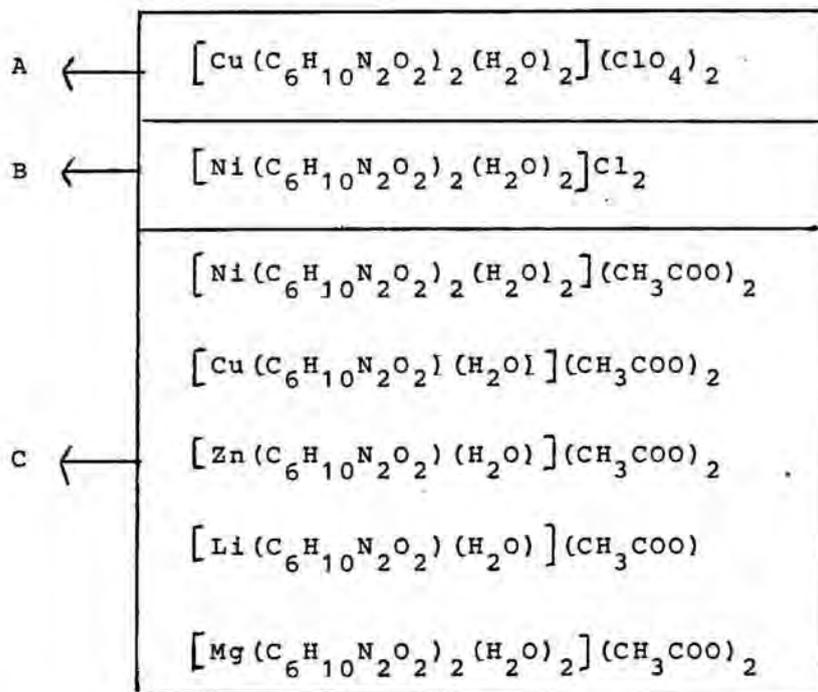
Los tres sistemas no tienen relaciones estructurales entre sí, como se deduce del estudio de espaciados reticulares e intensidades en los correspondientes diagramas de difracción de RX.

7.4.2-COMPARACION DE LA ESTRUCTURA EN FUNCION DEL GRUPO
ANIONICO

1.- Dichos complejos presentan una simetría elevada, que se pone de manifiesto en el difractograma, por la aparición de pocas refracciones. Esta hipótesis ha de confirmarse mediante la determinación de los parámetros de celda unitaria.

A	←	$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$
B	←	$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$
C	←	$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{COO})_2$ $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{COO})_2$ $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{COO})$ $[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$

2.- Los compuestos de coordinación que presentan la estructura más compleja y la simetría más baja son:

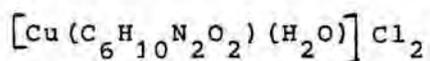
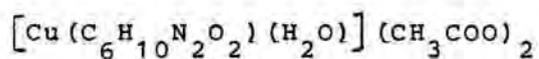
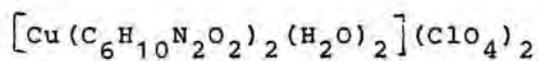


Esto queda patente por el elevado número de picos que aparecen en el difractograma, apuntando como posible hipótesis que su estructura pertenece al sistema monoclinico o triclinico.

3.- La línea de base en algunos difractogramas se halla elevada, debido a:

a) La fluorescencia originada cuando el metal con el que se excita la muestra, coincide con el átomo metálico presente en la misma.

En nuestro caso tiene lugar para los complejos:



- b) La escasa cantidad de producto utilizada en la preparación de la muestra.

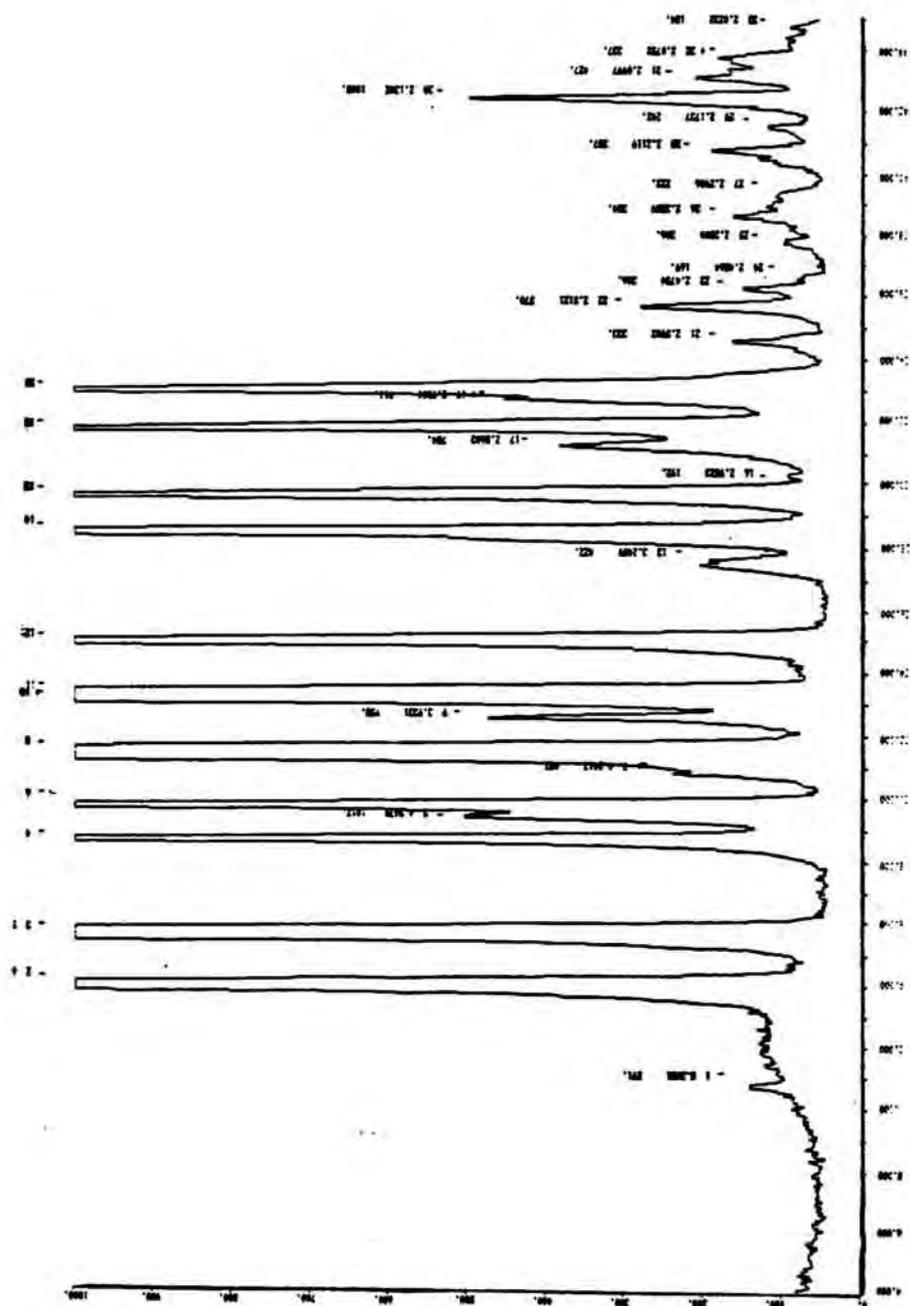


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $C_6H_{10}N_2O_2$

Figura 7-8

	<u>2 Theta</u>	<u>d en A</u>	<u>Intensidad</u>
1	10.773	8.2051	1.51
2	14.206	5.2293	87.50
3	15.833	5.5925	49.79
4	18.789	4.7189	15.47
5	19.502	4.5478	5.28
6	19.852	4.4684	14.58
7	20.925	4.2417	2.57
8	21.653	4.1007	100
9	22.587	3.9331	5.00
10	23.225	3.8266	15.40
11	23.458	3.7891	20.92
12	25.082	3.5473	15.49
13	27.455	3.2459	2.20
14	28.586	3.1199	23.06
15	29.741	3.0014	11.86
16	30.247	2.9523	1.00
17	31.245	2.8603	4.09
18	31.920	2.8013	12.37
19	32.775	2.7301	4.75
20	33.161	2.6993	12.93
21	34.599	2.5902	1.73
22	35.711	2.5121	2.97
23	36.258	2.4754	1.59
24	36.548	2.4584	0.88
25	37.766	2.3800	1.07
26	38.626	2.3289	1.74
27	39.299	2.2906	1.15
28	40.759	2.2119	2.02
29	41.507	2.1737	1.26
30	42.396	2.1302	5.24
31	43.041	2.0997	2.23
32	43.575	2.0752	1.76
33	44.757	2.0232	0.96

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

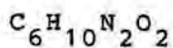


Tabla 7-1

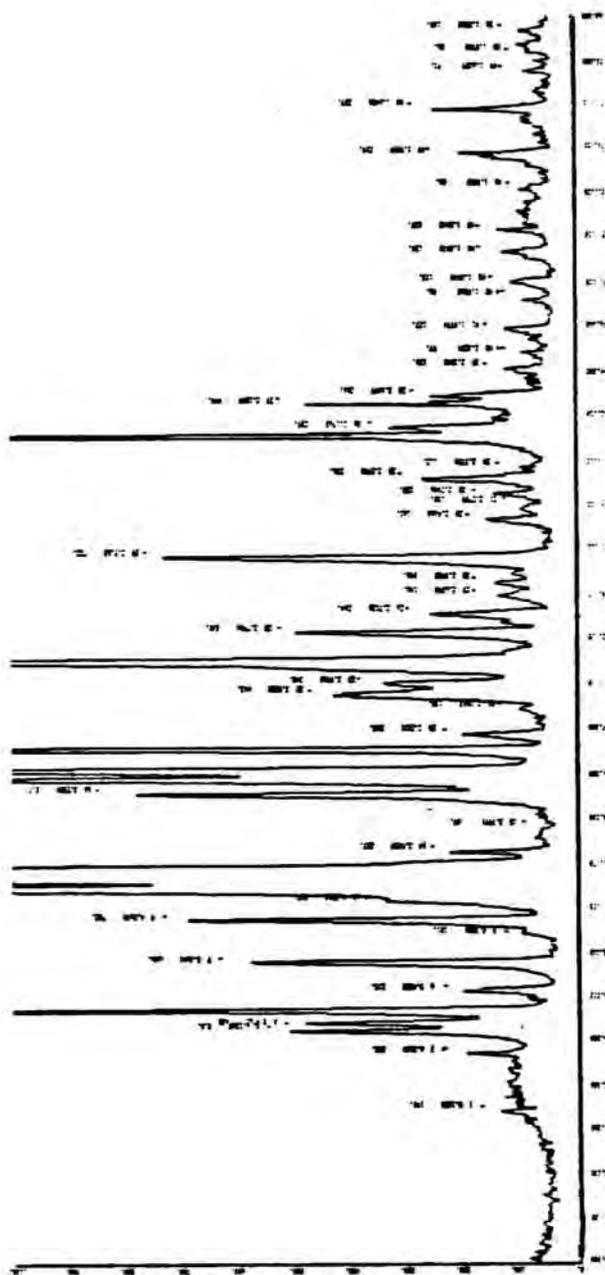


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})]$

Figura 7-9

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	10.825	8.1656	1.28
2	13.475	6.5654	1.87
3	14.445	6.1265	4.69
4	14.811	5.9760	4.42
5	15.333	5.7737	14.43
6	16.234	5.4552	1.89
7	17.497	5.0641	5.52
8	18.854	4.7026	0.92
9	19.411	4.5690	6.40
10	20.370	4.3560	3.16
11	20.828	4.2612	23.59
12	21.353	4.1577	26.73
13	21.659	4.0996	100
14	22.497	3.9487	2.07
15	25.048	3.5520	7.45
16	25.685	3.4654	11.9
17	26.125	3.4080	20.32
18	27.067	3.2915	28.27
19	27.750	3.2121	1.89
20	28.901	3.0867	0.95
21	29.470	3.0283	4.04
22	29.995	2.9765	3.17
23	30.925	2.8891	25.51
24	32.283	2.7706	4.56
25	33.118	2.7026	2.40
26	33.929	2.6398	1.33
27	34.488	2.5983	1.33
28	35.651	2.5162	6.67
29	37.334	2.4066	1.46
30	37.833	2.3759	0.91
31	38.427	2.3406	1.41
32	39.144	2.2993	2.51
33	39.617	2.2730	1.02
34	41.000	2.1994	13.4
35	41.457	2.1762	3.07
36	42.505	2.1249	4.50
37	42.871	2.1077	2.38
38	44.044	2.0542	1.18
39	44.775	2.0224	0.88
40	45.851	1.9774	1.15
41	47.125	1.9268	0.87
42	47.981	1.8945	1.04
43	49.272	1.8478	1.22
44	50.247	1.8142	1.24
45	52.146	1.7525	0.78
46	53.683	1.7059	1.99
47	55.708	1.6486	2.34
48	57.440	1.6029	0.82
49	58.401	1.5788	0.78
50	59.331	1.5563	0.91

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

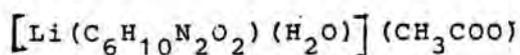


Tabla 7-2

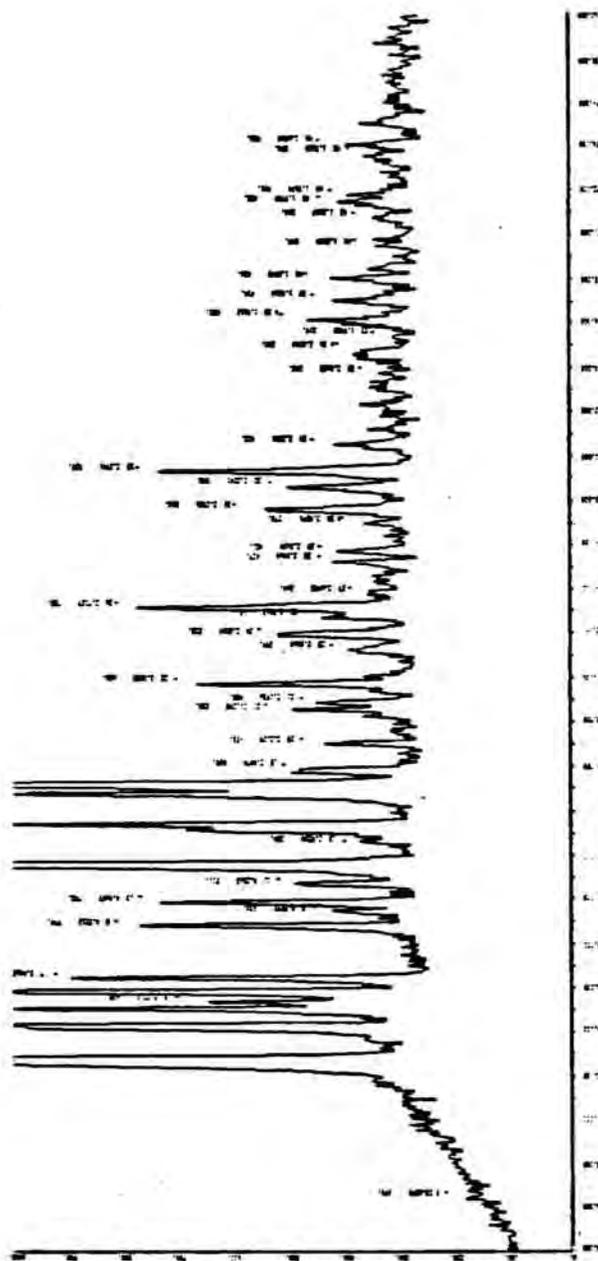


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{COO})_2$

Figura 7-10

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	6.475	13.6391	3.74
2	12.760	6.9318	100
3	14.276	6.1988	32.58
4	15.044	5.8842	22.60
5	15.339	5.7713	13.31
6	15.786	5.6091	25.21
7	16.382	5.4062	17.60
8	18.779	4.7212	15.27
9	19.452	4.5595	8.43
10	19.846	4.4697	14.56
11	20.705	4.2863	9.82
12	21.597	4.1112	72.90
13	22.635	3.9250	7.52
14	23.132	3.8417	13.58
15	23.417	3.7957	21.74
16	24.741	3.5954	21.11
17	25.135	3.5400	27.17
18	25.821	3.4474	9.58
19	26.988	3.3009	8.98
20	28.544	3.1245	10.19
21	28.835	3.0936	8.98
22	29.699	3.0055	13.45
23	31.180	2.8660	7.82
24	31.907	2.8024	10.35
25	32.694	2.7367	8.84
26	33.117	2.7027	15.39
27	33.805	2.6492	7.13
28	35.214	2.5464	8.37
29	35.663	2.5154	8.25
30	36.975	2.4291	7.31
31	37.559	2.3926	11.13
32	38.537	2.3341	9.96
33	39.237	2.2941	14.49
34	40.506	2.2251	8.49
35	43.728	2.0683	6.76
36	44.575	2.0310	7.64
37	45.344	1.9983	6.25
38	46.125	1.9663	9.50
39	47.016	1.9310	8.50
40	47.987	1.8942	8.54
41	49.476	1.8407	6.84
42	50.650	1.8007	7.05
43	51.409	1.7759	8.27
44	51.675	1.7674	7.86
45	53.476	1.7120	7.25
46	54.022	1.6960	8.23

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

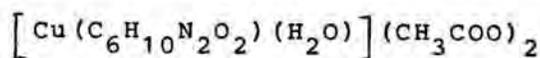


Tabla 7-3

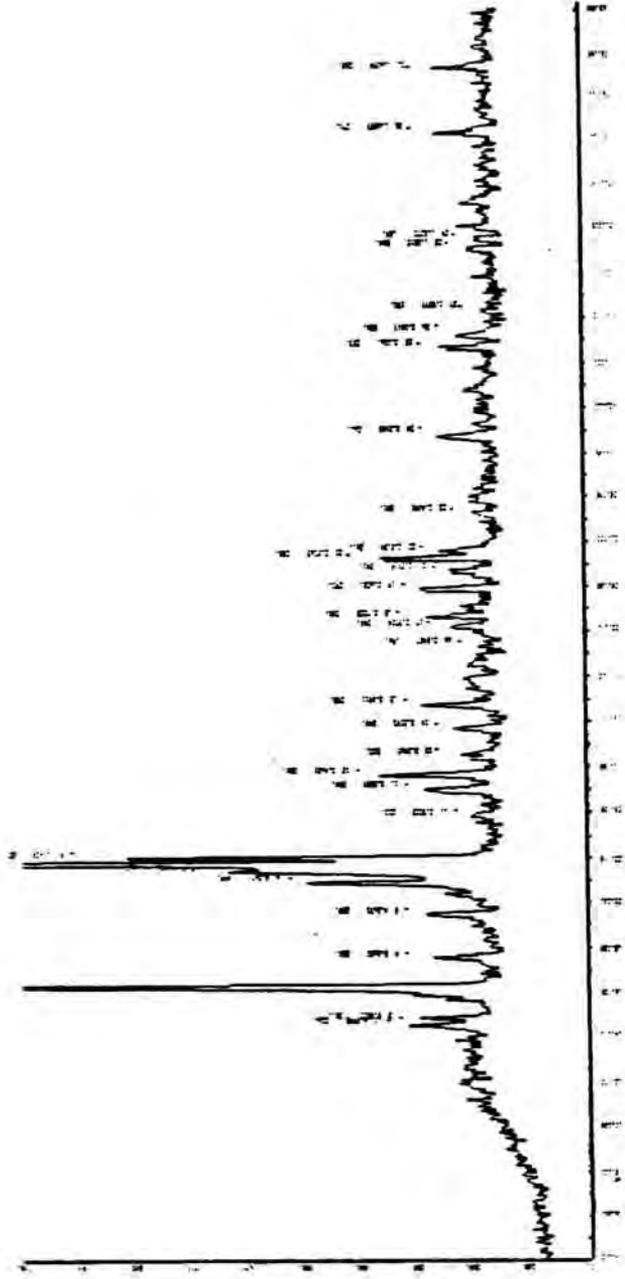


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

Figura 7-11

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	14.509	6.0998	18,52
2	14.798	5.9812	17,10
3	16.202	5.4660	86,64
4	17.483	5.0682	16,36
5	19.418	4.5673	16,42
6	20.799	4.2671	28,35
7	21.361	4.1561	37,61
8	21.669	4.0976	100
9	21.961	4.0439	49,88
10	23.884	3.7225	12,04
11	25.042	3.5329	16,70
12	25.709	3.4621	21,59
13	26.614	3.3465	13,23
14	27.774	3.2093	13,63
15	28.859	3.0911	16,93
16	31.375	2.8487	11,13
17	32.286	2.7704	13,86
18	32.746	2.7325	17,04
19	33.952	2.6381	16,64
20	34.728	2.5809	13,69
21	35.356	2.5365	22,04
22	35.662	2.5154	14,82
23	37.295	2.4090	11,42
24	40.785	2.2105	14,77
25	44.628	2.0261	14,60
26	45.264	2.0017	12,84
27	46.338	1.9577	10,11
28	49.167	1.8515	11,59
29	49.576	1.8372	10,73
30	54.379	1.6857	15,39
31	57.345	1.6054	15,05

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

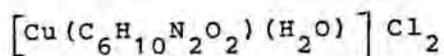


Tabla 7-4

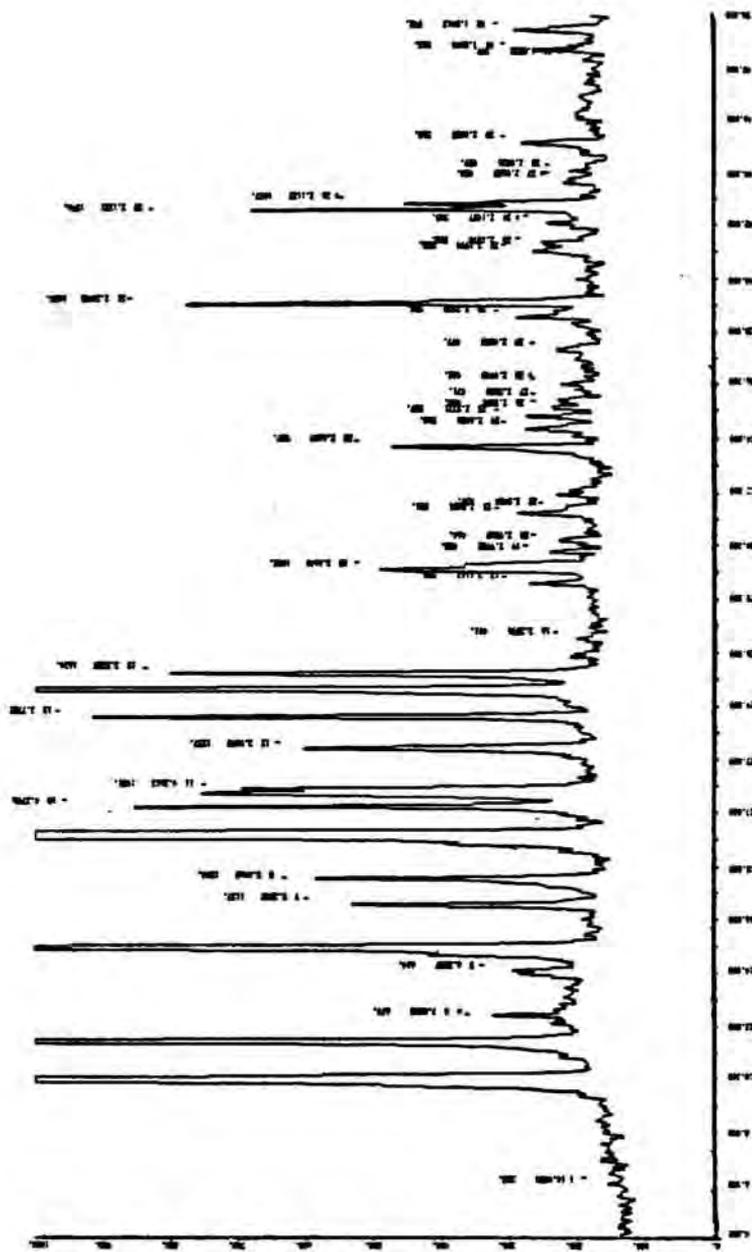
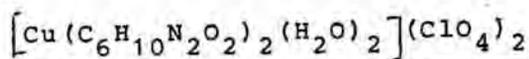


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

Figura 7-12

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	9.985	8.8513	58.05
2	11.446	7.8513	52.09
3	14.937	5.9258	24.80
4	16.555	5.3502	9.52
5	17.559	5.0465	10.09
6	19.156	4.6291	100.00
7	20.259	4.3796	15.63
8	20.827	4.2613	12.16
9	22.379	3.9693	10.36
10	23.565	3.7722	15.68
11	24.605	3.6150	26.92
12	25.189	3.5325	13.61
13	26.046	3.3048	13.82
14	27.566	3.1221	13.37
15	27.671	2.5353	15.24
16	28.462	2.4943	12.10
17	29.477	2.4075	9.34
18	30.585	2.3338	9.12
19	32.553	2.1994	7.85
20	33.518	2.1870	15.16
21	34.505	2.1457	12.11
22	35.159	2.1221	10.15
23	36.370	2.1122	7.16
24	37.430	2.0536	18.90
25	38.429	2.0536	8.43
26	39.568	2.0085	1.12
27	40.563	1.8822	2.25
28	41.367	1.8413	0.43
29	42.543	1.7114	1.13
30	43.213	1.6339	5.40
31	44.617	1.5428	2.31
32	45.321	1.5376	2.94
33	46.127	1.5232	3.14
34	47.321	1.5132	0.15
35	48.419	1.5076	1.72
36	48.876	1.4939	2.34
37	50.153	1.4843	4.15
38	51.241	1.4712	0.12
39	52.379	1.4624	0.13
40	53.871	1.4551	1.78

Diagrama de polvo correspondiente a la especie



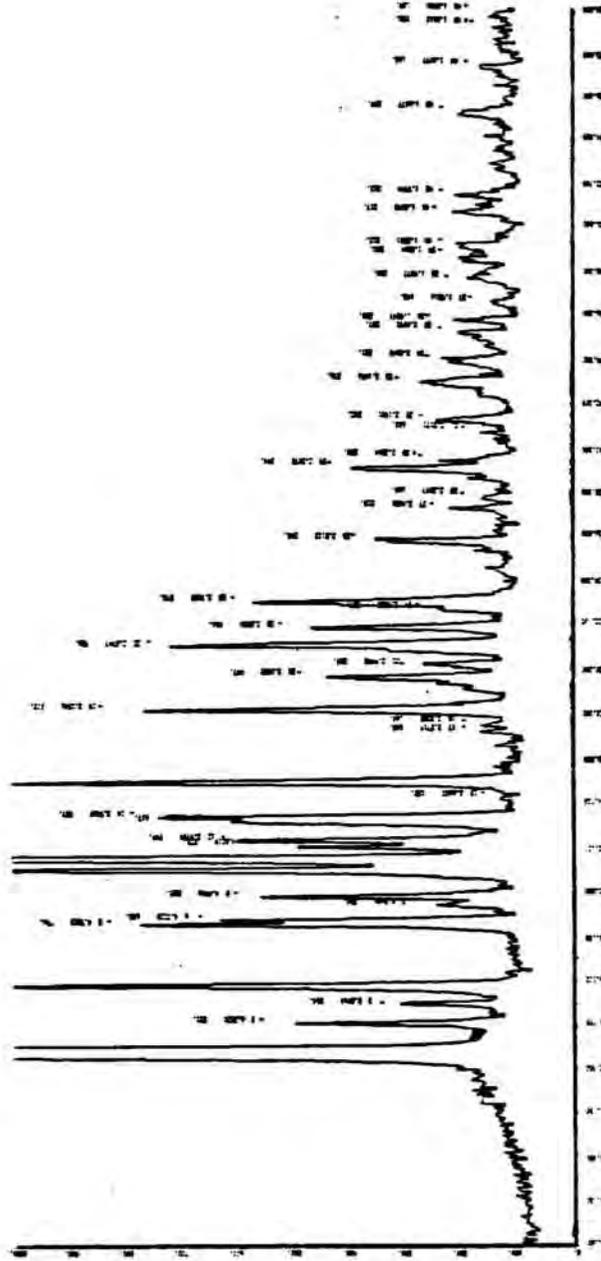
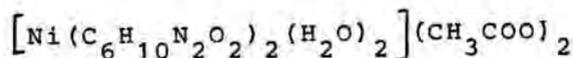


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{COO})_2]$

Figura 7-13

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	12.887	6.8636	100
2	14.084	6.2830	2.94
3	15.025	5.8914	1.77
4	15.818	5.5977	6.12
5	18.537	4.7823	4.49
6	18.729	4.7338	3.60
7	19.430	4.5646	1.43
8	19.825	4.4746	3.19
9	21.037	4.2193	8.34
10	21.570	4.1163	17.38
11	22.027	4.0319	3.02
12	22.341	3.9759	3.38
13	23.225	3.8266	3.48
14	23.409	3.7969	4.27
15	24.262	3.6653	0.74
16	25.015	3.5567	5.85
17	27.232	3.2719	0.94
18	27.519	3.2385	0.92
19	28.265	3.1546	4.55
20	29.703	3.0052	2.52
21	30.273	2.9498	1.49
22	31.083	2.8747	4.10
23	31.893	2.8036	2.74
24	32.675	2.7382	1.33
25	33.107	2.7035	3.23
26	35.724	2.5112	1.96
27	37.188	2.4156	1.23
28	37.689	2.3847	0.90
29	38.999	2.3075	2.22
30	39.375	2.2864	1.34
31	40.659	2.2171	0.92
32	41.182	2.1901	1.36
33	42.830	2.1096	1.56
34	43.813	2.0645	1.24
35	45.088	2.0090	1.17
36	45.672	1.9847	1.24
37	46.493	1.9516	0.83
38	47.628	1.9077	1.13
39	48.363	1.8804	1.14
40	49.065	1.8551	1.19
41	50.526	1.8048	1.22
42	51.299	1.7794	1.19
43	55.016	1.6677	1.18
44	57.255	1.6077	0.94
45	59.125	1.5612	0.86
46	59.654	1.5486	0.89

Diagrama de polvo correspondiente a la especie



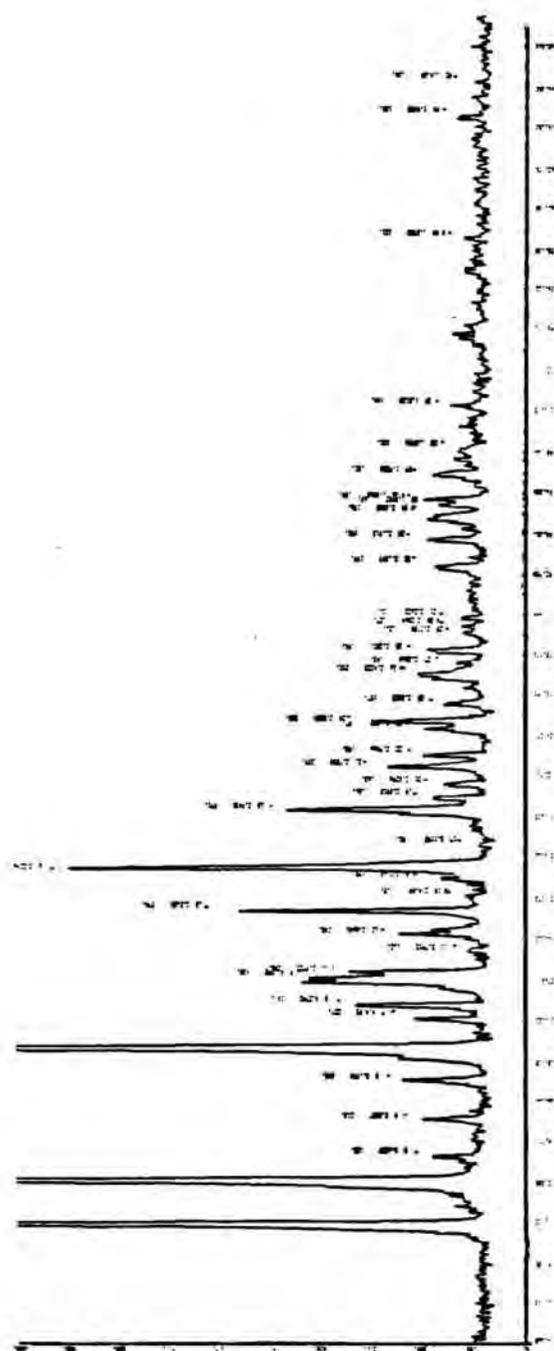


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

Figura 7-14

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	10.015	8.8246	75,90
2	12.133	7.2881	95,24
3	13.345	6.6289	5,80
4	13.175	5.8337	6,47
5	17.045	5.1974	7,75
6	18.673	4.7478	100
7	20.075	4.4193	7,01
8	20.739	4.2792	10,88
9	21.783	4.0398	12,92
10	22.367	3.9713	11,04
11	23.444	3.7913	3,57
12	24.233	3.6696	7,91
13	25.405	3.5030	18,95
14	26.075	3.4144	3,66
15	26.744	3.3063	5,71
16	27.509	3.2396	28,74
17	28.590	3.1195	2,87
18	30.345	2.9430	15,02
19	30.898	2.8915	5,74
20	31.392	2.8296	5,20
21	32.471	2.7550	8,83
22	33.067	2.7066	6,31
23	34.340	2.6092	6,28
24	34.671	2.5850	9,73
25	35.562	2.5223	5,0
26	36.925	2.4323	6,44
27	37.654	2.3868	4,56
28	38.215	2.3531	6,19
29	39.044	2.3050	3,82
30	39.375	2.2864	4,05
31	39.796	2.2632	4,17
32	42.302	2.1347	5,71
33	43.663	2.0713	6,09
34	44.625	2.0202	5,61
35	45.346	1.9982	5,32
36	45.625	1.9866	6,34
37	46.839	1.9380	5,77
38	48.004	1.8936	4,17
39	50.274	1.8133	4,59
40	58.525	1.5759	3,86
41	64.484	1.4438	4,14
42	66.231	1.4089	3,31

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

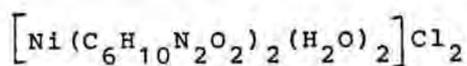


Tabla 7-7

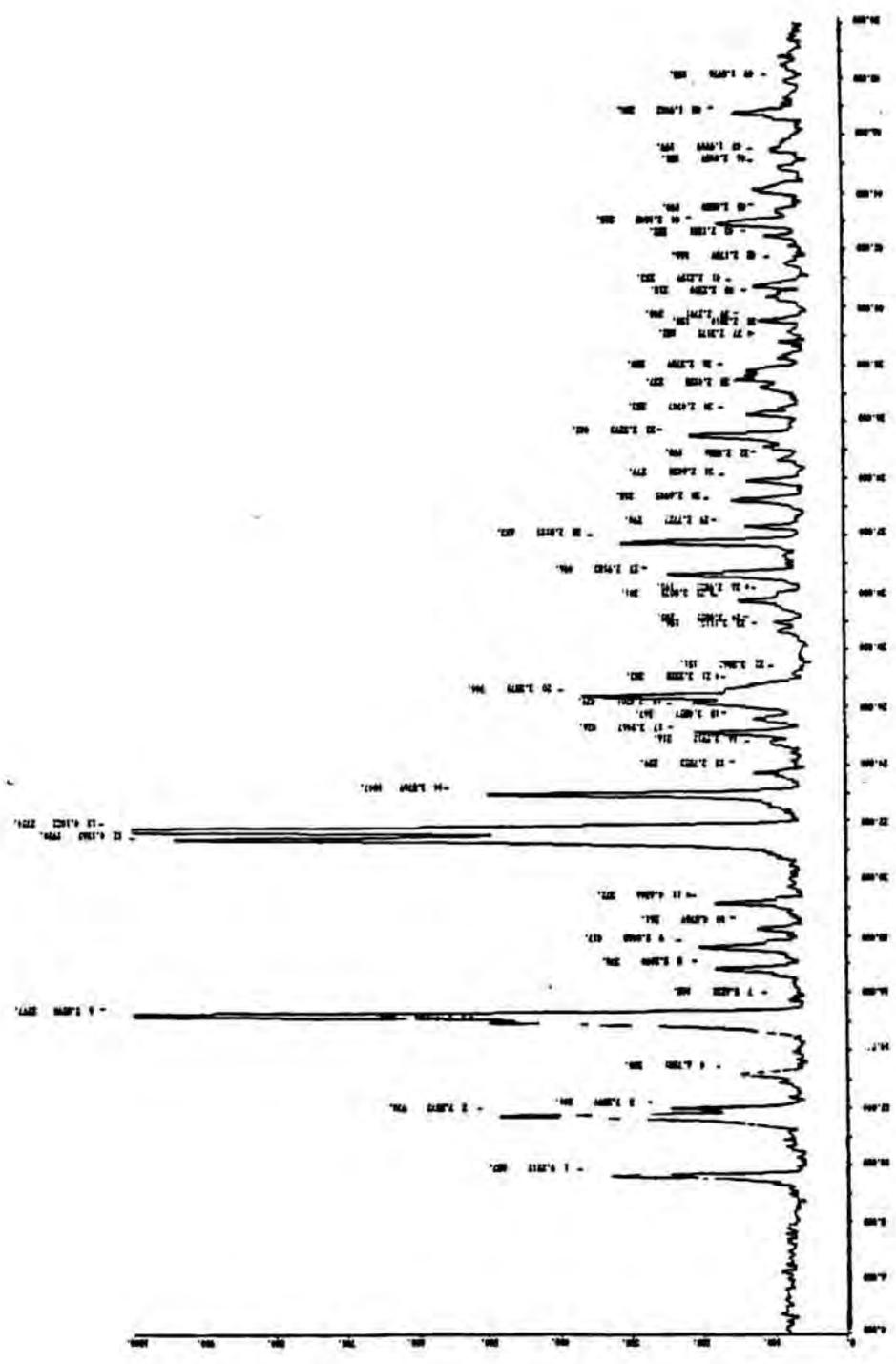


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[Ni(C_6H_{10}N_2O_2)_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$

Figura 7-15

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	9.552	9.2512	24.94
2	11.700	7.5573	35.51
3	11.966	7.3899	18.19
4	14.925	5.9306	36.38
5	15.185	5.8298	94.29
6	21.359	4.1565	70.80
7	21.645	4.1022	100.00
8	22.919	3.8769	38.01
9	26.286	3.3875	27.01
10	30.608	2.9183	18.01
11	31.755	2.8155	23.71
12	32.460	2.5293	16.04
13	32.932	2.1048	13.25
14	33.442	2.5292	10.11
15	34.283	2.4747	20.30
16	35.237	2.4158	17.12
17	36.280	2.3789	15.14
18	37.182	2.3175	7.12
19	38.158	2.3010	4.10
20	39.240	2.2791	6.12
21	40.218	2.2350	15.16
22	41.253	2.2159	9.13
23	42.166	2.1739	0.41
24	43.222	2.1281	12.25
25	44.365	2.1048	3.47
26	45.190	2.0189	1.12
27	46.181	2.0023	6.20
28	47.199	1.9956	2.78
29	48.789	1.9856	4.89
30	49.567	1.8756	1.56
31	49.978	1.7832	0.12
32	50.371	1.6531	8.74
33	51.472	1.5421	1.62
34	52.684	1.4173	0.34
35	53.395	1.3219	1.25
36	54.021	1.2678	7.12
37	55.215	1.2172	0.15
38	56.617	1.1431	3.21
39	57.213	1.0178	1.56
40	58.025	0.9087	0.12

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

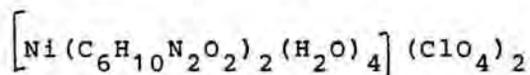


Tabla 7-8

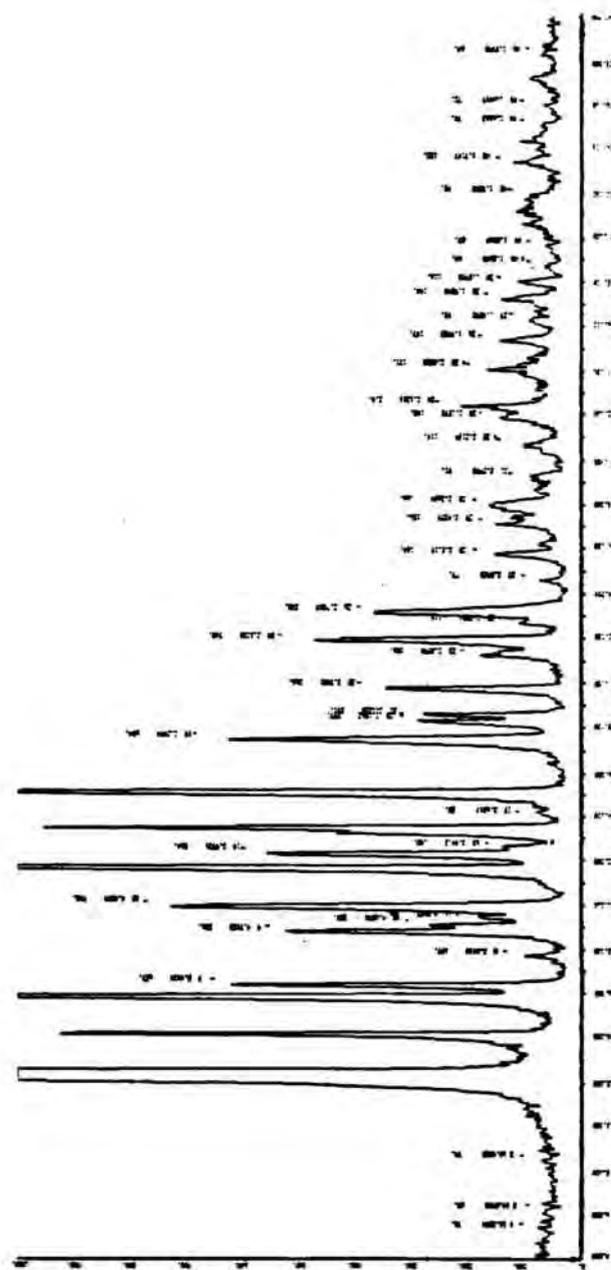


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2) (\text{H}_2\text{O})] (\text{CH}_3\text{COO})_2$

Figura 7-16

	2 Theta d en Å		Intensidad
1	5.439	16.2344	0.61
2	6.267	14.0908	0.52
3	8.488	10.4085	0.59
4	12.431	7.1141	100
5	14.125	6.2647	8.20
6	15.833	5.5925	11.93
7	16.360	5.4134	5.07
8	17.684	5.0110	0.86
9	18.811	4.7133	4.25
10	19.038	4.6576	2.30
11	19.425	4.5657	1.50
12	19.902	4.4574	6.01
13	21.587	4.1131	13.92
14	22.244	3.9931	4.56
15	22.540	3.9412	1.15
16	23.440	3.7920	7.82
17	24.153	3.6817	0.68
18	25.055	3.5510	10.15
19	27.425	3.2494	5.29
20	28.251	3.1562	2.40
21	28.560	3.1228	2.35
22	29.723	3.0031	2.96
23	31.259	2.8590	1.50
24	31.899	2.8030	4.08
25	32.714	2.7351	0.92
26	33.143	2.7007	2.99
27	34.557	2.5933	0.62
28	35.714	2.5119	1.32
29	37.072	2.4229	1.26
30	37.958	2.3684	1.34
31	39.144	2.2993	0.73
32	40.625	2.2189	0.92
33	41.839	2.1572	1.19
34	42.376	2.1311	1.77
35	44.075	2.0528	1.38
36	45.344	1.9983	1.18
37	46.301	1.9592	0.76
38	47.186	1.9245	1.16
39	47.952	1.8955	0.93
40	48.675	1.8690	0.55
41	49.584	1.8369	0.54
42	51.922	1.7595	0.76
43	53.385	1.7147	0.99
44	55.066	1.6663	0.59
45	55.954	1.6419	0.58
46	58.360	1.5798	0.55

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

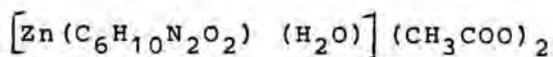


Tabla 7-9

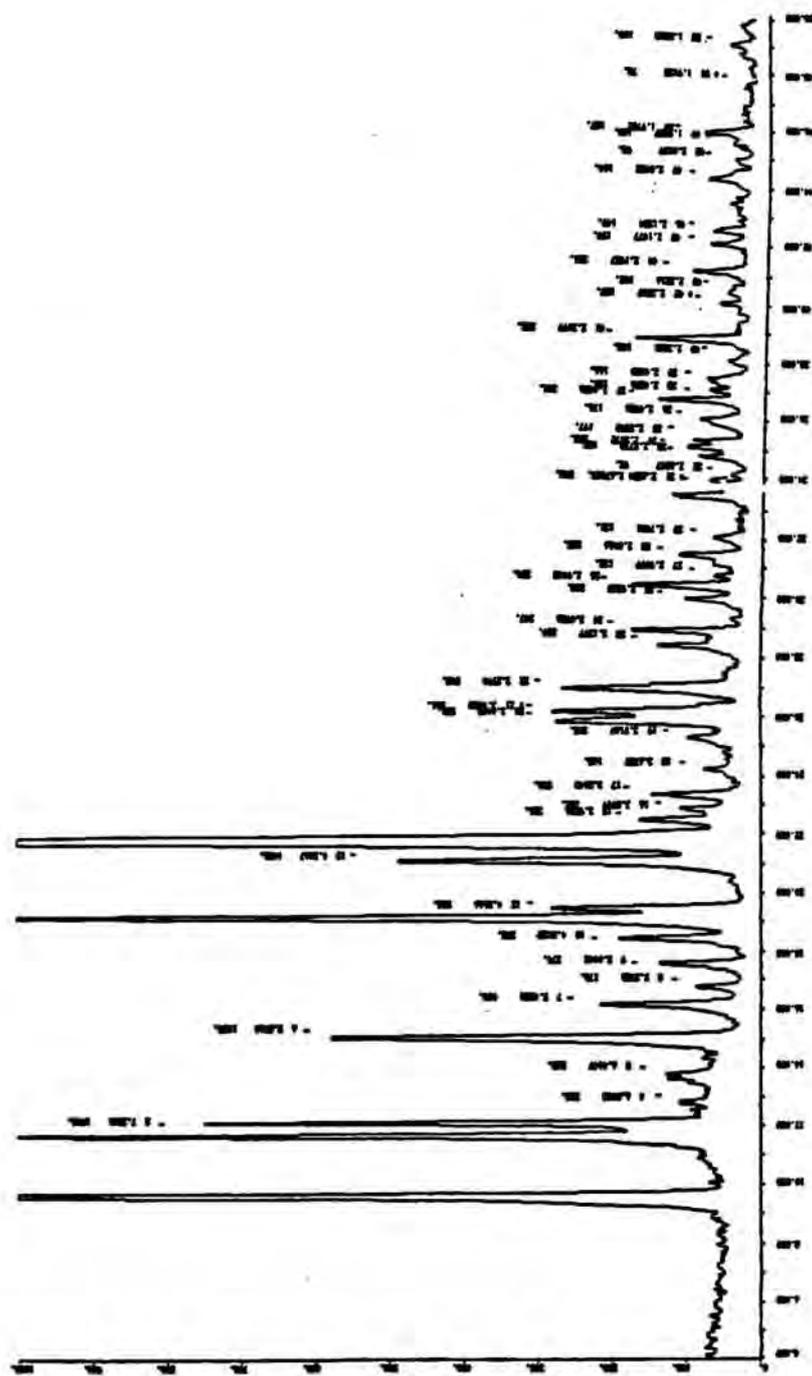


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

Figura 7-17

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	9.563	9.2403	3628
2	11.637	7.5976	49.69
3	12.064	7.3301	36.40
4	15.063	5.8764	27.14
5	16.152	5.4826	10.55
6	19.443	4.6289	53.05
7	19.443	4.5616	13.35
8	21.101	4.2067	24.36
9	21.747	4.0832	100
10	25.841	3.4448	12.95
11	26.125	3.4080	13.19
12	27.001	3.2994	12.77
13	28.225	3.1397	10.15
14	29.131	3.0926	8.72
15	31.248	2.9865	7.13
16	32.920	2.9824	11.13
17	33.185	2.9443	5.42
18	34.183	2.9009	7.86
19	35.197	2.8446	1.39
20	36.176	2.7901	2.43
21	37.301	2.6744	10.12
22	38.155	2.6247	7.62
23	39.166	2.5778	8.43
24	40.103	2.5572	1.43
25	41.352	2.4926	0.41
26	42.137	2.4456	2.32
27	43.102	2.4256	3.50
28	44.221	2.4020	2.89
30	45.159	2.3631	5.62
31	46.341	2.2134	8.72
32	47.782	2.1127	6.75
33	48.196	2.0138	1.43
34	49.573	1.9714	2.31
35	50.012	1.9102	0.24
36	51.421	1.8543	5.34
37	52.011	1.7612	1.32
38	53.102	1.6534	1.06
39	54.760	1.6013	1.27
40	55.149	1.5542	2.14

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

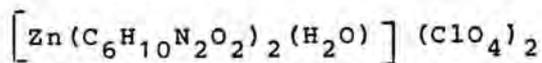


Tabla 7-10

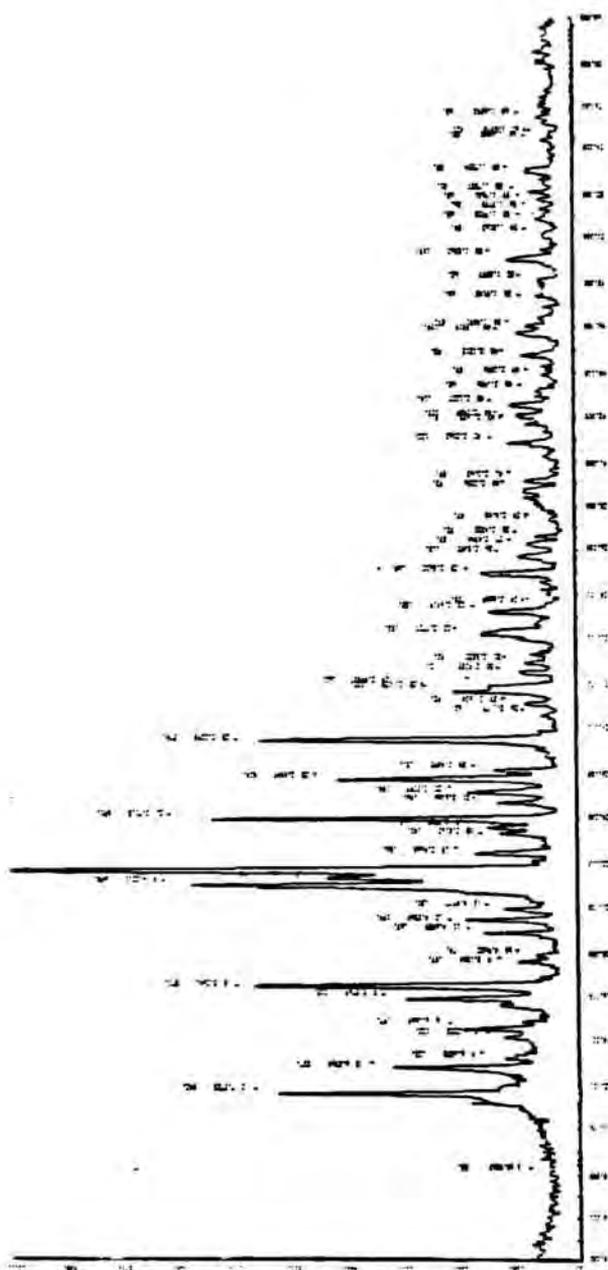


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[Zn(C_6H_{10}N_2O_2)_2(H_2O)_2]Cl_2$

Figura 7-18

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	11.676	7.5725	43,36
2	12.863	6.8764	26,96
3	13.292	6.6552	10,64
4	14.222	6.2223	10,56
5	14.588	6.0669	15,76
6	15.878	5.5769	24,4
7	16.512	5.3641	45,6
8	17.545	5.0504	8,65
9	17.849	4.9652	5,92
10	18.869	4.6989	13,36
11	19.468	4.5567	15,92
12	19.932	4.4507	10,4
13	20.778	4.2311	55,84
14	21.308	4.1663	35,44
15	21.681	4.0954	100
16	22.393	3.9668	14,88
17	23.289	3.8162	11,28
18	23.561	3.7727	12,96
19	23.953	3.7113	55,28
20	24.663	3.6066	11,68
21	25.137	3.5397	15,52
22	25.764	3.4549	34,72
23	26.113	3.4093	12,08
24	27.510	3.2395	45,92
25	29.125	3.0634	7,36
26	29.675	3.0079	18,56
27	29.911	2.9945	13,04
28	30.499	2.9285	8,16
29	31.001	2.8822	7,36
30	32.258	2.7727	14,4
31	33.267	2.6909	12,4
32	34.989	2.5623	13,52
33	35.753	2.5093	8,4
34	36.273	2.4744	6,96
35	36.599	2.4532	5,84
36	38.684	2.3256	7,44
37	39.127	2.3003	7,12
38	40.868	2.2062	9,76
39	41.675	2.1653	7,28
40	42.050	2.1469	8,4
41	42.531	2.1237	9,12
42	43.238	2.0906	5,44
43	44.802	2.0212	7,44
44	45.741	1.9819	8,32
45	46.053	1.9691	6,96
46	47.448	1.9143	5,28
47	49.033	1.8362	9,36
48	52.108	1.7537	6,48
49	53.029	1.7254	6,96
50	55.498	1.6543	5,2

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

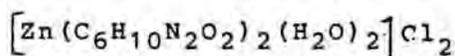


Tabla 7-11

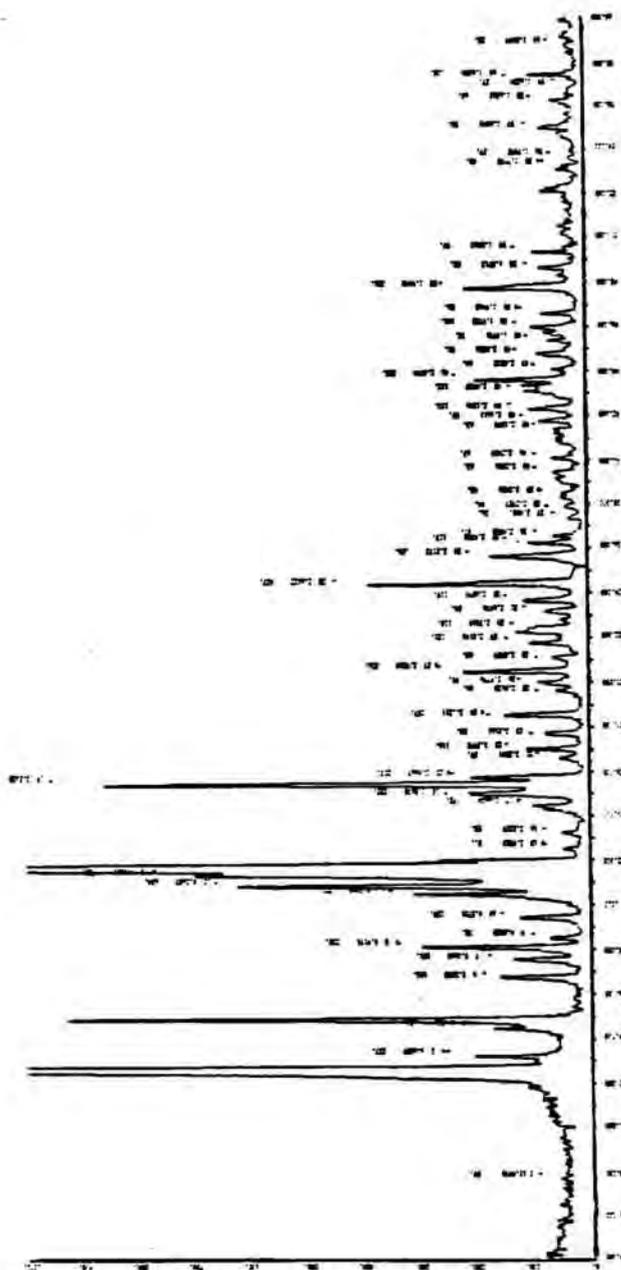


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$

Figura 7-19

	2θ en $^\circ$	d en Å	Intensidad
1	12.613	7.0118	100
2	13.225	6.6889	3.24
3	14.452	6.1236	2.59
4	14.842	5.9635	15.14
5	16.687	5.3083	2.33
6	17.491	5.0660	2.16
7	18.025	4.9170	4.36
8	18.458	4.8025	1.07
9	19.385	4.5751	1.84
10	20.425	4.3444	4.59
11	20.791	4.2687	9.07
12	21.325	4.1630	10.56
13	21.656	4.1002	71.39
14	24.275	3.6634	1.31
15	24.985	3.5608	3.21
16	25.401	3.5035	13.27
17	25.675	3.4667	3.10
18	27.002	3.2992	1.65
19	27.714	3.2161	1.18
20	28.575	3.1211	2.24
21	29.615	3.0138	0.94
22	29.984	2.9776	1.34
23	30.525	2.9260	3.37
24	31.104	2.8729	0.97
25	31.765	2.8146	1.73
26	32.447	2.7569	1.57
27	33.181	2.6976	1.20
28	33.678	2.6590	1.70
29	34.436	2.6022	6.11
30	35.634	2.5173	2.66
31	36.220	2.4780	1.67
32	36.544	2.4568	0.95
33	39.388	2.2856	0.90
34	40.060	2.2489	0.95
35	41.205	2.1890	0.90
36	41.760	2.1611	1.24
37	42.305	2.1346	1.61
38	43.068	2.0985	1.61
39	43.594	2.0744	2.90
40	44.067	2.0532	0.91
41	44.769	2.0226	1.30
42	45.360	1.9976	1.03
43	45.952	1.9733	1.43
44	46.625	1.9463	1.23
45	47.719	1.9042	3.16
46	48.612	1.8713	1.18
47	49.319	1.8462	1.38
48	54.949	1.6696	1.14
49	56.167	1.6362	0.85
50	57.345	1.6054	1.54

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

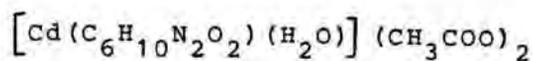


Tabla 7-12

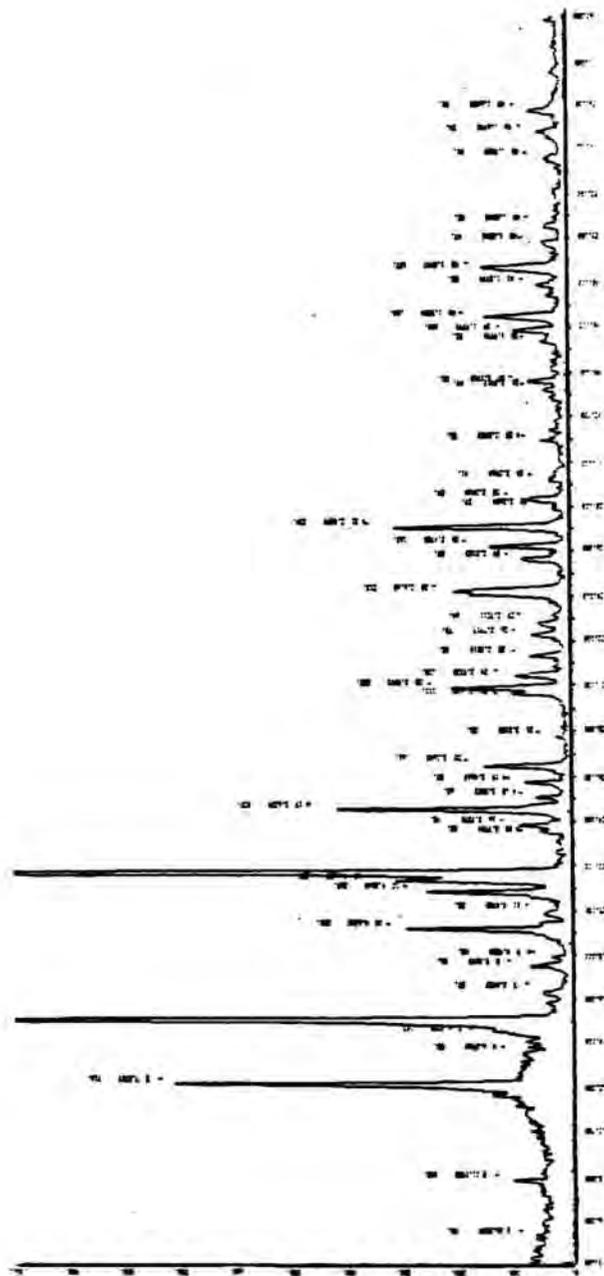


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

Figura 7-20

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	5.394	16.3684	3,82
2	7.888	11.1983	5,90
3	12.159	7.2727	39,14
4	13.453	6.3760	5,08
5	14.575	6.0723	8,03
6	15.071	5.8736	88,02
7	16.269	5.4437	3,11
8	17.479	5.0693	4,70
9	17.875	4.9580	2,35
10	19.127	4.6362	16,45
11	19.831	4.4730	3
12	20.825	4.2618	14,48
13	21.314	4.1652	18,42
14	21.623	4.1062	100
15	23.525	3.7784	3,38
16	23.788	3.7372	5,35
17	24.475	3.6339	23,78
18	25.025	3.5553	3,71
19	25.675	3.4667	4,75
20	26.472	3.3642	8,80
21	27.721	3.2153	1,80
22	29.614	3.0140	6,06
23	29.864	2.9893	12,30
24	30.446	2.9335	5,90
25	31.349	2.8510	4,26
26	32.270	2.7717	4,10
27	32.763	2.7311	3,49
28	34.237	2.6168	11,64
29	35.620	2.5183	4,86
30	36.211	2.4785	8,85
31	37.025	2.4259	18,26
32	37.957	2.3684	2,02
33	38.334	2.3460	4,59
34	39.204	2.2960	2,24
35	40.925	2.2033	2,89
36	43.214	2.0917	2,67
37	43.548	2.0765	4,10
38	45.360	1.9976	2,84
39	45.838	1.9779	5,46
40	46.472	1.9524	8,74
41	47.901	1.8974	3,17
42	48.629	1.8707	8,58
43	49.765	1.8306	2,56
44	50.526	1.8048	2,29
45	53.581	1.7089	2,24
46	54.774	1.6745	2,95
47	55.718	1.6483	3,82

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

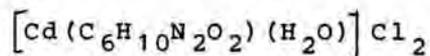


Tabla 7-13

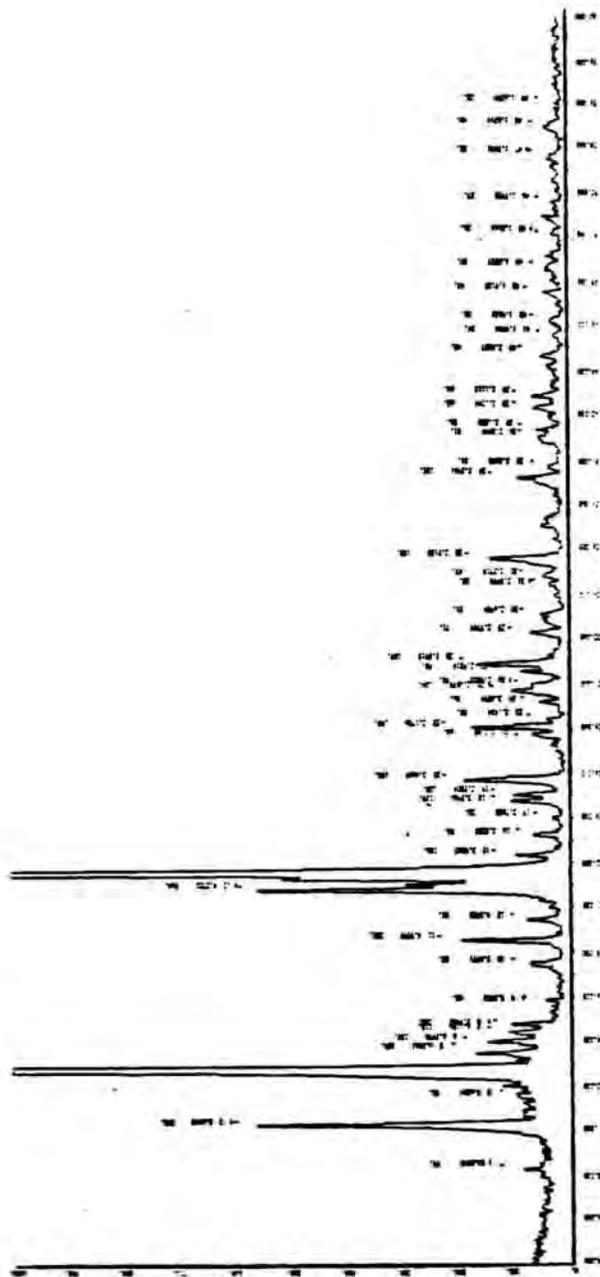


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$

Figura 7-21

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	8.268	10.6848	2.39
2	10.275	8.6018	13.92
3	11.593	7.6264	2.37
4	12.875	6.8700	100
5	13.515	6.5461	4.45
6	14.052	6.2970	3.85
7	14.462	6.1196	2.78
8	14.775	5.9905	2.61
9	15.825	5.5953	1.16
10	17.452	5.0771	1.98
11	18.476	4.7979	4.89
12	19.397	4.5723	1.96
13	20.775	4.2720	13.56
14	21.634	4.1042	89.58
15	22.309	3.9815	2.56
16	23.232	3.8255	1.69
17	23.975	3.7085	0.79
18	24.737	3.5960	2.63
19	25.045	3.5524	2.54
20	25.719	3.4609	4.60
21	27.725	3.2148	1.59
22	28.075	3.1756	4.60
23	28.368	3.1434	1.01
24	29.164	3.0594	1.35
25	29.675	3.0079	2.51
26	29.925	2.9833	1.63
27	30.575	2.9214	2.37
28	30.899	2.8915	4.09
29	32.279	2.7709	1.71
30	33.172	2.6984	1.23
31	34.475	2.5993	0.79
32	34.854	2.5719	1.13
33	35.620	2.5183	3.51
34	39.202	2.2961	2.47
35	39.675	2.2698	0.82
36	40.807	2.2094	1.23
37	41.316	2.1833	1.35
38	42.309	2.1344	1.50
39	42.793	2.1113	1.55
40	44.627	2.0287	1.16
41	45.544	1.9900	0.58
42	46.230	1.9620	0.72
43	47.474	1.9135	1.08
44	48.574	1.8727	0.89
45	50.175	1.8166	0.62
46	51.489	1.7733	0.65
47	53.625	1.7076	0.77
48	54.883	1.6714	0.96
49	56.029	1.6399	0.53

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

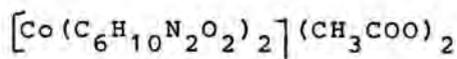


Tabla 7-14

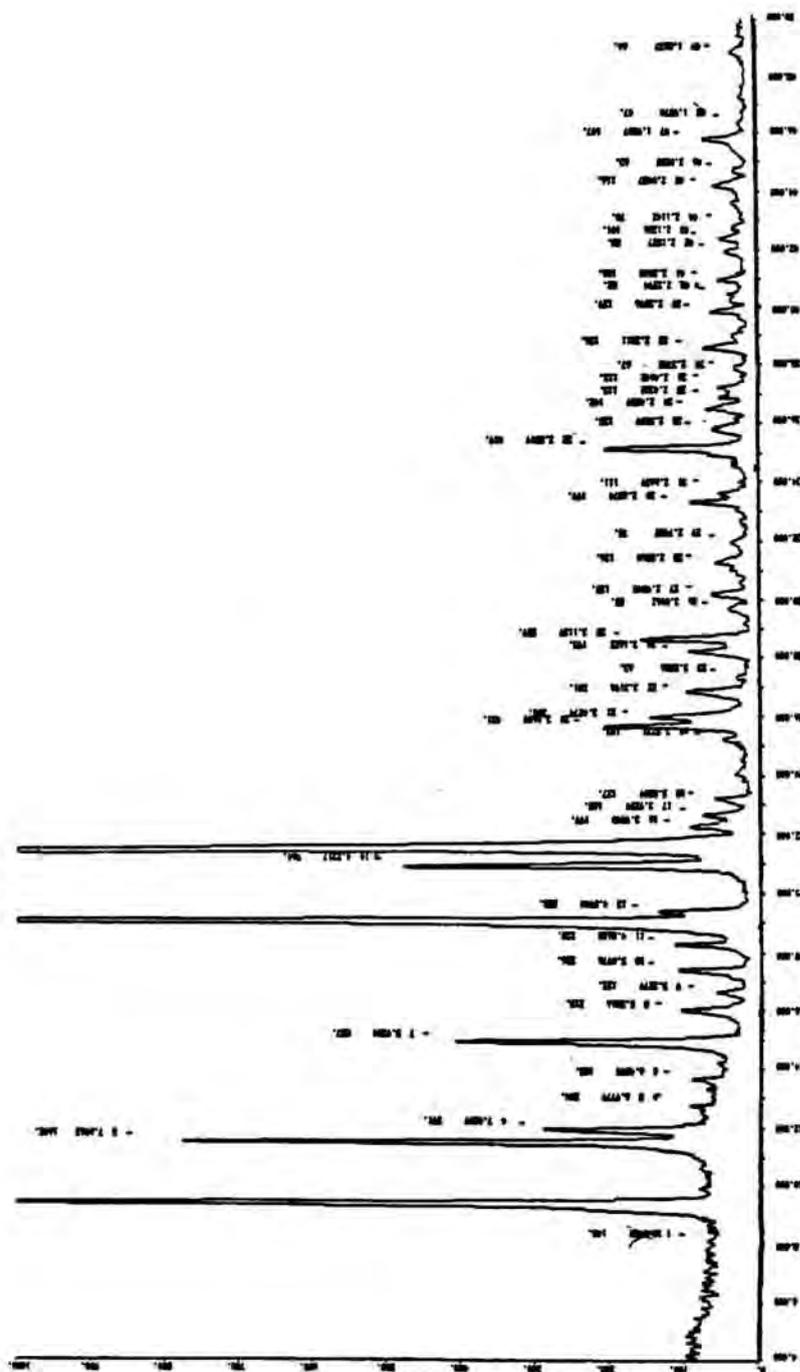


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

Figura 7-22

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	9.421	9.3792	68.49
2	11.488	7.6963	47.37
3	11.900	7.4309	17.05
4	14.913	5.9354	24.14
5	18.954	4.6780	88.80
6	19.321	4.5900	8.16
7	20.975	4.2317	27.81
8	21.623	4.1063	100.00
9	25.688	3.4650	12.43
10	25.971	3.4279	18.79
11	28.643	3.1139	9.49
12	35.136	2.5519	12.08
13	36.112	2.4142	10.06
14	37.670	2.3752	15.04
15	38.156	2.3311	7.18
16	39.129	2.2596	9.34
17	40.820	2.2294	11.15
18	41.106	2.2008	16.18
19	42.880	2.1527	8.34
20	43.101	2.1326	4.15
21	44.701	2.1142	3.12
22	45.700	2.0487	6.72
23	46.630	2.0255	3.15
24	47.147	1.9807	4.68
25	48.470	1.9570	2.10
26	49.346	1.8132	7.12
27	50.987	1.7147	6.13
28	51.341	1.6986	21.10
29	52.526	1.5152	15.14
30	52.743	1.4324	2.13
31	54.398	1.3178	1.14
32	55.217	1.2653	5.71
33	56.539	1.1345	6.29
34	57.021	1.0071	3.12
35	58.214	0.9214	7.15
36	59.034	0.8572	0.15
37	60.562	0.7341	1.42
38	61.231	0.6652	2.34
39	62.678	0.5781	1.15
40	63.245	0.4935	6.24

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

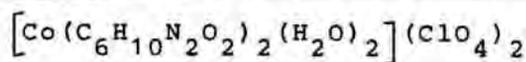


Tabla 7-15

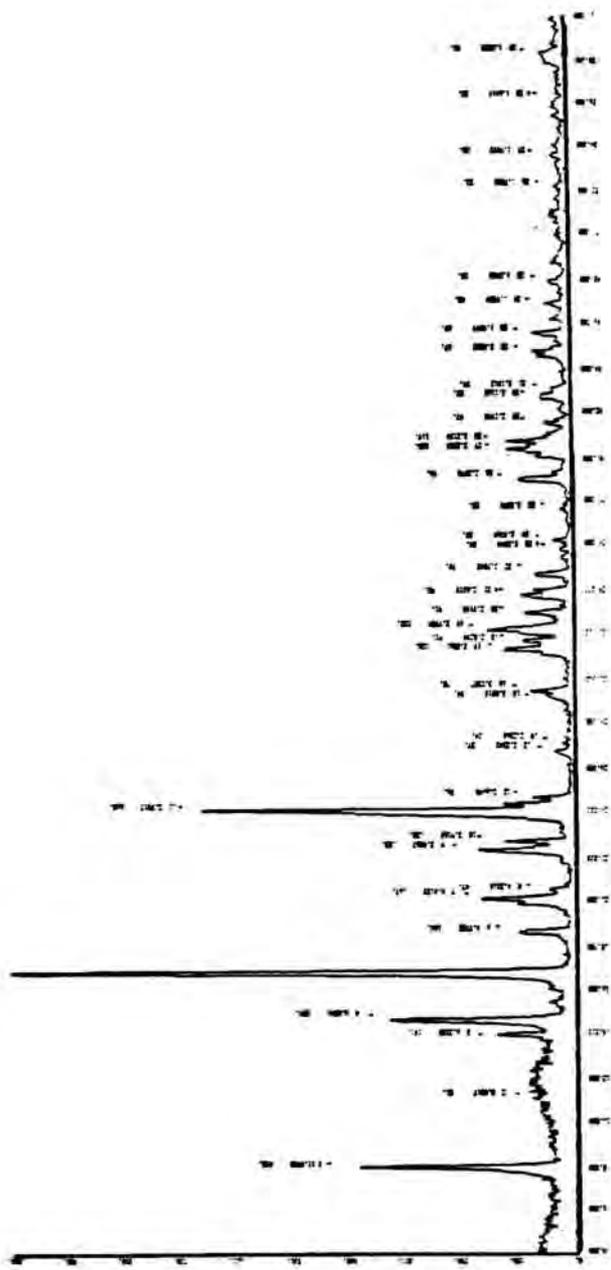


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$

Figura 7-23

	2 Theta d en Å		Intensidad
1	7.980	11.0703	35,17
2	11.048	8.0017	6,98
3	13.971	6.3335	12,15
4	14.619	6.0541	29,22
5	16.725	5.2962	100
6	18.573	4.7732	8,96
7	20.093	4.4153	14,39
8	20.485	4.3318	4,05
9	22.280	3.9867	15,77
10	22.685	3.9165	11,63
11	24.020	3.7017	57,58
12	24.646	3.6090	6,55
13	26.714	3.3342	3,18
14	27.106	3.2868	2,06
15	29.245	3.0512	4,65
16	29.466	3.0287	6,72
17	31.291	2.8561	10,86
18	31.698	2.8204	7,75
19	32.220	2.7759	13,18
20	32.965	2.7148	7,84
21	33.775	2.6515	8,44
22	34.683	2.5842	6,03
23	35.825	2.5044	2,06
24	36.237	2.4769	3,18
25	37.619	2.3890	2,15
26	38.995	2.3078	8,27
27	40.357	2.2330	10,34
28	40.719	2.2139	10,25
29	41.491	2.1745	4,05
30	42.691	2.1162	4,48
31	43.009	2.1012	2,93
32	44.755	2.0232	5,77
33	45.552	1.9897	5,94
34	46.391	1.9359	3,76
35	47.864	1.8988	3,01
36	52.163	1.7520	1,98
37	53.636	1.7073	2,41
38	55.973	1.6414	1,96
39	58.220	1.5833	3,87

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

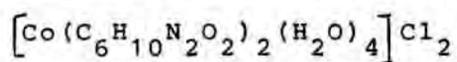


Tabla 7-16

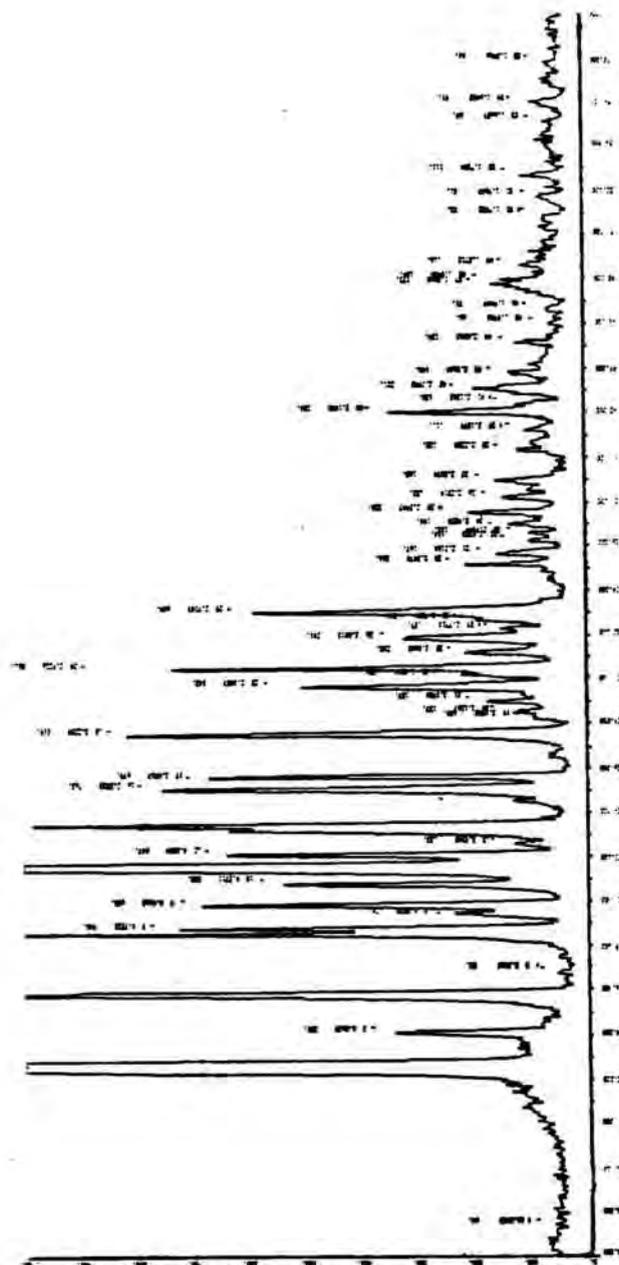


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$

Figura 7-24

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	12.733	6.9462	100
2	14.131	6.2620	2.35
3	15.797	5.6051	8.95
4	18.484	4.7960	7.24
5	18.775	4.7222	4.97
6	19.461	4.5573	1.61
7	19.860	4.4668	4.62
8	20.779	4.2711	3.71
9	21.613	4.1083	27.24
10	22.091	4.0204	4.34
11	22.577	3.9348	0.89
12	23.225	3.8266	4.28
13	23.397	3.7989	6.71
14	25.039	3.5533	5.12
15	25.600	3.4767	4.56
16	27.628	3.2259	5.50
17	28.303	3.1505	0.67
18	28.523	3.1267	0.92
19	28.984	3.0780	1.25
20	29.697	3.0057	3.64
21	30.225	2.9544	1.58
22	30.562	2.9226	5.78
23	31.245	2.8602	1.46
24	31.920	2.8013	2.29
25	32.275	2.7713	1.05
26	32.746	2.7324	1.37
27	33.091	2.7047	4.05
28	35.205	2.5470	1.45
29	35.648	2.5164	1.12
30	36.199	2.4793	0.76
31	36.573	2.4549	0.75
32	37.032	2.4255	0.96
33	37.525	2.3947	1.47
34	38.242	2.3514	1.02
35	39.001	2.3074	1.10
36	40.318	2.2350	0.88
37	41.225	2.1879	0.74
38	42.000	2.1493	2.37
39	42.375	2.1312	0.87
40	43.046	2.0995	1.35
41	43.770	2.0664	0.94
42	45.155	2.0062	0.83
43	46.662	1.9449	0.47
44	47.724	1.9040	1.16
45	47.886	1.8980	1.10
46	48.615	1.8712	0.77
47	50.725	1.7982	0.49
48	51.752	1.7649	0.54
49	52.699	1.7354	0.74
50	56.015	1.6403	0.61

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

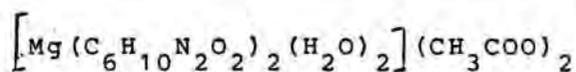


Tabla 7-17

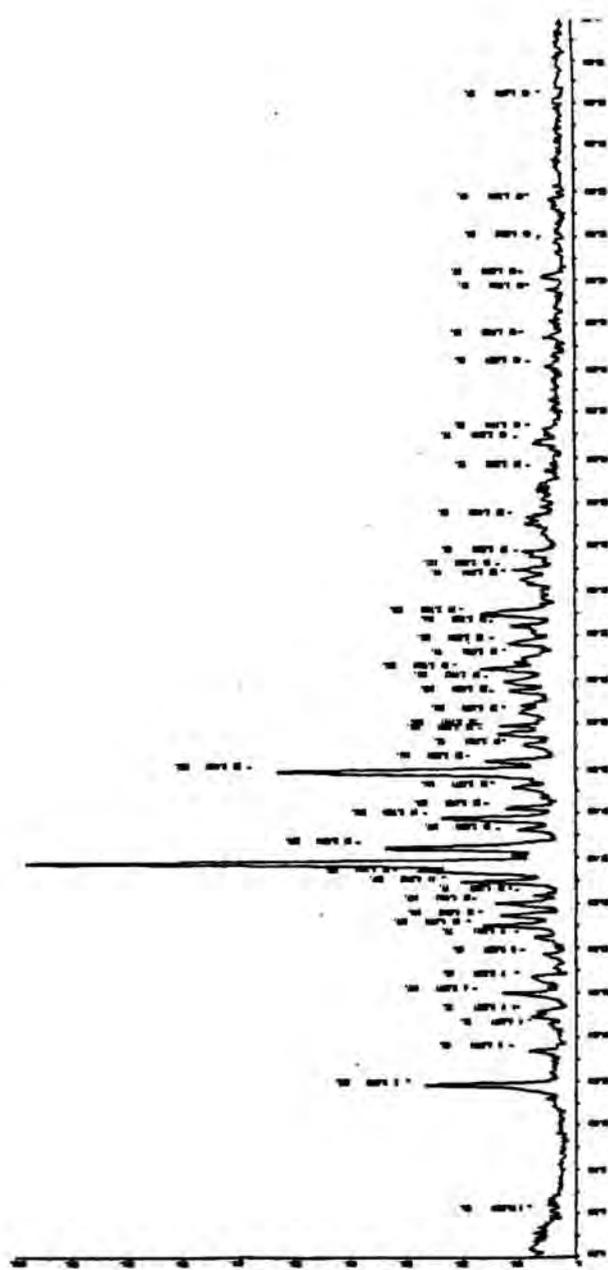


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[Mg(C_6H_{10}N_2O_2)_2(H_2O)]_2 Cl_2$

Figura 7-25

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad (%)</u>
1	6.084	14.5150	5,07
2	11.822	7.4795	27,68
3	13.409	6.5974	8,62
4	14.581	6.0697	5,17
5	15.125	5.8527	7,30
6	15.927	5.5597	14,90
7	16.664	5.3154	8,41
8	17.632	5.0257	6,09
9	18.464	4.8011	8,01
10	18.987	4.6701	17,13
11	19.410	4.5692	14,60
12	19.953	4.4461	14,90
13	20.325	4.3655	7,80
14	20.911	4.2445	20,99
15	21.438	4.1414	29,10
16	21.761	4.0805	100
17	22.436	3.9594	36,40
18	23.264	3.8203	11,05
19	23.755	3.7424	24,34
20	24.194	3.6755	13,18
21	25.151	3.5377	11,76
22	25.852	3.4434	56,08
23	26.306	3.3850	16,32
24	27.027	3.2963	9,33
25	27.541	3.2359	14,30
26	27.921	3.1927	13,99
27	28.513	3.1278	10,24
28	29.420	3.0334	11,96
29	29.844	2.9912	13,28
30	30.419	2.9360	18,66
31	30.882	2.8931	10,04
32	31.593	2.8295	12,27
33	32.387	2.7620	11,76
34	32.962	2.7151	17,24
35	34.474	2.5994	10,04
36	34.943	2.5655	11,35
37	35.589	2.5205	8,41
38	37.311	2.4080	8,92
39	39.396	2.2852	5,57
40	40.642	2.2180	8,01
41	41.164	2.1910	5,88
42	44.074	2.0529	5,67
43	45.416	1.9953	5,98
44	47.551	1.9106	5,17
45	48.119	1.8893	5,98
46	49.747	1.8313	3,44
47	51.625	1.7690	4,76
48	56.059	1.6391	3,75

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

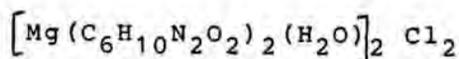


Tabla 7-18

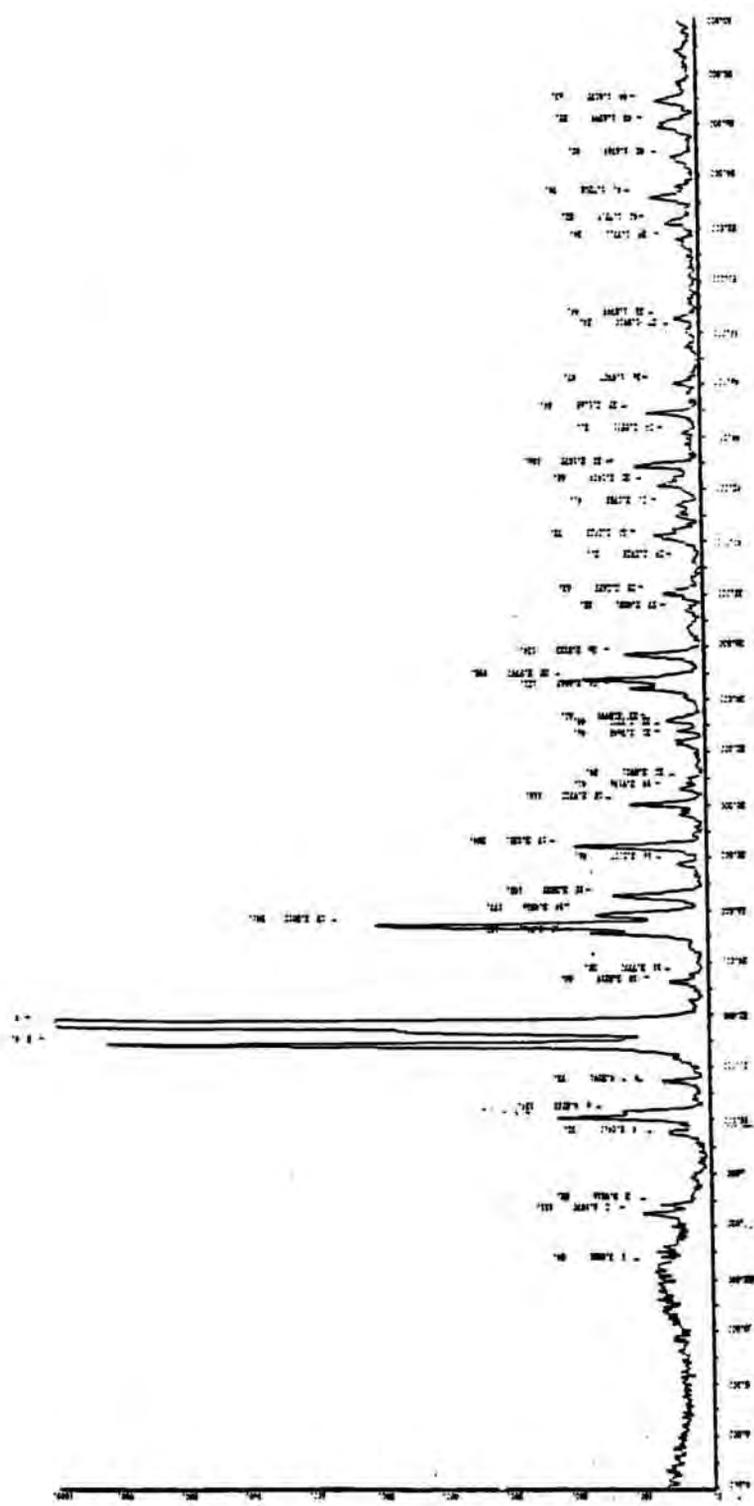


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CH}_3\text{COO})_2$

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	12.477	7.0880	2,36
2	14.492	6.1070	3,12
3	14.797	5.9816	2,30
4	17.361	5.0460	1,96
5	18.060	4.9075	6,94
6	18.243	4.8588	3,76
7	19.475	4.5541	2,05
8	20.867	4.2534	27,86
9	21.703	4.0914	100
10	23.254	3.8219	1,85
11	23.534	3.7770	0,84
12	25.087	3.5466	5,14
13	25.418	3.5012	15,20
14	25.797	3.4506	4,97
15	26.557	3.3535	4,07
16	27.762	3.2107	1,29
17	28.445	3.1351	5,73
18	30.060	2.9702	3,26
19	30.615	2.9176	1,15
20	30.914	2.8901	0,67
21	32.353	2.7642	1,29
22	32.811	2.7272	1,23
23	33.163	2.6990	1,71
24	34.377	2.6065	3,42
25	34.746	2.5797	5,56
26	35.693	2.5133	3,48
27	37.358	2.4051	0,78
28	38.010	2.3653	1,77
29	39.260	2.2928	0,56
30	40.183	2.2423	2,10
31	41.405	2.1768	1,15
32	42.184	2.1404	1,91
33	42.875	2.1075	2,98
34	44.138	2.0501	0,87
35	44.906	2.0168	2,36
36	46.016	1.9707	1,32
37	48.073	1.8910	0,67
38	48.515	1.8749	1,23
39	51.558	1.7711	0,95
40	52.197	1.7509	1,46
41	53.181	1.7208	2,08
42	54.689	1.6769	1,12
43	56.029	1.6399	1,54
44	56.874	1.6175	1,77

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

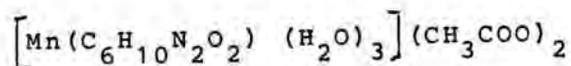


Tabla 7-19

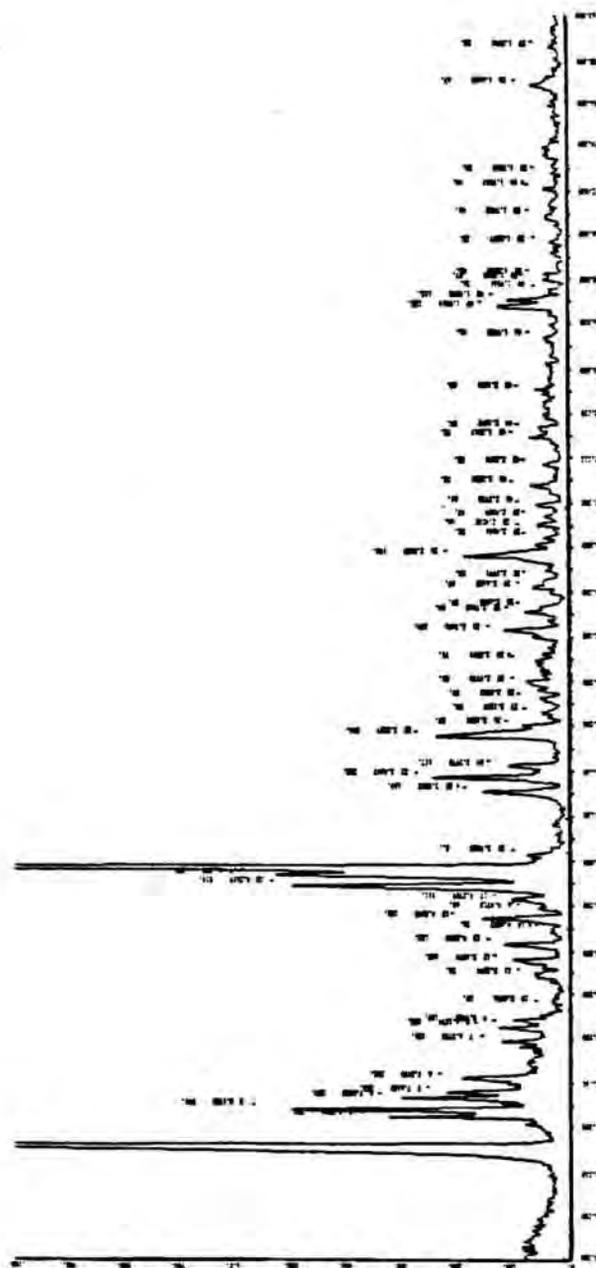


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$

Figura 7-27

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	9.096	9.7140	100
2	10.525	8.3980	12.07
3	10.808	8.1786	19.32
4	11.322	7.8083	11.03
5	11.606	7.6180	7.96
6	12.203	7.2470	7.25
7	13.884	6.3728	4.68
8	14.443	6.1274	4.75
9	14.805	5.9785	3.82
10	16.908	5.2394	2.50
11	17.521	5.0574	3.75
12	18.275	4.8503	4.35
13	19.409	4.5695	6.46
14	19.839	4.4713	2.14
15	20.262	4.3789	3.96
16	20.825	4.2619	18.36
17	21.341	4.1599	19.97
18	21.658	4.0998	73.31
19	22.271	3.9883	2.89
20	25.025	3.5553	6.03
21	25.690	3.4647	9.03
22	26.207	3.3975	4.18
23	27.560	3.2337	8.71
24	27.989	3.1851	3.10
25	28.579	3.1207	1.92
26	29.234	3.0523	2.10
27	29.990	2.9770	2.89
28	30.925	2.8891	2.53
29	32.295	2.7696	4.43
30	33.128	2.7018	3.00
31	33.303	2.6881	2.10
32	34.214	2.6185	2.46
33	34.477	2.5991	1.78
34	35.661	2.5155	7.00
35	36.431	2.4641	1.85
36	37.052	2.4242	2.35
37	37.377	2.4039	1.67
38	37.877	2.3733	2.17
39	38.738	2.3225	2.57
40	39.688	2.2691	1.85
41	40.955	2.2017	2.57
42	41.300	2.1842	2.10
43	43.032	2.1001	2.25
44	45.404	1.9958	1.64
45	46.751	1.9414	4.57
46	47.062	1.9293	4.03
47	47.973	1.8948	1.67
48	48.195	1.8865	1.64
49	52.075	1.7547	1.57
50	56.826	1.6188	2.39

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

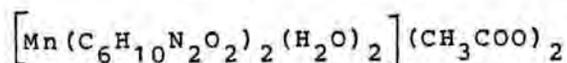


Tabla 7-20

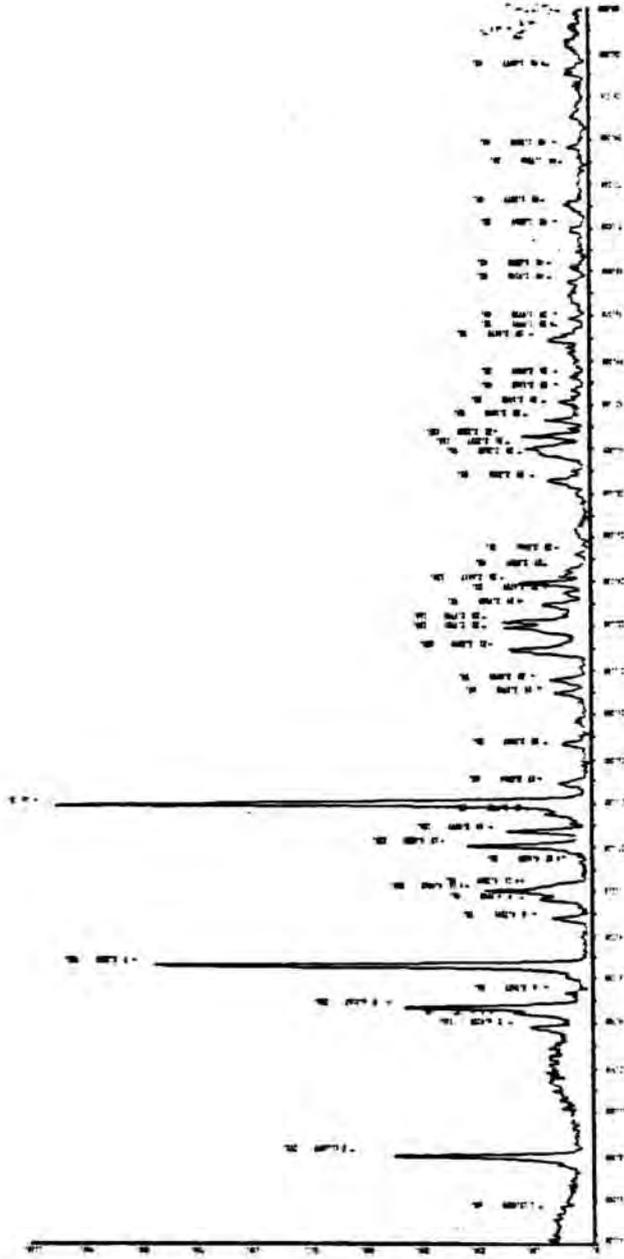


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$

Figura 7-28

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	5.720	15.4370	6,26
2	8.023	11.0099	41,02
3	13.791	6.4135	12,10
4	14.465	6.1182	15,24
5	14.710	6.0167	35,07
6	15.362	5.7627	5,84
7	16.601	5.3355	81,73
8	18.748	4.7291	7,82
9	19.668	4.5098	10,02
10	19.975	4.4412	20,87
11	20.225	4.3869	10,02
12	21.325	4.1630	2,71
13	22.075	4.0233	24,53
14	22.723	3.9099	16,28
15	23.527	3.7782	9,18
16	24.041	3.6986	100
17	24.874	3.5764	6,47
18	26.659	3.3409	5,84
19	28.971	3.0793	7,20
20	29.560	3.0193	8,24
21	30.971	2.8849	15,65
22	31.957	2.7981	16,59
23	32.176	2.7795	16,70
24	32.925	2.7180	9,60
25	33.498	2.6729	5,53
26	33.905	2.6417	13,56
27	34.481	2.5989	5,01
28	35.211	2.5466	3,23
29	38.555	2.3331	8,45
30	39.793	2.2633	10,02
31	39.989	2.2527	12,31
32	40.551	2.2223	14,09
33	41.287	2.1848	8,87
34	42.103	2.1443	6,05
35	42.676	2.1168	4,17
36	43.231	2.0909	3,96
37	44.889	2.0175	8,14
38	45.325	1.9991	3,34
39	45.840	1.9778	4,17
40	47.460	1.9140	4,48
41	48.124	1.8892	4,48
42	49.875	1.8269	3,96
43	51.044	1.7877	5,11
44	52.727	1.7346	2,08
45	53.644	1.7070	4,17
46	57.175	1.6097	4.48

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

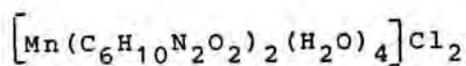


Tabla 7-21

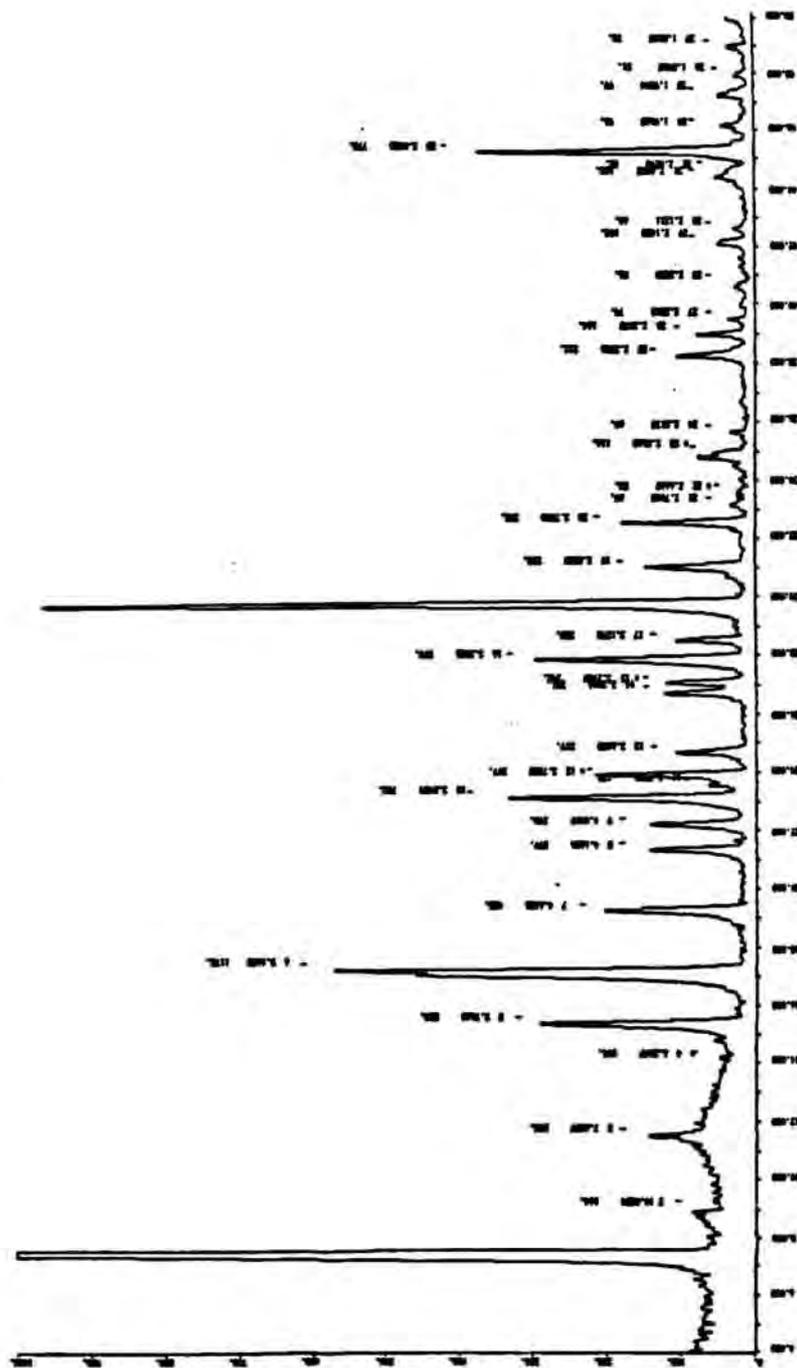


Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$

Figura 7-29

	<u>2 Theta</u>	<u>d en Å</u>	<u>Intensidad</u>
1	7.387	11.9571	100
2	15.354	5.7660	5.12
3	17.160	5.1628	10.20
4	19.200	4.6186	3.68
5	21.327	4.1626	2.60
6	23.110	3.8454	6.12
7	23.875	3.7238	3.45
8	24.834	3.2026	5.21
9	25.728	3.0027	18.20
10	26.987	2.8835	2.65
11	27.532	2.7500	3.23
12	28.217	2.6669	6.73
13	29.214	2.5568	8.12
14	30.601	2.5175	20.40
15	31.108	2.3536	3.12
16	32.820	2.3075	4.75
17	33.773	2.2813	2.12
18	34.960	2.2230	9.46
19	35.993	2.1433	3.12
20	36.510	2.1211	2.05
21	36.845	2.0392	1.08
22	37.730	2.0293	1.72
23	38.542	2.0036	3.46
24	38.934	1.9665	2.24
25	39.126	1.9244	0.15
26	40.151	1.9167	0.39
27	41.230	1.8956	1.23
28	42.567	1.7456	1.98
29	42.987	1.6349	0.34
30	43.791	1.5385	0.34
31	44.456	1.4234	1.23
32	45.143	1.3352	1.34
33	46.248	1.2714	0.25
34	47.721	1.1972	2.32
35	48.693	1.1134	3.14
36	49.354	0.9687	0.21
37	50.876	0.9121	1.54
38	51.572	0.8321	1.03
39	52.143	0.7459	0.97
40	53.219	0.6876	0.12

Diagrama de polvo correspondiente a la especie

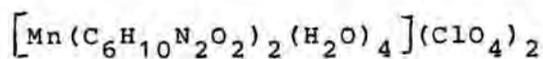


Tabla 7-22

BIBLIOGRAFIA

-
- 7.1 Friedrich, W.; Knipping, P; Lane, M.
Litzungsberichte der Bayerische Akademie
der Wissenschaften 303 (1912).
- 7.2 Bragg, W.L. Proc. Royal Soc. A89 248
(1914).
- 7.3 Nishikawa, S. Proc. Tokyo Mathematico-
Physical Soc. 8, 199 (1914).
- 7.4 Bragg, W.L. Nature 10, 410 (1912).
- 7.5 Bragg, W.L. Proc. Cambridge Phil. Soc.
17, 43 (1913).
- 7.6 Debye, P.; Scherrer. Physikalische Zeitsch
17, 277 (1916)
- 7.7 Barraud, J. " Principes Radiocristallo-
graphie " Ed. Masson et cie. editeurs pág.
100-103 (1960).
- 7.8 Bermúdez, J. Métodos de difracción de Rayos
X. Principios y aplicaciones. Ed. Pirámide
Madrid. Pág. 247-248 (1981).

- 7.9 Pritzkow.W. Crystal Res.& Technol.,Vol.18,
n°8 1069-74 (1983).
- 7.10 Admiraal, G.; Eikelenboom J.C. and Aafje Vos,
Acta Cryst. 1338, 2600, 2605 (1982).

8. ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

5.1 INTRODUCCION

La mayoría de los complejos de los metales de transición, con electrones desapareados, son coloreados y, por consiguiente, poseen la propiedad de absorber determinadas longitudes de onda de la región visible e infrarroja próxima ($25000-8000\text{ cm}^{-1}$) del espectro. Estos espectros presentan bandas de absorción que se originan a partir de una gran variedad de mecanismos, teniendo todos ellos, en común, la excitación de un electrón de un nivel energético a un segundo nivel, el cual tiene una energía superior al primero. Estos procesos de excitación se diferencian por la forma de descubrir y clasificar sus niveles energéticos iniciales y finales.

En cuanto a los complejos de metales de transición, la absorción, en el espectro visible, presenta bandas que se clasifican en dos categorías distintas.

Las relativamente débiles, que se encuentran en la región visible, se atribuyen a transiciones d-d, es decir, absorción que se origina cuando un electrón es excitado entre dos niveles energéticos, que son, ambos, orbitales d del átomo metálico. Las bandas más intensas, que aparecen en la zona de longitud de onda más cortas, UV, se atribuyen a la transferencia de un electrón del ligando al átomo central o viceversa, y se conocen como bandas de transferencia de carga.

Nosotros nos hemos centrado en el estudio de las transiciones d-d, que dependen directamente de la energía de los orbitales d, de su degeneración y del número de electrones distribuidos en ellos, y todo ello condicionado por el estado de oxidación del metal, el número y tipo de ligandos y la geometría del complejo, siendo el espectro d-d, una propiedad del complejo como un todo y no solo del átomo metálico.

El registro del espectro de absorción en el visible puede realizarse tanto en solución, generalmente acuosa, o directamente en estado sólido, evitando así la competencia que pueden presentar los disolventes como ligandos del ión metálico.

De las técnicas usadas en estado sólido, se distinguen:

- a) La realizada con un microcristal y se observa el espectro de absorción a distin-

tas orientaciones del cristal, con luz polarizada en distintas direcciones.

b) Otra técnica es la que emplea la reflexión difusa de la luz por la superficie del sólido, finamente pulverizado. En los casos de las sustancias insolubles es el único método viable.

c) También es posible observar el espectro visible a partir de una suspensión del producto con nùjol, al igual que en el caso del infrarrojo. Esta técnica puede utilizarse con sustancias insolubles en nùjol, obteniendo resultados semejantes a los conseguidos por espectroscopía de reflectancia difusa.

En todas ellas el espectro registra absorbancias relativas frente a energía pero son los espectros en solución acuosa los que dan más información, ya que permiten calcular los coeficientes de extinción, pero la posible destrucción del complejo en la solución nos ha obligado a realizar los registros de los espectros de absorción con la técnica de la reflectancia difusa.

A diferencia de la espectroscopía de transmitancia, la espectroscopía de reflectancia difusa es relativamente desconocida. En lugar de medir la energía radiante que se transmite a través de un medio, como porcentaje de transmitancia, mide la cantidad de energía radiante reflejada por la superficie de la muestra, expresándola como porcentaje de reflectancia.

$$\% R = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

Siendo I = intensidad de la energía radiante reflejada por la muestra.

I_0 = intensidad de la energía radiante reflejada por la superficie reflectante de una sustancia standard.

Al hablar de espectroscopía de reflectancia cabe destacar dos tipos de reflexión: la especular y la difusa.

La reflectancia especular, a veces llamada reflectancia regular, corresponde a la reflectancia de un espejo de superficie brillante. La superficie sin ángulo de reflexión definido, por lo tanto corresponde a la reflectancia de una superficie mate.

Probablemente, el primer instrumento diseñado para realizar estudios de reflectancia difusa fue descrito por Nutting (8.1) en 1912. Más tarde se han descrito vario aparatos (8.2) y hoy en día la sofisticación de los espectrómetros de reflectancia difusa, permite cubrir la zona del infrarrojo próximo al ultravioleta y que sea una técnica al alcance de cualquier laboratorio.

Se han desarrollado varias aproximaciones a la teoría de la reflectancia difusa, que permiten calcular

los valores de la reflectancia; pero ha sido el avance en el conocimiento de la química de los metales de transición lo que ha permitido el desarrollo de las teorías que interpretan el comportamiento de los complejos de estos metales frente a la luz visible, como es la teoría del campo del ligando, desarrollada por Bethe (8.3) y aplicada a los problemas generales de la química de los complejos de Orgel (8.4) ; (8.5). Esta teoría es realmente eficaz en la interpretación cualitativa de las transiciones d-d (8.6). Para estudiar electrostáticamente el enlace metal-ligando debe tenerse en cuenta que la degeneración inicial de los orbitales d se modifica al formarse el complejo, originándose unos microestados energéticos, cuya energía es una combinación de la energía de repulsión interelectrónica, representada por B y la energía de estabilización del campo del ligando, representada por Δ . Y fueron Tanabe y Sugano (8.7) quienes realizaron, en 1954, los cálculos de las energías de estos niveles energéticos para todas las configuraciones d^n , teniendo presente las repulsiones interelectrónicas y la fuerza del campo del ligando, para complejos con configuración octaédrica, expresando los resultados, en cada caso, en un diagrama en función de la fuerza del campo ligando.

Estos diagramas reciben el nombre de diagramas de Tanabe-Sugano y permiten obtener resultados cuantitativos, a partir de los espectros de los complejos de los metales de transición que presentan coordinación octaédrica.

8.2 - REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Jorgensen realiza un estudio comparativo de los espectros electrónicos que presentan diversos complejos de los elementos de la primera serie de transición, con los espectros de los cationes hidratados (8.8). Entre los complejos estudiados se encuentran los que contienen como ligando el ácido etilendiaminotetraacético. A través de la comparación del espectro de absorción de un complejo de níquel (II) dado, con el de los complejos del mismo ligando con los otros cationes estudiados, consigue predecir la posición del ligando en la serie espectroquímica. Teniendo presente que el grupo carboxílico está situado antes que el agua en la serie espectroquímica y el grupo amino después que el agua, predice para el anión edta^{4-} una posición ligeramente después del agua, siempre considerando campo octaédrico. En los espectros las bandas aparecerán desdobladas, si los complejos presentan desviación del campo octaédrico.

Según el autor, relacionando el número de onda del máximo de la primera banda de absorción, para una serie de complejos de níquel (II) y cobre (II), se tiene una medida de la tetragonalidad del complejo de cobre (II), ya que los complejos de níquel (II) no presentan simetría tetragonal.

El cociente $\nu_{\text{Cu}}/\nu_{\text{Ni}}$ es prácticamente uno para los complejos de cobre (II) con simetría octaédrica y aumenta hasta valor 1.8 en el caso de máxima tetragonalidad, como es el complejo de la bisetilendiamina.

Posteriormente, prosigue su estudio comparativo de los complejos de cobre y níquel con ligandos polidentados, estudiando los lugares residuales para la coordinación (8.9). Jorgensen acepta, empíricamente, que el espectro de absorción de los complejos mixtos conduce a la idea del entorno medio. Exceptuando los pequeños efectos del disolvente, los seis átomos situados en la " primera esfera de coordinación " de un complejo octaédrico, determinan el espectro de absorción. La posición de las bandas de absorción se puede predecir, prácticamente, a partir de un parámetro: el promedio de las posiciones de los ligandos en la serie espectroquímica. En este trabajo estudia los complejos de níquel (II) y cobre (II) con distintos entornos, procedentes de ligandos polidentados, sustituidos parcialmente por otros ligandos. Por ejemplo: a una solución de Ni edta^{2-} , le añade compuestos que contienen amoníaco, etilendiamina y cianuros. Estudia como van variando las posiciones de las bandas y sus intensidades, y hace una estimación del valor de la constante de formación de los complejos mixtos.

El mismo autor, también lleva a cabo un estudio amplio del campo del ligando en complejos de manganeso (II) (8.10).

Heidt, Koster y Johnson (8.11) realizan el cálculo de los parámetros de Racah, B y C y del parámetro del campo cristalino, Dq , a partir del espectro de absorción, en el rango 2000 a 8000 Å, del perclorato de manganeso en solu-

ción acuosa de ácido perclórico, escogiendo este anión, por su poca tendencia a formar complejos en solución acuosa. Para esta determinación se basan en los cálculos de matrices realizados por Tanabe y Sugano (8.7).

Manch y Fernelius (8.12), publican un estudio detallado de la relación entre el espectro de absorción de un complejo y su estructura, basándose en la teoría del campo cristalino, concretándose a los complejos de níquel (II) y cobre (II). Llegan a la conclusión que el espectro de un complejo es característico del estado fundamental del ión metálico. Así, para el níquel (II), si el nivel de menor energía es un triplete, el espectro tendrá tres bandas y muy a menudo cuatro. Las bandas presentarán baja intensidad y la relación de frecuencias ν_3/ν_1 estará comprendida entre 1.6 y 1.8. Los máximos de absorción están en los rangos 8000 - 11000; 12000- 13000; 15000 - 19000; 25000 - 29000 cm^{-1} y este espectro corresponde a un complejo octaédrico. Entre los ejemplos citados consta Ni edta^{2-} .

Si el estado fundamental para el níquel es un singulete, en el espectro se observarán tres bandas, aunque a veces solo dos o una, dependiendo de la absorción en el ultravioleta de los ligandos. Las bandas poseen mayor intensidad y aparecen en el rango de 14000 a 18000 cm^{-1} , y corresponde a un complejo de níquel plano cuadrado.

En los complejos de cobre, que según Orgel (8.4) son básicamente plano cuadrados, con el electrón impar ocupando el orbital $d_{x^2-y^2}$, estos autores consideran que si son posibles más ligandos, la quinta y sexta posición de coordinación no podrán ocupar el plano, debido al par de electrones situado en d_{z^2} , y en consecuencia la estructura será tetragonal. A partir del espectro, se conoce la existencia de cobre, la asignación de las bandas de absorción del espectro, puede realizarse en términos de orbitales atómicos.

Estos autores apuntan otras aplicaciones de la teoría del campo cristalino, ya que también permite distinguir entre isómeros cis y trans. Teniendo también aplicación en el campo del mecanismo de reacción y en las propiedades magnéticas de los complejos.

De la bibliografía consultada sobre espectros electrónicos, de complejos que contengan ácido etilendiaminotetracético como ligando, destacan varios trabajos realizados por diversos autores rusos, pertenecientes al Instituto Físico-Químico de Odessa, sobre complejos de metales de transición interna. Con el uranio (IV) (8.13), registran los espectros en solución acuosa y a distintos pH, consiguiendo establecer las constantes de formación de los distintos complejos obtenidos, con estequiometría distinta, 1:1, 2:1 y 3:2. Y a través de la aplicación de la segunda derivada, consigue diferen-

renciar las bandas de absorción de las distintas especies. Establecen una relación lineal entre las energías de las transiciones 5f - 6d del uranio (IV), con la polarizabilidad del ligando y del agua coordinados al metal (8.14).

También realizan estudios de reflectancia difusa, con una serie de complejos con erbio y europio (8.15).

Cabe nombrar, también, el estudio, en solución, del espectro electrónico de complejos mixtos del etilendiaminotetraacetato de rodio (III), con ligandos monodentados (8.16).

En la Universidad Lajos Kossuth, de Debrecen, Hungría, se han realizado diversos estudios de las bandas de absorción de los complejos de los iones cerio (III) y terbio (III), con ácidos poliaminocarboxílicos, comparando con los espectros de los aquoaniones (8.17) (8.18).

Hay, Nolan y Shuaib, han realizado un estudio espectroscópico general de complejos derivados del tetrametiletildiamintetraacetato de diversos metales de transición (8.19). El espectro de reflectancia y las propiedades magnéticas corresponden a complejos de spin alto, con estereoquímica aproximadamente octaédrica. Para los cromóforos $[Mn_2O_3Cl]$, encuentran las siguientes bandas de absorción, en los números de onda:

Co N O Cl : 7000, 14500 d, 17500 h, 20000 d,
 2 3 25000 a cm^{-1}

Ni N O Cl : 8600, 14500, 24000 cm⁻¹
 2 3

Cu N O Cl : 6500 d, 13000 h cm⁻¹
 2 3

d: débil h: hombro a: ancha

Karadakov y colaboradores (8.20), estudian la formación de complejo entre el cobre (II) y el ácido etilendiaminotetraacético, en presencia de NaClO₄, a pH 0.6 - 4.3. Observan en el espectro UV, correspondiente a pH 1.4 y 2.6, un máximo a 242 nm y en el registro correspondiente a pH 4.3, el máximo está situado a 268 nm. En el espectro correspondiente a pH 2.6 observan, también, un hombro a esta longitud de onda, 268 nm. Estas bandas las atribuyen a distintos complejos protonados del cobre con edta, para los que calculan las constantes de equilibrio, obteniendo los valores siguientes: $\log K_{\text{CuH}_2\text{edta}} = 7.53$;

$\log K_{\text{CuHedta}^-} = 11.25$ y $\log K_{\text{Cu.edta}^{2-}} = 16.40$.

a partir de estos datos, realizan la distribución gráfica de los complejos en función del pH.

Escrivá, Fuertes y Beltrán (8.21), en un estudio de cadenas homo y heterometálicas, en los complejos de edta (M(H₂O)₄ O_I O_{II}) [M⁺(EDTA)] 6H₂O para los metales, Mg, Mn, Co, Zn, Ni y Cu, aplican la espectroscopía electrónica, con las técnicas sucesivas de sustracción y deconvolución de espectros, para conocer la posición de los cationes metálicos en el complejo. Los datos obtenidos a partir

de los espectros, los comparan con los valores recogidos en la bibliografía, correspondientes a los cationes hidratados y a los complejos aniónicos del edta y llegan a la conclusión, que en los complejos del edta, los cationes Mn^{2+} y Mg^{2+} , ocupan siempre la posición hidratada, el catión Cu^{2+} siempre la posición quelada, los cationes Co^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} pueden estar tanto en la posición quelada como en la hidratada.

8.3 ESTUDIO DE LOS ESPECTROS ELECTRONICOS

El registro del espectro de absorción visible, se ha realizado utilizando un espectrofotómetro de ultravioleta-visible Perkin-Elmer modelo 650S, que lleva acoplada una esfera integrada, cuya superficie interna está recubierta con sulfato de bario, sustancia que posee una reflexión difusa del 100% de radiación incidente (8.22). La reflectancia de la muestra se obtiene en relación a la sustancia standard, en nuestro caso el sulfato de bario, teniendo presente que su reflexión difusa disminuye a partir de 300 nm (8.2). La muestra se pulveriza finamente, se prensa en forma de disco delgado y se coloca en el espectrofotómetro. Previamente hemos realizado un barrido de corrección de la línea de base utilizando sulfato de bario como muestra y también como referencia entre 750 y 315 nm (región visible).

Debe tenerse presente que para la configuración d^1 , solo aparecerá una banda, cuya posición da, directamente, la energía del campo del ligando, para la configuración d^7 y d^8 , cabe esperar la aparición de tres bandas, cuya posición depende de dos parámetros, Δ y B, que pueden ser calculados sin ambigüedad (8.23).

Así pues, efectuadas las lecturas de las longitudes de onda, a las que se han registrado las bandas de absorción de los espectros d-d, se procede, con la ayuda de los diagramas de Orgel, a la asignación de las transiciones. Una vez transformadas las longi-

tudes de onda en número de onda, se puede calcular, donde proceda, a partir de los diagramas de Tanabe-Sugano:

- El parámetro de desdoblamiento del campo del ligando, representada por $\Delta_0 = 10 Dq$ y su valor refleja los desdoblamientos efectivos de los niveles de energía resultantes de los efectos electrostáticos y del enlace covalente.
- El parámetro de Racah de repulsión interelectrónica, B , que comparado con el valor correspondiente al ión libre, B_0 (8.24), permite conocer el valor de la constante nefelauxética, β , que da idea de la expansión de los orbitales d del ión metálico, debido a la interpenetración de los orbitales del metal y de los ligandos, que tiene como consecuencia la disminución de las repulsiones mutuas entre los propios electrones d , y por lo tanto se interpreta como la medida del grado de covalencia del enlace metal-ligando.

Generalmente, en los complejos, las energías de apareamiento son del 10 al 30% menores que en los iones libres, debido a la deslocalización de los electrones d . A esto Jorgensen lo denomina efecto nefelauxético " expansión de la nube " (8.25).

Los valores obtenidos, a partir del análisis de los espectros, para los parámetros $10 Dq$ y B , los comparamos con los valores calculados de forma empírica (8.27), a partir de los datos tabulados, deducidos de los espectros de varias combinaciones de iones metálicos y grupos ligando, siempre suponiendo válida para un complejo de ligandos mixtos, la regla del entorno medio. Los datos para $10 Dq$ proceden de la serie espectroquímica y para B de la serie nefelauxética (8.26).

La fórmula empírica que da los valores de B , para un complejo octaédrico, en función del valor B_0 del ión libre, es:

$$B = B_0 (1 - h k)$$

donde el factor k describe el efecto nefelauxético del ión metálico y h el del ligando.

Para el valor empírico de $10 Dq$, para complejos octaédricos, la ecuación es:

$$10 Dq = 10^3 f g$$

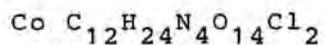
donde f es el parámetro espectroquímico empírico del ligando y g el correspondiente al ión metálico libre. Los valores de $\Delta_0 = 10 Dq$, para complejos con ligandos mixtos, pueden estimarse mediante la regla del campo medio, que establece que el valor

Δ debe calcularse mediante la media aritmética ponderada de los valores de Δ para cada ligando. Regla que también debe tenerse en cuenta, para el cálculo de B, en complejos con ligandos mixtos.

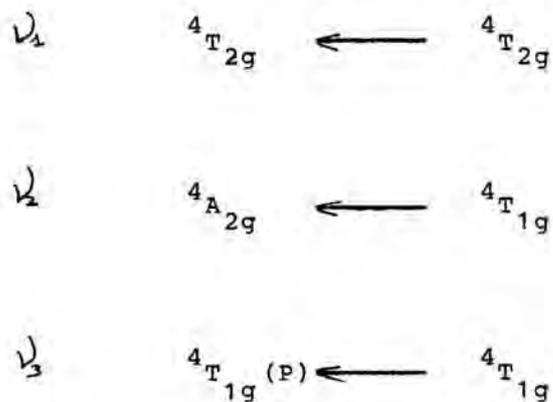
También hemos comparado los valores hallados a partir del espectro, con los valores existentes en la bibliografía. (8.29)

A continuación comentamos los espectros registrados para los compuestos de cobalto (II), cobre (II) y níquel (II) aislados cuyo anión es el perclorato.

8.3.1 ESTUDIO DEL ESPECTRO ELECTRONICO DEL COMPLEJO



Los compuestos de Co (II) hexacoordinados octaédricos, presentan tres transiciones, figura 8.1, siendo el nivel más bajo el término cuartetete 4_F :



La transición $4T_{1g}(P) \longleftarrow 4T_{1g}(F)$, aparece habitualmente solapada con transiciones prohibidas, correspondientes a estados dobles

derivados, fundamentalmente, de los términos 2G y 2H (8-28). La asignación de la transición ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$, a menudo incierta, dado que la banda situada entre 15000 y 25000 cm^{-1} , a temperatura ambiente, puede tener diversos orígenes, tales como fenómenos vibracionales, acoplamiento spin-órbita, transiciones a estados dobletes, etc., lo que complica su interpretación.

El metal cobalto coordinado tiene tres bandas de absorción, dos en el visible y otra en la zona del espectro IR.

En nuestros espectros solamente pueden ser leídas dos, correspondientes al cromóforo $[\text{Co N}_2\text{O}_4]$, que aparecen a las frecuencias siguientes:

	<u>Longitud de onda</u>	<u>nº de onda</u>
ν_2	520 nm	19231 cm^{-1}
ν_3	464 nm	21552 cm^{-1}

La banda correspondiente a la absorción a 520 nm, en el espectro se observa desdoblada en dos bandas muy próximas entre sí, debido a una distorsión en el octaedro de coordinación. Por ello se trata como una sola banda que se lee en el centro

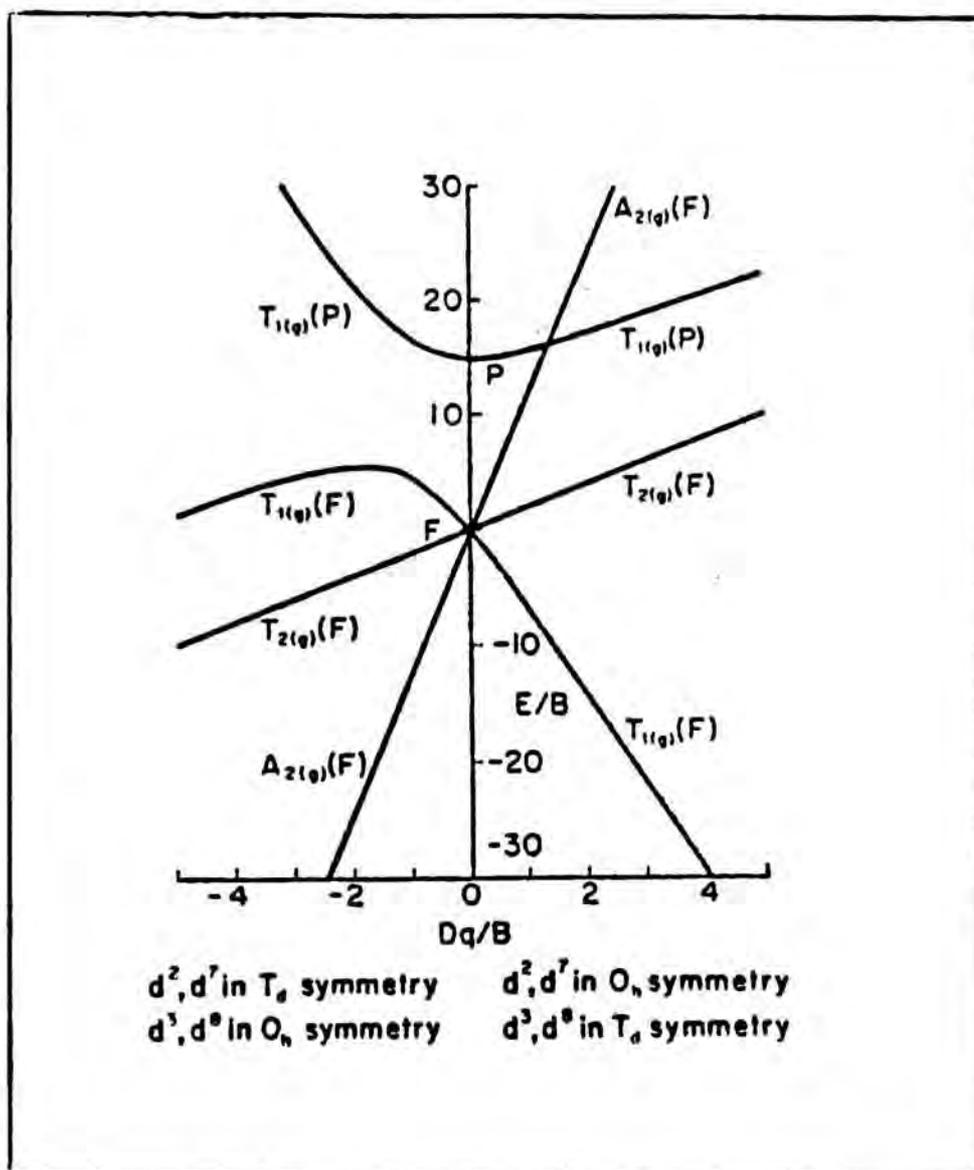


Figura 8-1

Diagrama de Orgel para el Co^{2+} .

de gravedad de la banda resultante que abarca las dos anteriores. Es posible asignar a cada banda de absorción la transición electrónica que la ha originado. Para ello nos valemos de los diagramas de Orgel. Figura 8.1

Para el cobalto, que presenta una configuración d^7 , el nivel fundamental ${}^4T_{1g}(F)$ y los estados excitados corresponden a configuración de cuatriplete.

	Longitud de onda	n° de onda	Asignación
ν_2	520 nm	19231 cm^{-1}	${}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$
ν_3	464 nm	21552 cm^{-1}	${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$

La relación $\frac{\nu_3}{\nu_2} = 1.12$, en el diagrama de Tanabe-Sugano corresponde a :

$$\frac{Dq}{B} = 1$$

$$\frac{E_2}{B} = \frac{{}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)}{B} = 19.0$$

$$\frac{E_3}{B} = \frac{{}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)}{B} = 22.6$$

$$\frac{E_1}{B} = \frac{\overset{4}{T}_{2g}(F) \longleftarrow \overset{4}{T}_{1g}(F)}{B} = 8.6$$

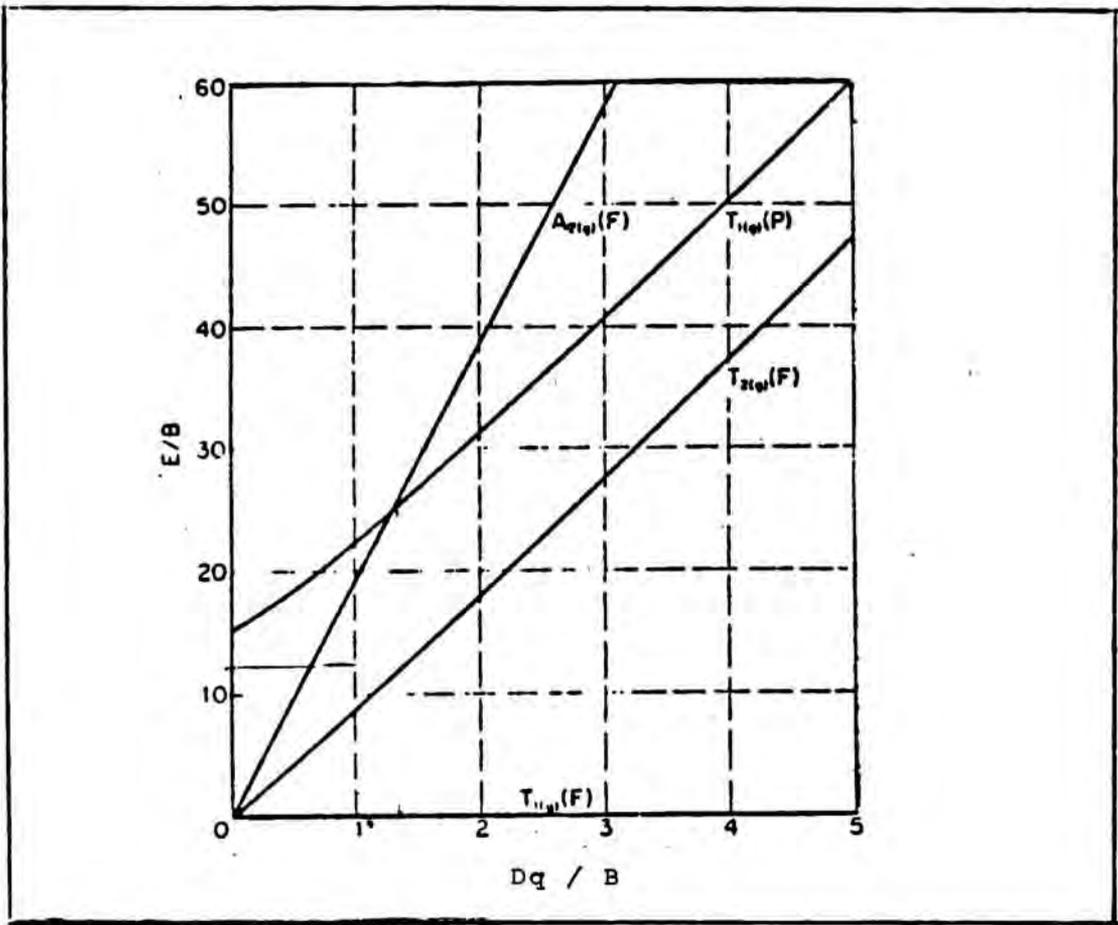


Figura 8-2

Diagrama de Tanabe-Sugano para el Co^{2+}

Dq es la décima parte de energía de desdoblamiento que produce el campo del ligando.

El término D hace referencia al momento dipolar y q a la carga del metal.

Del valor $\frac{E_2}{B'} = 19.0$, calculamos el valor experimental del parámetro de Racah de la repulsión interelectrónica, sustituyendo el valor $E_2 = 19231 \text{ cm}^{-1}$; $B' = 1012 \text{ cm}^{-1}$.

Con él es posible el cálculo de la constante nefelauxética β , sabiendo que $B_0 = 1120$ para el ión libre.

$$\beta = \frac{B'}{B_0} = \frac{1012}{1120} = 0.90$$

.. Dicho valor de B_0 se obtiene de la tabla 8.1 apoyándonos en la bibliografía (8.24).

El valor de β indica que la repulsión interelectrónica se reduce al 90% cuando el catión cobalto forma complejo con el Piracetam.

Parámetros de repulsión interelectrónica de iones libres de metales de transición.

Los valores indicados en "negrilla" expresan B en cm^{-1} y el resto representan B expresado en la proporción C/B.

Para la segunda y tercera serie de elementos de transición los valores tabulados no son siempre muy fiables.

Charge	0	1+	2+	3+	4+
Element					
Ti	560, 3.3	680, 3.7	720, 3.7		
Zr	250, 7.9	450, 3.9	540, 3.0		
Hf	280	440, 3.4			
V	580, 3.9	660, 4.2	765, 3.9	860, 4.8	
Nb	300, 8.0	260, 7.7	530, 3.8	600, 2.3	
Ta	350, 3.7	480, 3.8			
Cr	790, 3.2	710, 3.9	830, 4.1	1030, 3.7	1040, 4.1
Mo	460, 3.9	440, 4.5			680
W	370, 5.1				
Mn	720, 4.3	870, 3.8	960, 3.5	1140, 3.2	
Tc					
Re	850, 1.4	470, 4.0			
Fe	805, 4.4	870, 4.2	1060, 4.1		
Ru	600, 5.4	670, 3.5	620, 6.5		
Os					
Co	780, 5.3	880, 4.4	1120, 3.9		
Rh					
Ir					
Ni	1025, 4.1	1040, 4.2	1080, 4.5		
Pd			830, 3.2		
Pt					
Cu		1220, 4.0	1240, 3.8		
Ag					
Au					

Tabla 8-1

Conocido el valor de B' , calculamos Dq y Δ .

$$\begin{aligned} Dq &= 1012 \text{ cm}^{-1} \\ 10 Dq &= 10120 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta &= 10120 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Δ nos da el valor de la energía de desdoblamiento que produce el campo del ligando.

Es posible el cálculo de la longitud de onda a que aparecerá la banda de absorción no apreciada en nuestro espectro:

$$\frac{E_1}{B'} = 8.6$$

$$\text{Si } B' = 1012 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_1 = 87032 \text{ cm}^{-1}$$

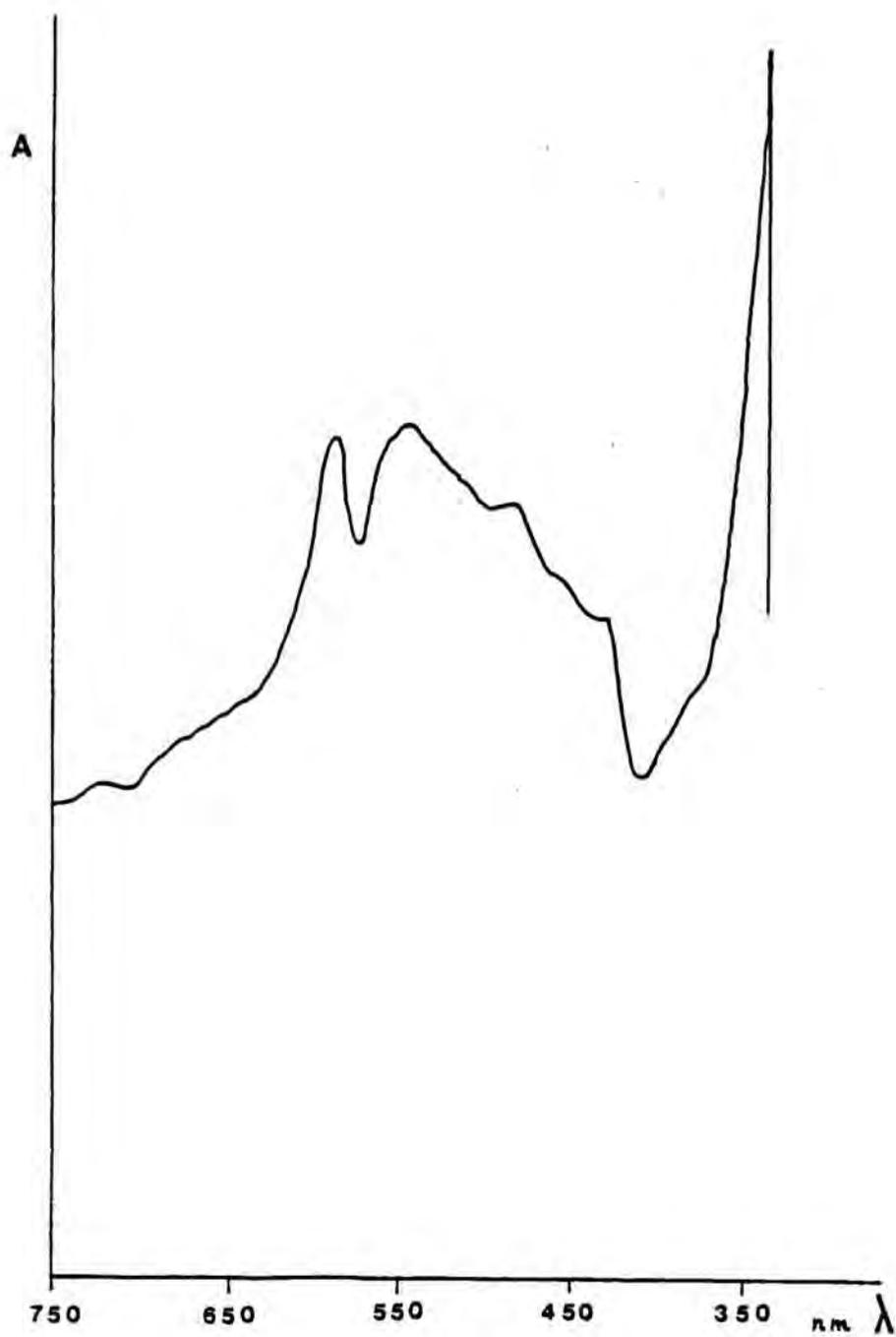
entonces

$$\lambda_1 = 1149 \text{ nm}$$

Por ello no se apreciaba, ya que nuestro espectro solo alcanza los 850 nm.

Figura 8-3

Espectro VIS del complejo $\text{Co C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cl}_2$



En la figura 8.3 se reproduce el espectro y en las tablas 8.4, 8.5, se recogen los valores de las energías asignadas a las diferentes transiciones y los valores calculados a través del diagrama de Tanabe-Sugano, figura 8.2, junto con las aproximaciones empíricas.

Los valores empíricos de los parámetros se calculan como figura a continuación.

Apoyándonos en los valores de la bibliografía, tabla 8.2 (8.26).

No. of d electrons	Ion	6F	6Cl	6Br	6H ₂ O	3ox	6NH ₃	3en	6CN	4Cl
1	Ti ²⁺	—	13	—	20	—	17?	—	—	—
2	V ²⁺	16	13	—	19	18	18?	—	—	—
3	Cr ²⁺	—	13	—	17	17	22	22	26	—
	Re ⁴⁺	32	33	—	—	—	—	—	—	—
4	Cr ²⁺	—	13?	—	14	—	—	18?	—	—
	Mn ²⁺	22	20	—	21	—	—	—	30	—
5	Mn ²⁺	8	8	—	8	—	—	10	—	-2
	Fe ²⁺	14	—	—	14	14	—	—	35	-5
6	Fe ²⁺	—	—	—	10	—	—	—	33	-4
	Co ²⁺	13	—	—	19	18	24	24	34	—
	Rh ²⁺	—	20	19	27	26	34	35	—	—
	Ir ²⁺	—	25	23	—	—	—	41	—	—
	Pt ⁴⁺	33	29	25	—	—	—	—	—	—
7	Co ²⁺	—	—	—	10	11	11	11	—	-3.2
8	Ni ²⁺	—	7	6	9	—	11	12	—	-3.5
9	Cu ²⁺	—	—	—	13	—	15	16	—	—

Representación de valores de $10 Dq$ para varios iones metálicos y grupos ligandos deducidos de valores espectrales. Las unidades se miden en $\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$.

Tabla 8-2

$$10 D\alpha = \frac{11}{6} \cdot 2 + \frac{10}{6} \cdot 4$$

$$10 D\alpha = 10332 \text{ cm}^{-1}$$

CALCULO EMPIRICO DE B

$$B' = B_0 (1 - h k)$$

Valor de $B_0 = 1120 \text{ cm}^{-1}$ Tabla 8.1

Valor de $h = 1.130$ Tabla 8.2

$$h = \frac{1.4}{6} \cdot 2 + \frac{1}{6} \cdot 4$$

Valor de $k = C_0 = 0.24$ Tabla 8.3

$$B' = 1120 (1 - 1.130 \times 0.24)$$

$$\underline{B' = 816 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\beta = \frac{B^-}{B_0} = \frac{816}{1120} = 0.73$$

Metal ion	g	k	Ligand group	f	h
Co ²⁺	9.3	0.24	3acac ^a	1.2	—
Co ²⁺	19.0	0.35	6Br	0.76	2.3
Cr ²⁺	14.1	—	6CH ₂ .COO	0.96	—
Cr ²⁺	17.0	0.21	4Cl	-0.33	—
Cu ²⁺	12.0	—	6Cl	0.80	2.0
Fe ²⁺	10.0	—	6CN	1.7	2.0
Fe ²⁺	14.0	0.24	6NCS	1.03	—
Ir ²⁺	32	0.3	2den ^b	1.28	—
Mn ²⁺	8.5	0.07	enta ^c	1.20	—
Mn ²⁺	21	—	3ddtp ^d	0.86	2.8
Mn ²⁺	23	0.5	3dipy	1.43	—
Mo ²⁺	24	0.15	3en	1.28	1.5
Ni ²⁺	8.9	0.12	6F	0.90	0.8
Pt ²⁺	36	0.5	3glycine	1.21	—
Re ²⁺	35	0.2	6H ₂ O	1.00	1.0
Rh ²⁺	27.0	0.3	6NH ₃	1.25	1.4
Ti ²⁺	20.3	—	6NO ₂	1.5	—
V ²⁺	12.3	0.08	6OH	0.94	—
V ²⁺	18.6	—	3ox	0.98	1.5
			3o-phen	1.43	—
			6py	1.25	—
			6urea	0.91	1.2

a: acac = acetylacetone b: den = diethylenetriamine
 c: enta = ethylenediamine d: ddtp = diethyldithiophosphate.
 tetracetic acid

Estimación de parámetros empíricos de $10 Dq$ y B para diversas combinaciones de grupos ligandos e iones metálicos.

$$10 Dq = fg \text{ (cm}^{-1} \times 10^{-3} \text{)}$$

$$B = B_0 (1 - h k)$$

Tabla 3-3

Longitud de onda nm	Número de onda cm ⁻¹	Asignación	E/B
observada calculada	Co C ₁₂ H ₂₄ N ₄ O ₁₄ Cl ₂		
----- 1149	8703	\downarrow_4 $4T_{2g}(F) \leftarrow$ $4T_{1g}(F)$	8,6
520 -----	19231	\downarrow_2 $4A_{2g}(F) \leftarrow$ $4T_{1g}(F)$	19,0
464 -----	21552	\downarrow_3 $4T_{1g}(P) \leftarrow$ $4T_{1g}(F)$	22,6

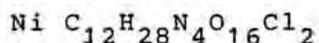
Tabla 8-4

Parámetros del campo cristalino	calculado	empírico
B (cm^{-1})	1012	816
Δ_0 (cm^{-1})	10120	10332
Dq/B	1	----
β ($B_0 = 1120 \text{ cm}^{-1}$)	0.90	0.73

Tabla 8-5

Los valores obtenidos a través de los datos observados, están de acuerdo con los empíricos calculados, considerando la presencia del cromóforo $[Co N_2 O_4]$., lo que da consistencia a la asignación efectuada.

8.3.2 ESTUDIO DEL ESPECTRO ELECTRONICO DEL COMPLEJO



Los compuestos de níquel hexacoordinados octaédricos, presentan tres transiciones de spin permitidas a partir del nivel ${}^3A_{2g}(F)$ a ${}^3T_{2g}(F)$, ${}^3T_{1g}(F)$ y ${}^3T_{1g}(P)$ figura .4, centradas en el rango de 7000 a 13000 cm^{-1} ; 11000 - 20000 cm^{-1} y 19000 - 27000 cm^{-1} , respectivamente.

El valor de la intensidad del campo ligando, Δ_o , para una configuración d^8 , coincide con la energía de la primera transición suponiendo simetría octaédrica ideal.

El metal níquel presenta al igual que el cobalto tres bandas de absorción, de las cuales solamente dos pueden ser leídas en nuestro espectro.

El espectro de absorción obtenido en el visible para el complejo Piracetam-Ni, correspondiente al cromóforo $[\text{Ni N}_2\text{O}_4]$, presenta dos bandas que aparecen a las siguientes frecuencias:

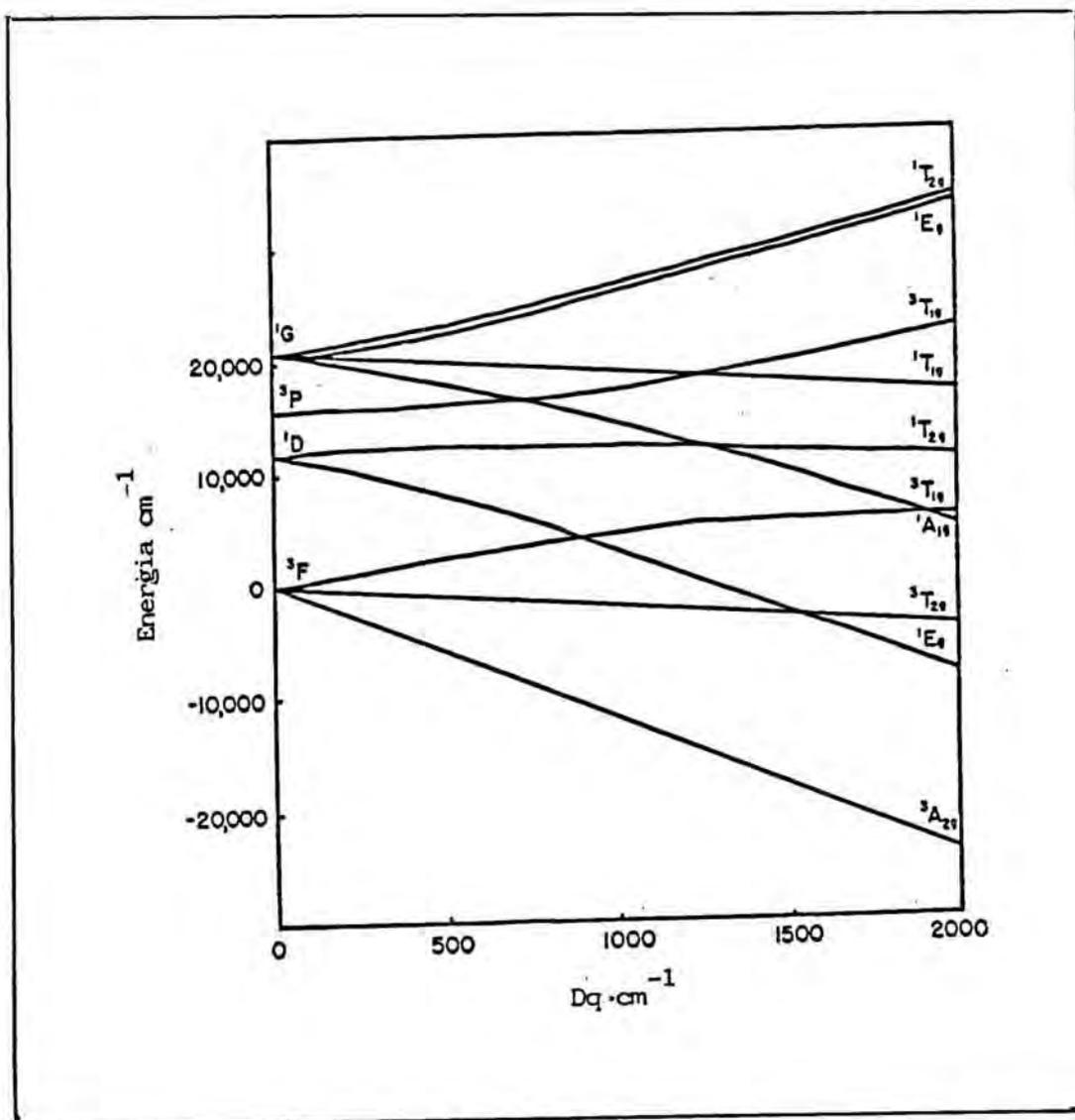


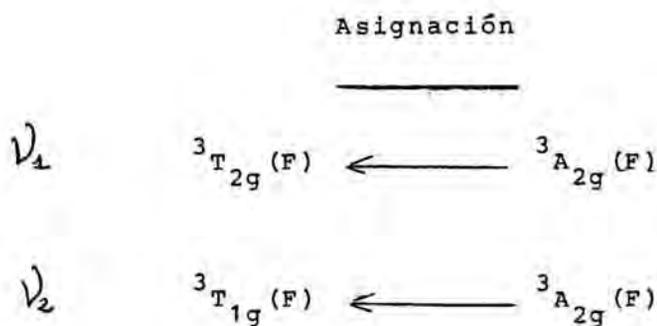
Diagrama de Orgel para el Ni²⁺

Figura 8-4

	Longitud de onda	Nº de onda
ν_1	673 nm	14859 cm ⁻¹
ν_2	413 nm	24213 cm ⁻¹

Ambas bandas aparecen desdobladas en otras muy próximas que no pueden ser consideradas como absorciones diferentes. Son originadas por la distorsión en el octaedro de coordinación. En ambos casos se tratan como una banda leída en el centro de gravedad de la banda resultante que abarca las anteriores.

Las transiciones electrónicas que originan estas bandas según el diagrama de Orgel, figura 8.5, son:



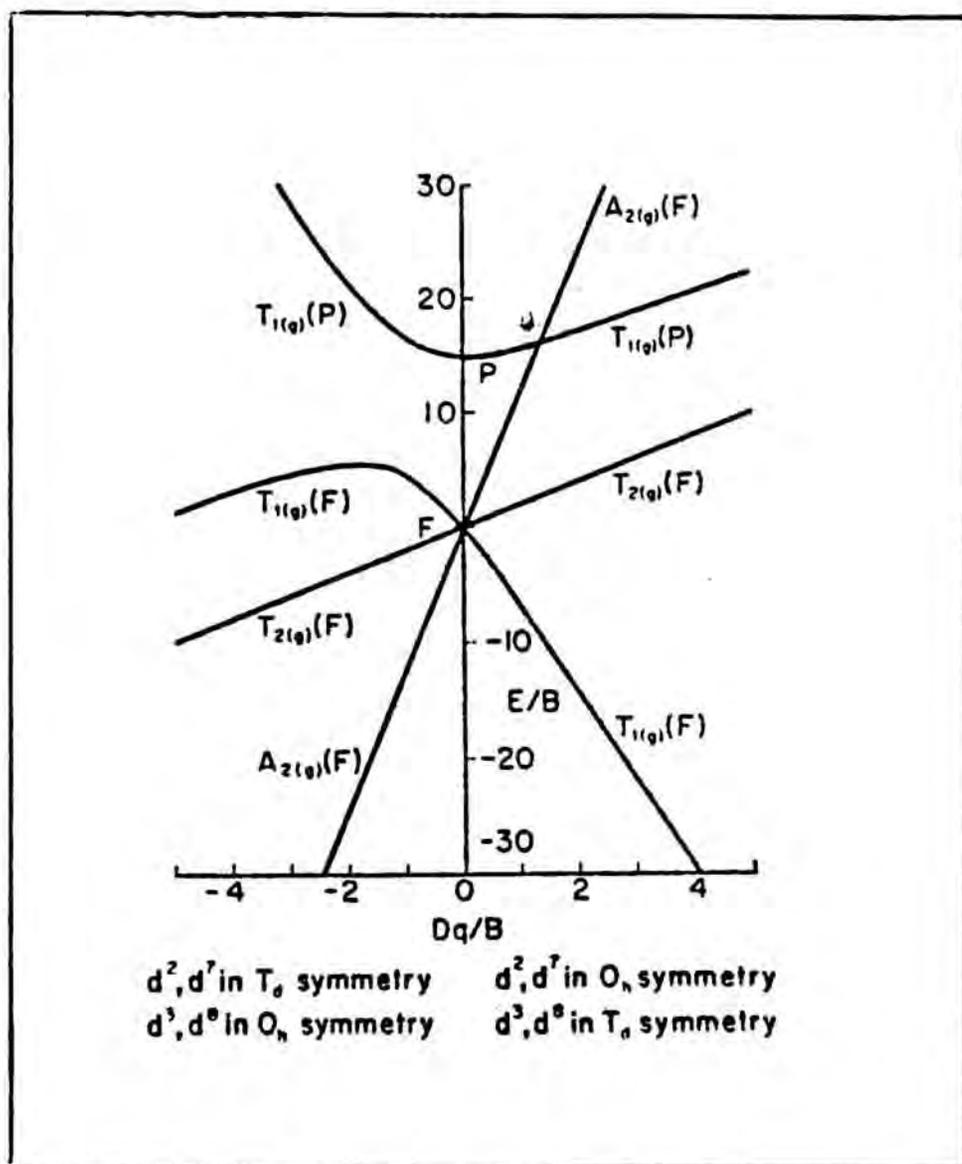


Diagrama de Orgel para el Ni^{2+}

Figura 8-5

Para el níquel, que presenta una configuración d^8 , el nivel fundamental ${}^3A_{2g}(F)$ y los excitados corresponden a la configuración de triplete.

A continuación se produce el cálculo del valor del parámetro de Racah de repulsión interelectrónica B'' y del de la constante nefelauxética. Para ello hacemos uso de los diagramas de Tanabe-Sugano. Consideramos siempre que el complejo presenta una disposición octaédrica.

La relación $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{4}} = 1.6$, en el diagrama de Tanabe-Sugano, figura 8.6, se cumple para:

$$\frac{Dq}{B} = 1.1$$

Y este valor de abcisa para los diagramas de ${}^3T_{2g}(F)$, ${}^3T_{1g}(F)$ y ${}^3T_{1g}(P)$, en ordenadas se corresponde a:

$$\frac{E_1}{B} = 16.6$$

$$\frac{E_2}{B} = 17.7$$

$$\frac{E_3}{B} = 30.6$$

Del valor $\frac{E_1}{B} = 16.6$, calculamos el valor experimental del parámetro de Racah de la repulsión interelectrónica sustituyendo el valor $E_1 = 14859 \text{ cm}^{-1}$.

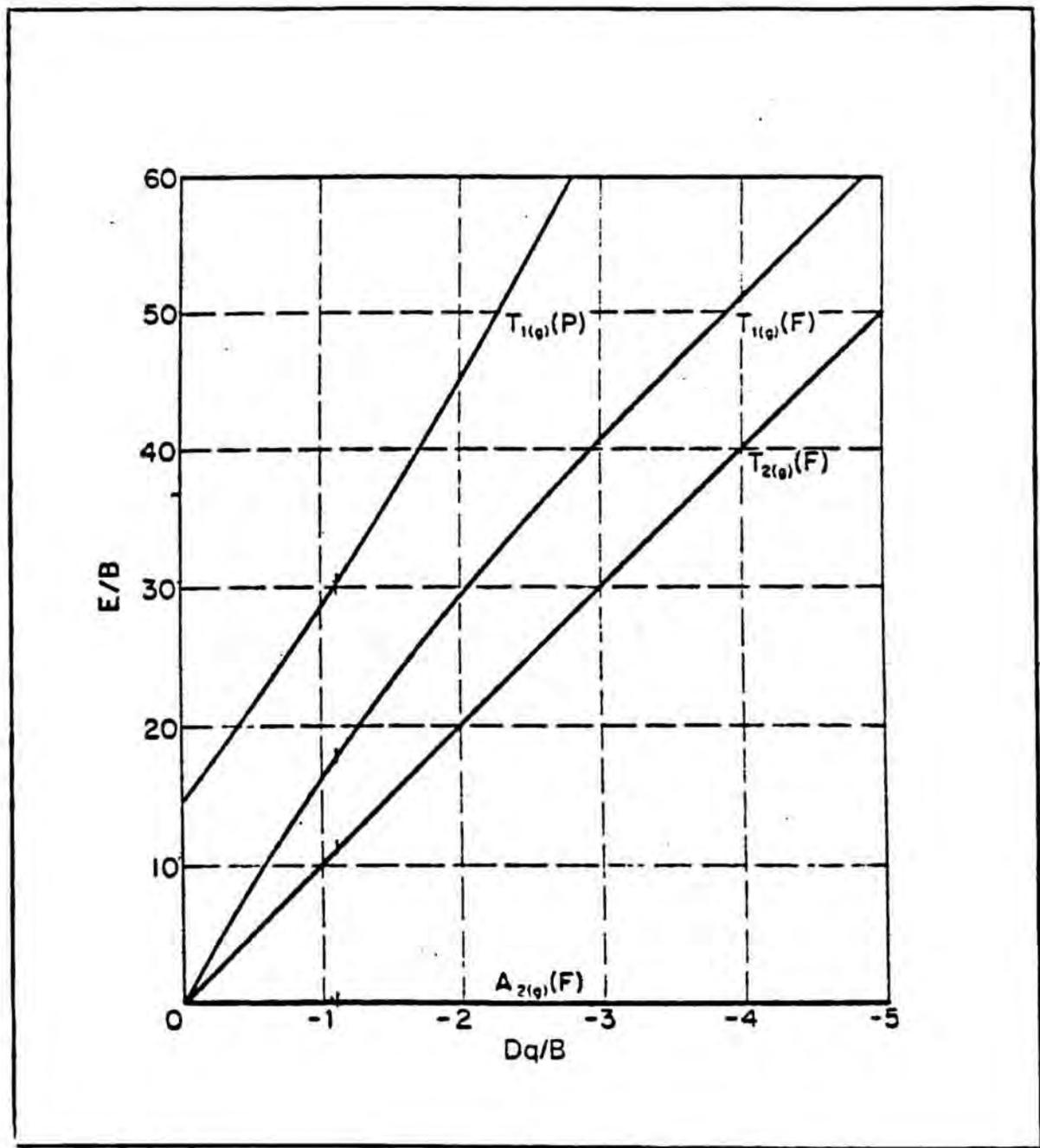


Diagrama de Tanabe-Sugano para el Ni^{2+}

Figura 8-6

$$B' = 895.12 \text{ cm}^{-1}$$

Con él es posible el cálculo de la constante nefelauxética, sabiendo que $B_0 = 1080 \text{ cm}^{-1}$ para el ión libre.

$$\beta = \frac{B'}{B_0} = \frac{895}{1080} = 0.83$$

Dicho valor de B_0 se obtiene de la tabla 8.1 apoyándonos en la bibliografía (8.24).

La repulsión interelectrónica se reduce al 83% del valor que posee en el ión metálico libre.

Conocido el valor de B' , calculamos Dq y Δ .

$$Dq = 895.12 \text{ cm}^{-1}$$

$$10 Dq = 8951.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta = 8951.2 \text{ cm}^{-1}$$

Si el valor de B' se hubiera realizado a partir de $E_2 / B = 17.7$

$$Dq = 1367$$

$$10 Dq = 13670$$

$$\Delta = 13670$$

Por tanto Δ que nos da el valor de la energía de desdoblamiento que produce el campo del ligando se mueve entre un amplio margen.

Es posible el cálculo de la longitud de onda a que aparecerá la banda de absorción no apreciada en nuestro espectro, a partir de:

$$\frac{E_3}{B'} = 30.6$$

Si tomamos $B' = 895.12 \text{ cm}^{-1}$

$$E_3 = 27387 \text{ cm}^{-1}$$

Entonces $\lambda_3 = 365 \text{ nm}$

La tercera banda no asignada en un principio debe aparecer dentro de la región visible y es efectivamente observable a la frecuencia teórica obtenida. Esta banda se presenta con un hombro asociado a la banda segunda y se debe a la transición



Para el níquel el valor de la energía de des-

doblamiento que produce el campo del ligando viene dado por la frecuencia a que aparece la primera banda de absorción $\Delta = 14859 \text{ cm}^{-1}$.

En la figura 8.7, se presenta el espectro visible del compuesto $\text{Ni C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2$.

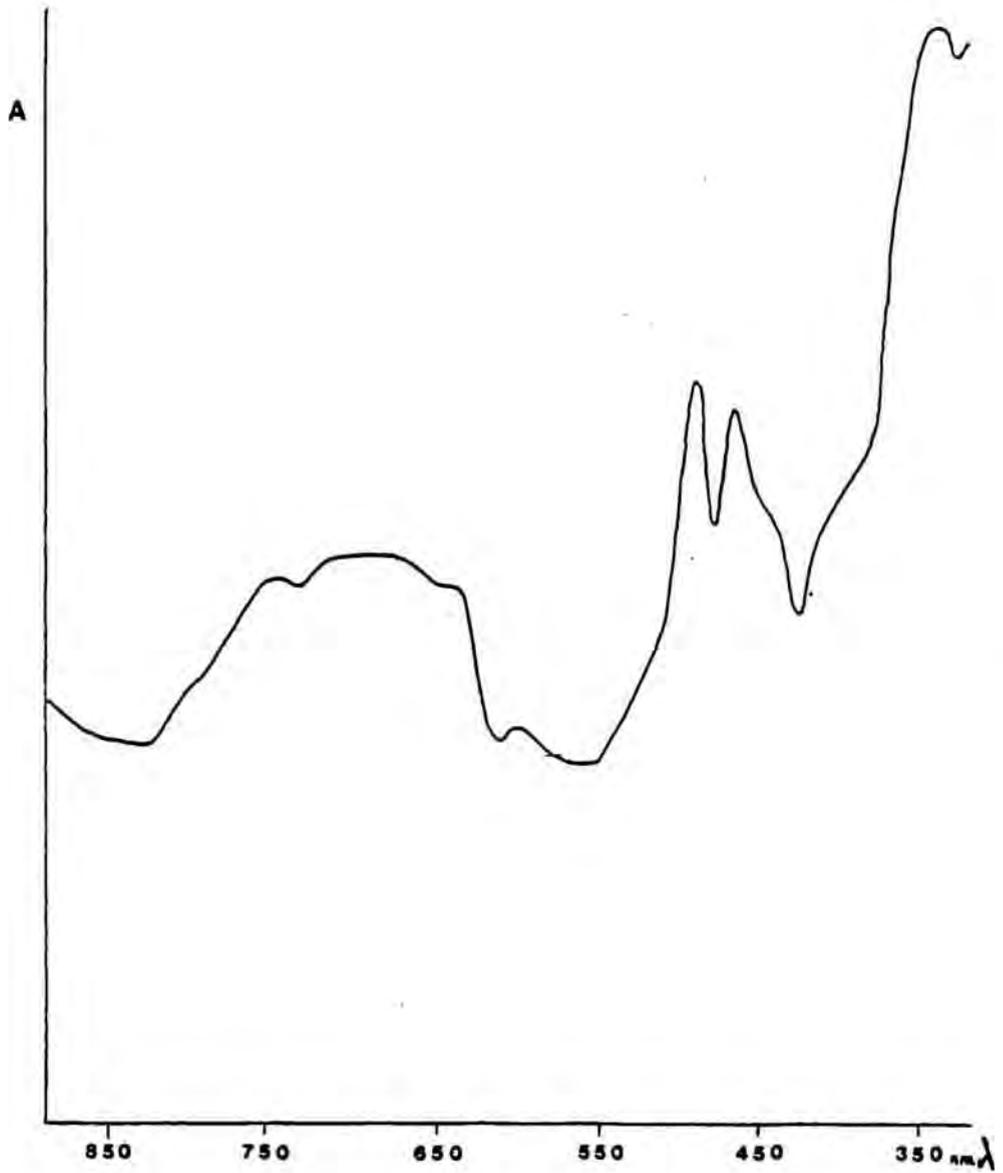
En las tablas 8.6 y 8.7, se recogen los valores de las energías asignadas a las diferentes transiciones y los valores calculados a través del diagrama de Tanabe-Sugano, figura 8.6, usando los datos observados, junto con los valores empíricos.

Los valores empíricos de los parámetros se calculan como figura a continuación. Con el soporte bibliográfico tabla 8.2 (8.26).

$$10 Dq = \frac{11}{6} \cdot 2 + \frac{9}{6} \cdot 4$$

$$10 Dq = 9666 \text{ cm}^{-1}$$

$\Delta = 9666 \text{ cm}^{-1}$



Espectro VIS del complejo $\text{Ni C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2$

Figura 8-7

CALCULO EMPIRICO DE B

$$B' = B_0 (1 - h k)$$

Valor de $B_0 = 1080 \text{ cm}^{-1}$ Tabla 8.1

Valor de $h = 1.113 \text{ cm}^{-1}$ Tabla 8.2

$$h = \frac{1.4}{6} \cdot 2 + \frac{4}{6} \cdot 1$$

Valor de $K = 0.12$ Tabla 8.3

$$B' = 1080 (1 - 1.133 \times 0.12)$$

$B' = 933 \text{ cm}^{-1}$

$$\beta = \frac{B'}{B_0} = \frac{933}{1080} = 0.86$$

CALCULO DE ν_3 PARA EL Ni^{2+} SEGUN EL METODO DE BALLHAUSEN (8. 29)

Se utiliza el valor experimental, para dedu-

cir por cálculos teóricos un valor empírico de ν_3 .

$$\nu_1 = 10 D\sigma$$

$$\nu_3 = 9/5 (10 D\sigma)$$

$$\nu_3 = 9/5 (14859) = 26746$$

Los valores obtenidos a través de los datos observados, están de acuerdo con los empíricos calculados, considerando la presencia del cromóforo $[Ni N_2 O_4]$, lo que da consistencia a la asignación efectuada.

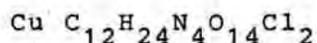
Longitud de onda nm	Número de onda cm ⁻¹	Asignación	E/B
Observada	Calculada		
	Ni C ₁₂ H ₂₈ N ₄ O ₁₆ Cl ₂		
673	14859	$\sqrt{1} \quad {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	16.6
413	24213	$\sqrt{2} \quad {}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	17.7
---	27387	$\sqrt{3} \quad {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$	30.6

Tabla 8-6

Parámetros del campo cristalino	Calculado	Empírico
$B \text{ (cm}^{-1} \text{)}$	27387	26746
$\Delta_0 \text{ (cm}^{-1} \text{)}$	14859	9666
Dq/B	1.1	-----
$\beta \text{ (} B_0 = 1080 \text{)}$	0.83	0.86

Tabla 8-7

8.3.3 ESTUDIO DEL ESPECTRO ELECTRONICO DEL COMPLEJO



Para el catión cobre (II), que corresponde a la configuración d^9 , solo hay un término, y es el doblete 2D , figura 8.8 y, en consecuencia el espectro de absorción óptica es simple. La banda es ancha y evidentemente contiene varios componentes ya que los niveles vibracionales están demasiado cerca y no se pueden resolver en bandas individuales. Esta banda solo depende directamente de la energía del campo del ligando.

El espectro de absorción obtenido en el visible para el complejo Piracetam-Cu correspondiente al cromóforo $[\text{Cu N}_2\text{O}_4]$ presenta una única banda de absorción a 726 nm o 13774 cm^{-1} . En realidad este valor de frecuencia es leído en el centro de gravedad de la banda que resulta de abarcar una serie de bandas que aparecen muy próximas como consecuencia de una distorsión en el octaedro de coordinación.

	<u>Longitud de onda</u>	<u>N° de onda</u>
λ :	726 nm	13774 cm^{-1}

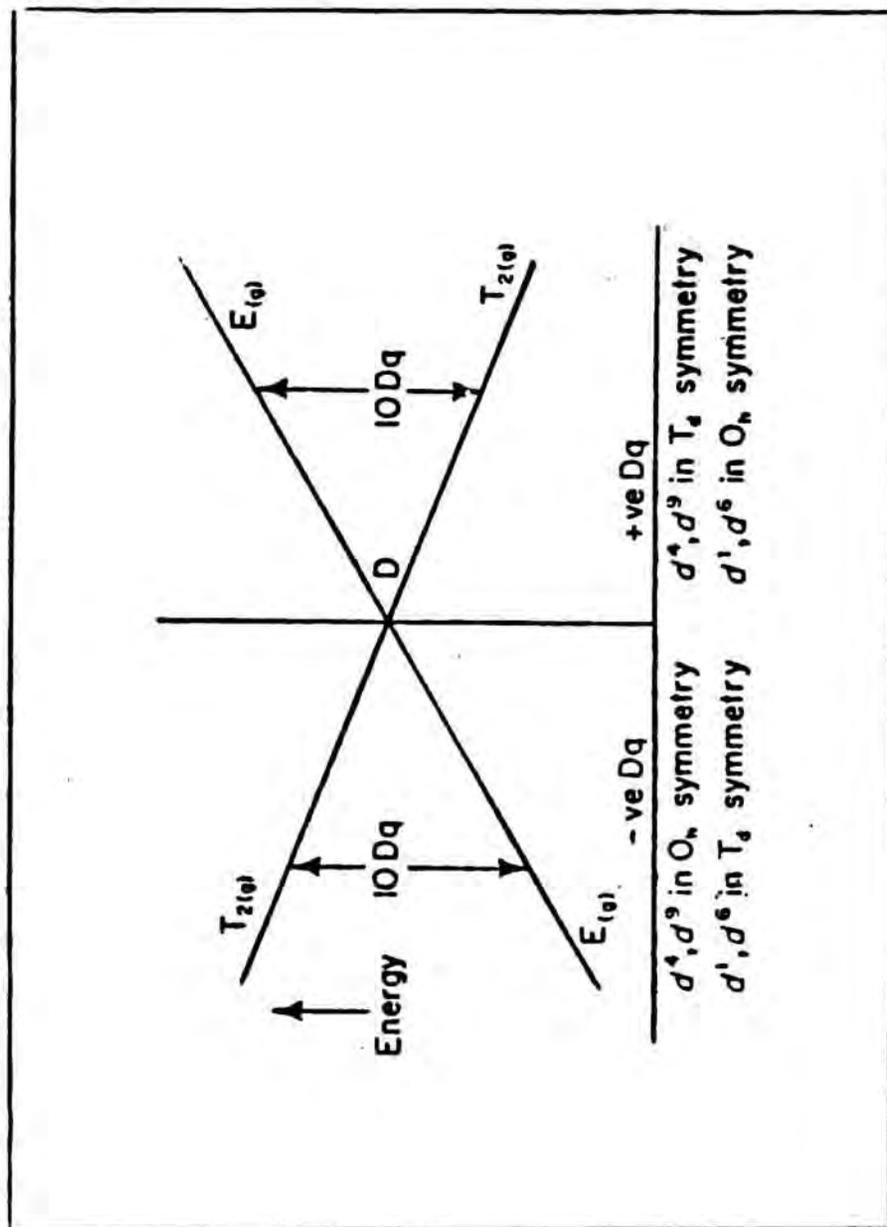


Diagrama de Orgel para el Cu^{2+}

Si el complejo es perfectamente octédrico solo presenta una banda de absorción a causa de la transición :

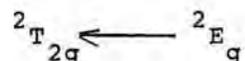


Diagrama de Orgel, figura 8.8

Para el cobre, cuya configuración es d^9 , el nivel fundamental es 2E_g , luego el excitado corresponde a la configuración de doblete.

El valor Δ coincide con el de la frecuencia de la banda de absorción

$$\Delta = 13774 \text{ cm}^{-1}$$

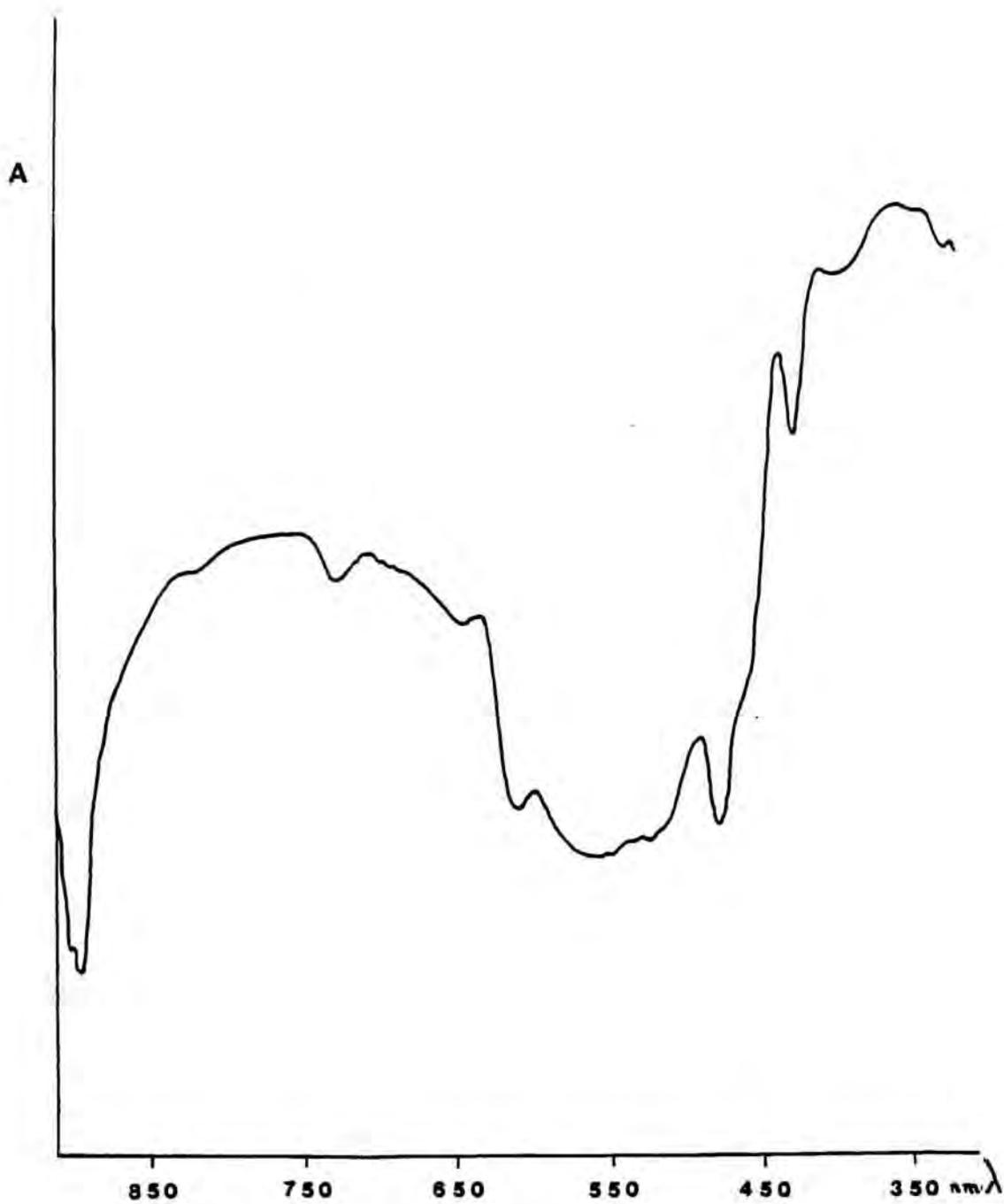
Para el cobre, debido a que sólo presenta una banda, no es posible calcular el valor de β .

Cálculo empírico del parámetro del campo cristalino Δ_o .

A partir de los valores de la tabla 8.2 (8.26)

$$10 Dq = \frac{15}{6} \cdot 2 + \frac{13}{6} \cdot 4$$

$$\Delta_o = 10 Dq = 13666 \text{ cm}^{-1}$$



Espectro VIS del complejo $\text{Cu C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cl}_2$

Figura 8-9

En la figura 8.9 , se muestra el espectro correspondiente al complejo $\text{Cu C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cl}_2$, en el rango espectral del visible.

En la tabla 8.8 , se recogen los datos deducidos del espectro, y el calculado empiricamente.

Jorgensen, en el estudio realizado con varios complejos de níquel (II) y cobre (II) (8 .8) (8. 9) , considera que del valor del cociente entre los números de onda observados para la primera banda del espectro electrónico de los compuestos de níquel, y la banda del espectro correspondiente al complejo de cobre (II), se puede deducir la simetría del complejo de cobre. Si el valor $\nu_{\text{Cu}}/\nu_{\text{Ni}}$ es practicamente 1, el complejo de cobre posee simetría octaédrica . Si el valor del cociente es superior hasta un máximo de 1.8, el complejo de cobre posee simetría tetragonal.

En nuestro caso, para ambos complejos la razón $\nu_{\text{Cu}}/\nu_{\text{Ni}}$ es 0.92; este valor corresponde a compuestos con simetría octaédrica. De los espectros se puede deducir que ambos complejos poseen cromóforos similares.

Longitud de onda nm	Nº de onda cm ⁻¹	Asignación	Parámetro del campo cristalino Δ_o (cm ⁻¹)
	Cu C ₁₂ H ₂₄ N ₄ O ₁₄ Cl ₂		Calculado Empírico
726	13774	${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$	13774 13666

Tabla 8-8

BIBLIOGRAFIA

- 8.1 Nutting, P.G. Trans. Run. Engl. Soc. 7,
412 (1912)
- 8.2 Wendlandt, H.G. "Reflectance Spectroscopy"
Interscience New York (1966)
- 8.3 Bethe, H. Ann. Physick 3(5), 133 (1929)
- 8.4 Orgel, L.E. J. Chem. Soc. 4756 (1952)
- 8.5 Orgel, L.E. J. Chem. Phys. 23, 1004 (1955)
- 8.6 Hartman, H.; Ilse, F.R.F. Z. Physik. Chem.
197, 239 (1951)
- 8.7 Tanabe, Y.; Sugano, S. J. Phys. Japan 9,753
(1954)
- 8.8 Jorgensen, K. Acta Chem. Scand. 9(3), 1362
(1955)
- 8.9 Jorgensen, K. Acta Chem. Scand. 10(6), 887
(1956)
- 8.10 Jorgensen, K. Acta Chem. Scand. 11(1), 53
(1957)
- 8.11 Heidt, L.J.; Koster, G.F.; Johnson, A.M. J.
Amer. Chem. Soc. 80,6471 (1959)

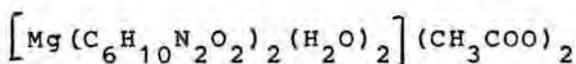
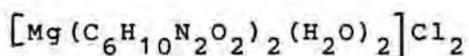
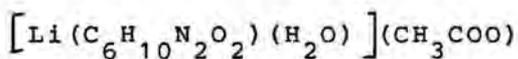
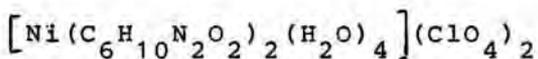
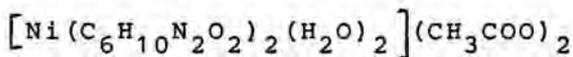
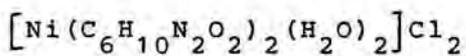
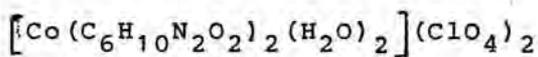
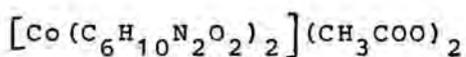
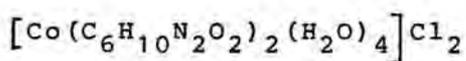
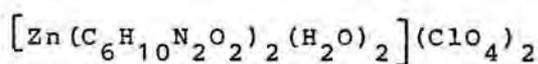
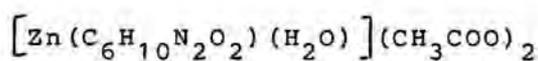
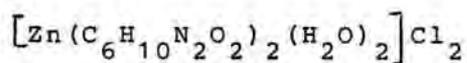
8. 12 Manch, W.; Fernelius, W.C. J. Chem. Educ. 38(4), 192 (1961)
—
8. 13 Perfil'ev, V.A.; Mishchenko, V.T. y col. Dokl. Akad. Nauk. SSR 271(6), 1436 (1983)
—
8. 14 Perfil'ev, V.A.; Mishchenko, V.T. Koord. Khim. 9(10), 1390 (1983)
—
8. 15 Bl'tyukova, S.V.; Nazarenko, N.A. y col. Zh. Fiz. Khim. 55(1), 219 (1981)
—
8. 16 Shemyakina, E.V.; Dyatlova, N.M.; Popov, O.V. Koord. Khim. 7(4), 619 (1981)
—
8. 17 Brücher, E.; Zekany, L. J. Inorg. Nucl. Chem. 43(2), 351 (1981)
—
8. 18 Brucher, E.; Zekany, L. Magy. Kem. Foly 85(9), 389 (1979)
—
8. 19 Hay, R.W.; Nolan, K.B.; Shuaib, M. Transition Met. Chem. 5, 230 (1980)
—
8. 20 Karadahkov, B.; Nenova, P.; Ivanova, K. God. Wissh. Khim-Tekhnol. Inst. Sofia 25(4), 115 (1979)
—
8. 21 Escrivá, E.; Fuertes, A.; Beltrán, D. Transition Met. Chem. 9, 184 (1984)
—

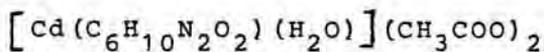
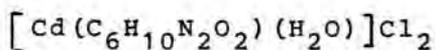
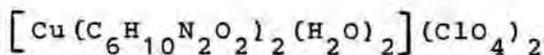
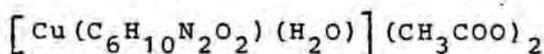
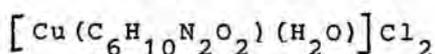
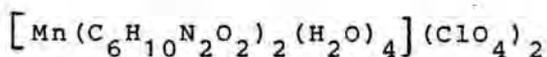
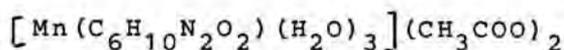
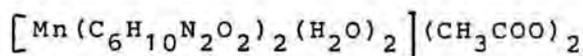
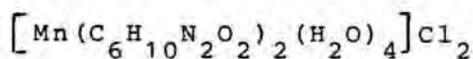
8. 22 Surler, T.; Erickson, J.O.; Priesner, O.
Practical aspects of Diffuse reflectance
spectroscopy. International Laboratory Pág.
32 May-June (1975)
8. 23 Mackay, K.M.; Mackay, R.A. " Introduction
to Modern Inorganic Chemistry " International
Textbook Company 3°Ed.
8. 24 Figgis, B.N. " Introduction to Ligand Fields"
Interscience Publisher New York pág. 52 (1967)
8. 25 Douglas, B.; Mc Daniel, D.H.; Alexander, J.J.
" Concepts and Models of Inorganic Chemistry "
John Wiley and Sons New York pág. 271 (1983)
8. 26 Figgis, B.N. " Introduction to Ligand Fields "
Interscience Publisher New York págs. 242,
243, 245 (1967)
8. 27 Sutton, P. " Espectros electrónicos de los
complejos de los metales de transición "
Reverté págs. 145, 154, 156 (1975)
8. 28 Ferguson, J. " Progress in Inorganic Chemistry "
vol. 12 pág. 252
8. 29 Manch, W. Conard Fernelius, W. J. Chem. Ed.
38(4), 192 (1961)

9. - CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1.- Se han sintetizado y aislado en estado sólido cristalino los siguientes complejos:





Ninguno de ellos ha sido descrito con anterioridad a este trabajo.

2.- Se ha hecho un estudio crítico experimental de los métodos de obtención de estos complejos, llegando a la conclusión de que las condiciones óptimas consisten en :

- a) Hacer reaccionar, en caliente, disoluciones acuosas de los percloratos metálicos y el Piracetam.
- b) Y hacer reaccionar, a reflujo, una solución metanólica del Piracetam, con las cantidades estequiométricas de los correspondientes cloruros o acetatos.

- 3.- Se ha comprobado que diferentes relaciones metal/
ligando, ensayadas en la síntesis, siempre conducen
a complejos de coordinación de idéntica estequiome-
tría.

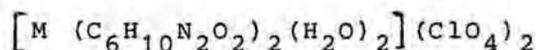
- 4.- Se demuestra que la solubilidad de los complejos
metálicos obtenidos de anión perclorato, cualitati-
vamente es paralela a la del ligando libre.

- 5.- Se ha realizado, utilizando el programa MICROSTAT,
el cálculo de la composición centesimal de los com-
plejos sintetizados. Se ha tomado como composición
real, la que para la totalidad o mayoría de los ele-
mentos, no se presenta diferencias estadísticamente
significativas respecto a los valores teóricos, es-
tableciendo como nivel de significación el valor 0.05.

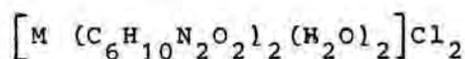
- 6.- La espectroscopía infrarroja ha permitido estable-
cer que, en los complejos estudiados, el Piracetam
coordina con los iones metálicos a través del átomo
de oxígeno que forma parte del grupo carbonilo de la
amida primaria y el átomo de nitrógeno de la lactama.

- 7.- La absorción correspondiente al grupo -C-N- de la
lactama, que aparece a la frecuencia de 1330 cm^{-1} , su-
fre variaciones notables, desplazándose, en general,
hacia frecuencias más bajas, en los complejos sinte-
tizados, hecho que pone de manifiesto que la vibración
de flexión del enlace, se ve modificada, por la coor-
dinación del nitrógeno con el metal central.

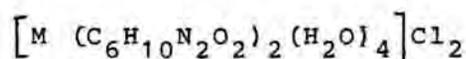
- 8.- En el espectro IR las bandas de absorción del grupo $-\text{CH}_2-$, aparecen desplazadas a 2900 cm^{-1} y 2860 cm^{-1} , indicando la posible formación de un quelato.
- 9.- Se ha puesto de manifiesto que el metal además de coordinarse con el átomo de nitrógeno y de oxígeno del Piracetam, lo hace con los átomos de oxígeno procedentes de las moléculas de agua presentes en los complejos sintetizados.
- 10.- En los complejos sintetizados, aparecen máximos de absorción a la frecuencia de $3250-3450\text{ cm}^{-1}$, que se asignan a la vibración stretching del grupo $-\text{OH}$ de la molécula de agua, lo cual presenta un desplazamiento importante, respecto a la frecuencia que se asigna al mismo modo de vibración en el agua libre.
- 11.- Se demuestra, con la ayuda del método de Debye-Scherrer de difracción de Rayos X, sobre polvo cristalino, que los complejos obtenidos son, todos ellos, sin excepción, especies cristalinas y estructuralmente diferenciadas del correspondiente ligando, como se deduce del estudio comparativo de los diagramas de las especies sintetizadas y el Piracetam.
- 12.- En el estudio de los espectros de difracción de Rayos X, se evidencia que : $\text{Co C}_{12} \text{H}_{24} \text{N}_4 \text{O}_{14} \text{Cl}_2$ y $\text{Zn C}_{12} \text{H}_{24} \text{N}_4 \text{O}_{14} \text{Cl}_2$ son isoestructurales, pudiendo asignárseles como fórmula molecular, la siguiente:



Que Mg $C_{12}H_{24}N_4O_6Cl_2$ y Zn $C_{12}H_{24}N_4O_6Cl_2$ son isoestructurales con fórmula,

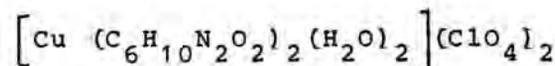
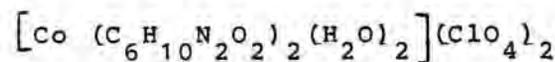
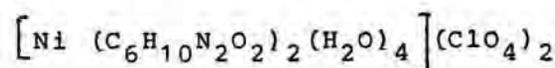


Y que Co $C_{12}H_{28}N_4O_8Cl_2$ y Mn $C_{12}H_{28}N_4O_8Cl_2$ son isoestructurales con fórmula,



13.- Se pone de manifiesto en la estructura cristalina de los complejos de Piracetam con los metales estudiados, que la especie que presenta la estructura más compleja y la simetría más baja es $\left[Cu (C_6H_{10}N_2O_2)_2 (H_2O)_2 \right] (ClO_4)_2$, en contraposición a $\left[Cu (C_6H_{10}N_2O_2) (H_2O) \right] Cl_2$.

14.- El estudio por espectroscopía electrónica ha permitido comprobar que los complejos



presentan configuración octaédrica, aunque distorsionada.