

UCH-FC
LIC-OR
4668
C.1

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química

" ESTABILIDAD DE COMPLEJOS DE ACIDOS HIDROXAMICOS EN
SOLUCION ACUOSA. 2,4 - DIHIDROXI - 7 METOXI - 2II -
1,4 - BENZOAZIN - 3 (4 II) - ONA - Cu(II) "

Tesis para optar el Título de Licenciado
en Ciencias con mención en Química.

Profesor Guía
DRA. IRMA GLADIS CRIVELLI P.

MARIA VALERIA HIRIART DOMINGUEZ

1979

DEDICATORIA

A mi familia, especialmente a mi
madre y abuelita por su cariño y
fe en mí.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los señores R. Clavijo y S. Alegría su ayuda en cuanto a espectros se refiere.

Asimismo agradezco al Prof. Llido Espinoza su ayuda en la parte computacional.

Le doy las gracias al grupo de Fisico-Química Inorgánica por su cooperación, y a mis amigos por su apoyo.

Por último agradezco especialmente la paciencia, ayuda y cariño que recibí de mi tutota Dra. Irma Crivelli a lo largo de todo mi trabajo.

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla I	Concentraciones iniciales para las titulaciones realizadas.	22-
Tabla II	Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 10°C (Exp.1)	58-
Tabla III	Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 10°C (Exp.2)	59.
Tabla IV	Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 10°C (Exp.3)	60-
Tabla V	Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 20°C (Exp.4)	61-
Tabla VI	Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 20°C (Exp.5)	62-
Tabla VII	Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 20°C (Exp.6)	63-
Tabla VIII	Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 30°C (Exp.7)	64-
Tabla IX	Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 30°C (Exp.8)	65-
Tabla X	Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 30°C (Exp.9)	66-
Tabla XI	Resumen de valores de $\log \bar{K}$ obtenidos	25-
Tabla XII	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo L-II (\bar{n}_A) obtenidos a 10°C (Exp.1)	67-
Tabla XIII	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo L-II (\bar{n}_A) obtenidos a 10°C (Exp.2)	68-
Tabla XIV	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo L-II (\bar{n}_A) obtenidos a 10°C (Exp.3)	69-
Tabla XV	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo L-II (\bar{n}_A) obtenidos a 20°C (Exp.4)	70-
Tabla XVI	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo L-II (\bar{n}_A) obtenidos a 20°C (Exp.5)	71

	Pág.	
Tabla XVII	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo L-H (\bar{n}_A) obtenidos a 20°C (Exp.6)	72-
Tabla XVIII	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo L-H (\bar{n}_A) obtenidos a 30°C (Exp.7)	73-
Tabla XIX	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo L-H (\bar{n}_A) obtenidos a 30°C (Exp.8)	74-
Tabla XX	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo L-H (\bar{n}_A) obtenidos a 30°C (Exp.9)	75-
Tabla XXI	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L ₂ ^M (\bar{n}) obtenido a 10°C (Exp.1)	76-
Tabla XXII	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L ₂ ^M (\bar{n}) obtenido a 10°C (Exp.2)	77-
Tabla XXIII	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L ₂ ^M (\bar{n}) obtenido a 10°C (Exp.3)	78-
Tabla XXIV	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L ₂ ^M (\bar{n}) obtenido a 20°C (Exp.4)	79-
Tabla XXV	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L ₂ ^M (\bar{n}) obtenido a 20°C (Exp.5)	80-
Tabla XXVI	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L ₂ ^M (\bar{n}) obtenido a 20°C (Exp.6)	81-
Tabla XXVII	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L ₂ ^M (\bar{n}) obtenido a 30°C (Exp.7)	82-
Tabla XXVIII	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L ₂ ^M (\bar{n}) obtenido a 30°C (Exp.8)	83-
Tabla XXIX	Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L ₂ ^M (\bar{n}) obtenido a 30°C (Exp.9)	84-
Tabla XXX	Parámetros Termodinámicos de estabilidad determinados.	85-

LISTA DE FIGURAS

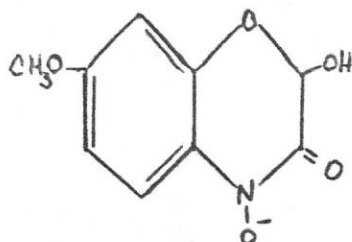
		Pág.
Figura 1	Acidos hidroxámicos cíclicos encontrados en gramíneas	2-
Figura 2	Espectro U.V. de DITFOA	10-
Figura 3	Espectro N.M.R. de DITFOA	11-
Figura 4	Espectro I.R. de DITFOA	12-
Figura 5	Esquema de la celda utilizada en las titulaciones	15-
Figura 6	Curvas de titulación a 10°C. Relación $\frac{\text{Cobre}}{\text{DITFOA}} = \frac{1}{2}$ Experiencia 1	19-
Figura 7	Curva de titulación a 20°C Relación $\frac{\text{Cobre}}{\text{DITFOA}} = \frac{1}{2}$ Experiencia 4	20-
Figura 8	Curva de titulación a 30°C Relación $\frac{\text{Cobre}}{\text{DITFOA}} = \frac{1}{2}$ Experiencia 7	21-
Figura 9	Curva de formación de las especies LCu^+ y L_2Cu a 10°C y para una relación M/L = 1/2	26-
Figura 10	Curva de formación de las especies LCu^+ y L_2Cu a 20°C y para una Relación M/L = 1/2	27-
Figura 11	Curva de formación de las especies LC^+ y L_2Cu a 30°C y para una Relación M/L = 1/2	28-
Figura 12	Distribución de las especies respecto al ligante	30-
Figura 13	Distribución de las especies respecto al metal	31-
Figura 14	Gráfico $\ln \bar{K}_a$ vs. $1/T$ correspondiente a DITFOA	34-
Figura 15	Gráficos $\ln \bar{K}_1$ y $\ln \bar{K}_2$ vs $1/T$ correspondiente a DITFOA-Cu(II)	33-
Figura 16	Gráfico pH vs volumen base agregada (apéndice I)	88-
Figura 17	Tiempos de vida media de DITFOA en función de pH y temperatura. (apéndice III)	102-
Figura 18	Espectro U.V. de DITFOA 0,10 mM en soluciones acuosas a diferentes pH (apéndice III)	104-

ABREVIATURAS.

DIMEOA = 2,4-dihidroxi-7metoxi - 2 H - 1,4 benzoxazín - 3 ona.
Figura 1 (Vc)

MEOA = 6-metoxi-2-benzoxazolinona. (Figura 1 (VIc))

L



τ

= vida media

μ

= fuerza iónica

U.V.

= ultra - violeta

N.M.R.

= resonancia magnética nuclear

I.R.

= infra rojo

I°

= concentración inicial de IClO_4

N

= concentración de NaOH

T_L°

= concentración inicial de DIMEOA

T_M°

= concentración inicial de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

\bar{n}_A

= grado de formación de complejo L-H

\bar{K}_a

= constante de acidez promedio

\bar{K}_1' y \bar{K}_2

= constantes de formación de complejo M-L promedio (\bar{K}_1' y \bar{K}_2 respectivamente)

\bar{n}

= grado de formación de complejo M-L

β

= constante total de acidez o de formación

pL

= $-\log [L]$

E.P.R.

= resonancia paramagnética electrónica

σ

= desviación estándar

INDICE

	Pág.
DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
LISTA DE TABLAS	IV
LISTA DE FIGURAS	VI
ABREVIATURAS	VII
RESUMEN	X
1.- INTRODUCCION	
2.- DESARROLLO DEL TRABAJO PARTE EXPERIMENTAL	
I.- Métodos : generalidades	7-
II.- Reactivos	7-
A.- Obtención de DIMBOA	7-
B.- Análisis de la pureza de DIMBOA: espectroscopía U.V., visible, I.R. y N.M.R.	9-
C.- Preparación de soluciones.	9-
III.- Titulaciones potenciométricas	13-
3.- RESULTADOS	
A.- Curvas de titulación	18-
B.- Cálculo de las constantes de estabilidad protón-ligante	18-
C.- Cálculo de las constantes de estabilidad metal-ligante	23-
D.- Curvas de distribución de especies en solución	29-
E.- Cálculo de los parámetros ter- modinámicos de estabilidad	32

	Pág.
F.- Análisis del sólido	36-
4.- ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	
1- Equilibrios estructurales en el ligante libre	38-
2- Asignación de $\log K_a$ en DIMBOA libre	41-
3- Análisis de los valores de pK_a y de pK	42-
4- Análisis de los valores de ΔH y ΔS	48-
5- Comentarios acerca del sólido DIMBOA-Cu	52-

BIBLIOGRAFIA

APENDICE I	Tratamiento General de Irving y Rossotti	85-
APENDICE II	Tratamiento Matemático para la Reproducción de las curvas de Formación	95-
APENDICE III	Hidrólisis Térmica de DIMBOA	100-

RESUMEN

Los ácidos hidroxámicos, comunes en microorganismos, parecen no encontrarse en plantas superiores; sin embargo se ha reportado un alto contenido de ácidos hidroxámicos cíclicos en gramíneas. Hasta el momento sólo se ha establecido una correlación entre contenido de ácidos hidroxámicos y algunos aspectos de importancia en agronomía, pero nada se ha sugerido acerca del mecanismo biológico de su acción.

Las altas constantes de estabilidad de ácidos hidroxámicos con iones metálicos sugieren la importancia de complejos en la nutrición mineral. Con estas consideraciones se comenzó el estudio de DIMBOA como ligante, presentando aquí los resultados para el sistema DIMBOA-Cu(II).

Mediante un método potenciométrico se determinaron las especies complejas en solución, realizando titulaciones en atmósfera inerte de soluciones con diferentes relaciones (metal)/(ligante) a fuerza iónica y temperatura constantes, encontrándose las especies 1:1 y 1:2 con constantes de estabilidad del orden de 10^5 y 10^4 respectivamente. La dependencia de la constante con la temperatura permitió calcular los parámetros termodinámicos. Así mismo se analizó un pp. obtenido a $\text{pH} \sim 6.4$.

1.- INTRODUCCION

Los ácidos hidroxámicos han concentrado la atención de generaciones de químicos orgánicos y analíticos, principalmente por sufrir el interesante reordenamiento de Lossen y por su habilidad para formar especies complejas con los metales |1,2 |.

Desde hace aproximadamente una década esta última propiedad ha sido utilizada no sólo desde el punto de vista analítico |3 |, sino también en procesos mineralúrgicos en calidad de colectores (flotación de minerales) |4,5,6 |.

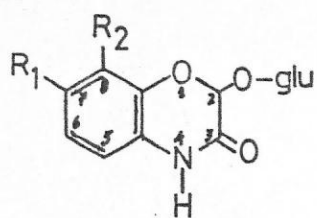
Recientemente se ha renovado el interés bioquímico sobre estos ácidos como resultado del hallazgo del grupo $\overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{N} - \text{OH}$ en un número importante de productor naturales, especialmente en factores de crecimiento de bacterias y en antibióticos. La bibliografía presenta al respecto excelentes resúmenes |7,8 |.

Los ácidos hidroxámicos, comunes en microorganismos, son poco frecuentes en plantas superiores |9|. Sin embargo, han sido aislados y descritos varios ácidos hidroxámicos cíclicos (figura 1) en centeno, maíz, trigo y otras gramíneas |10,11,12 |. Ellas se hayan fundamentalmente como glucósidos, liberándose rápidamente la aglucona por hidrólisis enzimática |13|.

Estos ácidos son metabolitos secundarios, es decir, sólo se encuentran en algunas especies o grupos de vegetales, a diferencia de los primaria

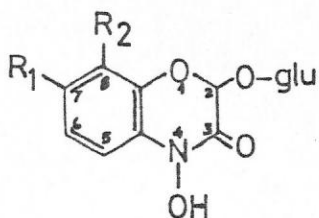
Figura 1

Acidos hidroxámicos cíclicos encontrados en gramíneas (*)



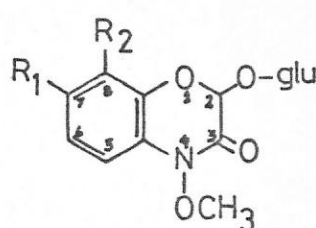
I

	R ₁	R ₂
Ia	H	H
Ib	OH	H
Ic	OCH ₃	H
Id	OCH ₃	OCH ₃



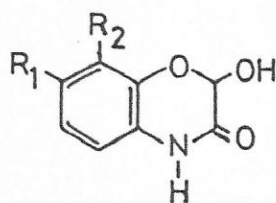
II

	R ₁	R ₂
IIa	H	H
IIb	OH	H
IIc	OCH ₃	H
IId	OCH ₃	OCH ₃



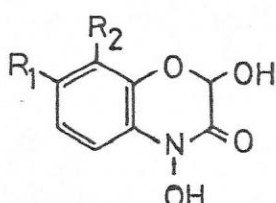
III

	R ₁	R ₂
IIIc	OCH ₃	H



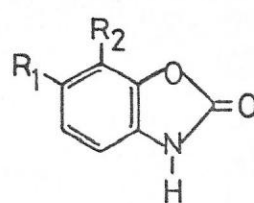
IV

	R ₁	R ₂
IVa	H	H
IVb	OH	H
IVc	OCH ₃	H
IVd	OCH ₃	OCH ₃



V

	R ₁	R ₂
Va	H	H
Vb	OH	H
Vc	OCH ₃	H
Vd	OCH ₃	OCH ₃



VI

	R ₁	R ₂
VIa	H	H
VIb	OH	H
VIc	OCH ₃	H
VId	OCH ₃	OCH ₃

(*) M. Woodward, L. Corcuera, H. Schnoes, J. Helgeson and C. Uppier, Plant Physiol. 63,9 (1979).

rios, que están en todas las plantas. Estos metabolitos secundarios son acumulados a expensas de un gasto energético considerable, siendo posible que el sistema vivo se beneficie a través de alguna función particular del metabolito.

Los ácidos hidroxámicos cíclicos han atraído la atención de los investigadores por su relación con algunos fenómenos de importancia en agronomía. Elnaghy y Lenko [14] sugirieron una correlación entre el contenido de ácidos hidroxámicos en plantas y la resistencia a roya causada por Puccinia graminis, mientras que Be Miller y Pappelis [15] sugirieron una correlación similar con la resistencia del maíz a Gibberella zeae. Roth y Knusli [16] encontraron que la resistencia de maíz a herbicidas de s - triazine está relacionada con los hidroxamatos de maíz.

Recientemente, Hartman y colaboradores [17] encontraron que extractos de maíz eran inhibidores para muchas especies de bacterias. Corcuera* [18] determinó que 2,4 - Dihidroxi - 7 - metoxi - 2H - 1,4 - benzoxazín - 3 (4 H) - ona (DIMBOA) era el componente inhibitorio en los extractos de Hartman. El glucósido DIMBOA se encuentra en grandes cantidades en extractos de maíz (3,2 μ m/g peso fresco) [19].

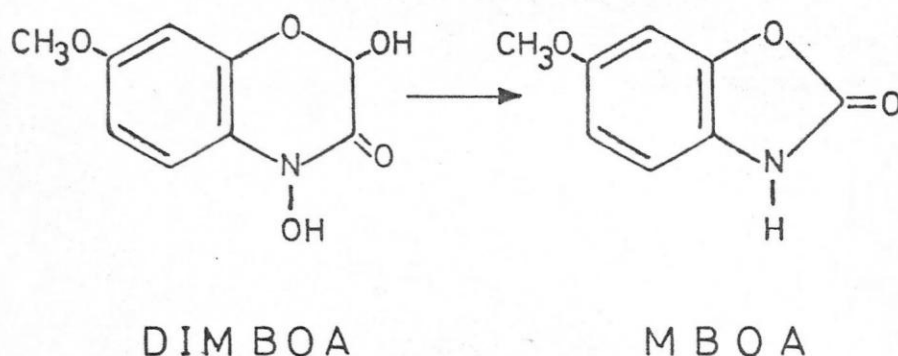
Recientemente, Corcuera y colaboradores [20] han establecido que estos ácidos determinan la resistencia de cereales al áfido Metopolophium dirhodum Walk.

Hasta el presente sólo se ha establecido una correlación entre la presencia de DIMBOA y los fenómenos mencionados, sugiriéndose en consecuencia para dicho compuesto los siguientes roles:

* et al

- a) detoxificación de herbicidas del tipo de la s-triazine [18,21].
- b) resistencia a infecciones producidas por hongos en trigo y maíz | 22,23,24,25 |.
- c) factor de resistencia a insectos [26,27,20] .

DIMBOA es inestable en soluciones acuosas, produciéndose la descomposición del mismo de acuerdo a la siguiente reacción:



cuya velocidad depende entre otros factores de la temperatura y del pH. [18].

En base a tal inestabilidad, Whitney y Mortimore [28] postularon que el producto de degradación, MBOA, podría estar involucrado en la resistencia de maíz a bacterias. Sin embargo, Corcuera y colaboradores [18] mostraron que la pérdida de acción inhibitoria hacia Erwinia carotovora era paralela a la desaparición de DIMBOA por hidrólisis, indicando que éste y no algún producto de su degradación era el factor inhibitorio. Comparada con la actividad de DIMBOA, la inhibición residual después de 10 τ es relativamente poco significativa. Ensayos biológicos con DIMBOA y MBOA demostraron que la inhibición debida a DIMBOA era mucho mayor que la

producida por MBOA en igual concentración [29].

Teniendo en consideración que los ácidos hidroxánicos producidos por microorganismos participan en el metabolismo de hierro (siderocromos) [30], Page [31] sugiere un rol similar de estos ácidos en plantas superiores. Tipton y Full [32a] determinó las constantes de estabilidad de las especies de Fe^{+3} con DIMBOA, mostrando que la constante total de formación, $\log \beta_3 = 21,3$ (a $25^\circ C$ y $\mu = 0,1M$ en $NaCl O_4$), es varias órdenes de magnitud menor que las correspondientes especies similares de otros ácidos hidroxánicos que se acomplejan con Fe^{+3} en microorganismos [32b,c]; sin embargo, β_3 es aproximadamente 10^{10} veces mayor que la especie de Fe con cítrico, ligante al cual se le atribuye participación en la absorción y transporte de Fe^{+3} en plantas superiores [33]. Tipton sugiere así un nuevo rol para DIMBOA, indicando al mismo tiempo la necesidad de realizar más estudios para determinar si efectivamente DIMBOA juega un papel significativo en el metabolismo de hierro.

En la creencia de que la acción de DIMBOA puede producirse vía su capacidad como ligante, hemos comenzado a determinar la especie que DIMBOA forma en solución con algunos metales de interés biológico, y las respectivas constantes de equilibrio. Los valores así obtenidos podrían ser elementos de juicio para fundamentar la eventual participación de DIMBOA tanto en la nutrición mineral (transporte de cationes), como en la inhibición biológica.

Epstein [69] ha informado la concentración de los elementos nutrientes que se encuentran en plantas, algunos de los cuales son los siguientes:

Elemento	Concentración (moles / g. peso seco)
Molibdeno	0,001
Cobre	0,10
Zinc	0,30
Manganeso	1,0
Hierro	2,0
Magnesio	80
Calcio	125
Potasio	250

El cobre participa en procesos de óxido-reducción, fotosíntesis, es constituyente de enzimas, etc.... Se desconoce si existen moléculas pequeñas en la planta que puedan transportarlo, o almacenarlo en la célula [70]. Dada la estructura química de DEDDA, es posible que forme complejos con este elemento, y de esta manera afecte el metabolismo del cobre en la planta.

Así, el propósito de este trabajo es determinar las especies complejas que forma DEDDA con Cu(II), sus constantes de estabilidad respectivas y los parámetros termodinámicos de estabilidad involucrados.

2.- DESARROLLO DEL TRABAJO

PARTE EXPERIMENTAL.

I Métodos utilizados

Método Espectrofotométrico: las primeras experiencias para el estudio del sistema, se realizaron haciendo uso de la espectroscopía U.V.-Visible.

La primera indicación de interacción entre iones Cu^{+2} y DIMBOA, se obtuvo de la variación de la intensidad relativa y corrimiento que, en el espectro U.V. de DIMBOA libre, produce la presencia de iones Cu^{+2} .

Realizado el método de Job, éste evidenció la formación de más de una especie, sin embargo el análisis realizado a diferentes longitudes de onda [34] no permitió la determinación de la identidad de dichas especies, ni de sus constantes de estabilidad, lo cual hizo descartar el método espectrofotométrico como método de estudio del sistema.

Método Potenciométrico: básicamente el método es el de las titulaciones potenciométricas de Bjerrum - Calvin [35]. El análisis de las curvas de titulación, haciendo uso de las expresiones matemáticas dadas por Irving y Rossotti [36], permite determinar las especies existentes en solución y las respectivas constantes de estabilidad.

II Reactivos.

A. Obtención de DIMBOA.

DIMBOA fue aislado mediante el procedimiento descrito por Klun^{*}[26]

(*) et al

y modificado por Woodward y colaboradores [18]. De acuerdo a este procedimiento, se siembran semillas de maíz IH Rinconada en bandejas plásticas, cuyo fondo está cubierto con papel de filtro, las que se mantienen en la oscuridad y a temperatura constante (28°C). Al cabo de siete días, las plántulas son separadas de las semillas y maceradas en una juguera con la menor cantidad de agua posible. El extracto así obtenido se filtra a través de un lienzo, se calienta rápidamente hasta 65°C de temperatura y se enfría rápidamente hasta 10 - 15°C. Luego se centrifuga y se filtra al vacío, extrayéndose el filtrado tres veces en embudo de decantación con volúmenes iguales de éter dietílico. Descartada la fase acuosa, los extractos etéreos se reúnen y se evapora el éter al vacío. El sólido que se obtiene se lava de dos a tres veces con una mezcla de cloroformo -metanol (95:5 v/v), retirándose el líquido con pipeta Pasteur, y luego se lava rápidamente con una pequeña cantidad de acetona, recogiendo esta vez el líquido obtenido. Por último, se disuelve el sólido en un poco de acetona y se cristaliza DIMBOA agregando hexano hasta turbidez, recogiendo el líquido sobrenadante con pipeta Pasteur. Este proceso de lavado y recristalización se repitió varias veces hasta que se obtuvieron cristales levemente rosados.

Dado que en los procesos de cristalización y lavado parte de DIMBOA queda en la solución, se procede a la evaporación de los solventes en estufa de vacío, y el sólido obtenido es reprocesado hasta lograr la pureza adecuada. La evaporación se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Los reactivos usados fueron de calidad p.a.

Hay que hacer notar que las cantidades de DIMBOA obtenidas son pequeñas (0,2 mg/g peso fresco), por lo que fueron necesarios tres meses para almacenar una cantidad razonable de producto de una pureza adecuada a los fines del trabajo.

B. Identificación y análisis de pureza.

El espectro U.V. de DIMBOA en etanol (UVASOL Merck) (figura 2), presenta los siguientes máximos: $\lambda = 288\text{nm}$ (hombro), 262 nm y 206,5 nm. El coeficiente de extinción a $\lambda = 262\text{ nm}$ ($\epsilon = 10,000$) calculado experimentalmente, coincide con el informado en bibliografía [9], lo mismo que el número de bandas y la posición de los máximos respectivos.

El espectro N.M.R. en acetona deuterada (figura 3) muestra señales a τ 6,2 (3 H-singlete), a 2,8 a 3,4 (3 H- multiplete), a 4,28 (1 H - singlete), coincidentes con lo reportado por Gahagan y Murra [37].

El espectro I.R. (figura 4) presenta bandas estrechas y agudas, salvo las correspondientes a los OH asociados: 3350, 3150, 1660-1670 y 1603 cm^{-1} . El espectro en su conjunto coincide con el reportado por Tipton et al [9], y se observan las bandas características señaladas por Hazdi y Prevorsek para ácidos hidrozánicos acíclicos [38], si se considera la ausencia del enlace N-H, dado que DIMBOA es cíclico.

C. Preparación de soluciones.

1.- Solución de DIMBOA. Debido a la descomposición térmica de DIMBOA en solución (página 4 y referencia [18]), no es posible preparar una

Figura 2

Espectro U.V. de DIMBOA

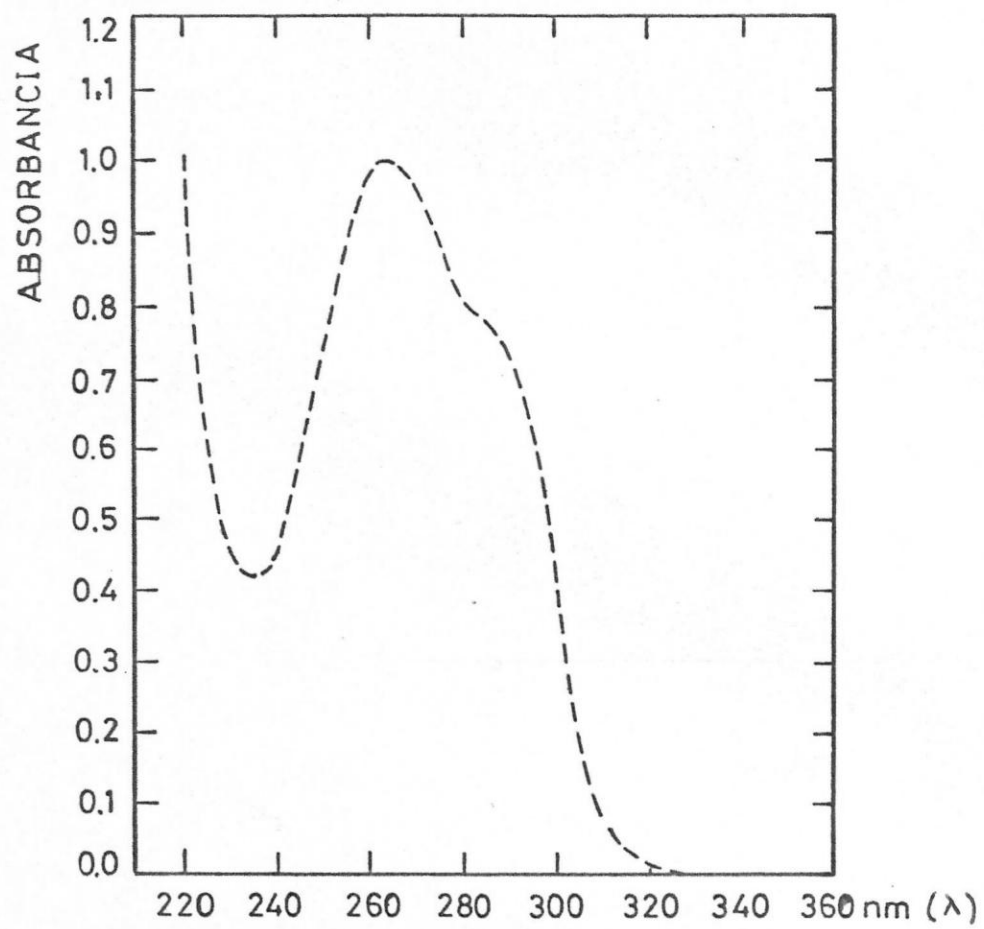
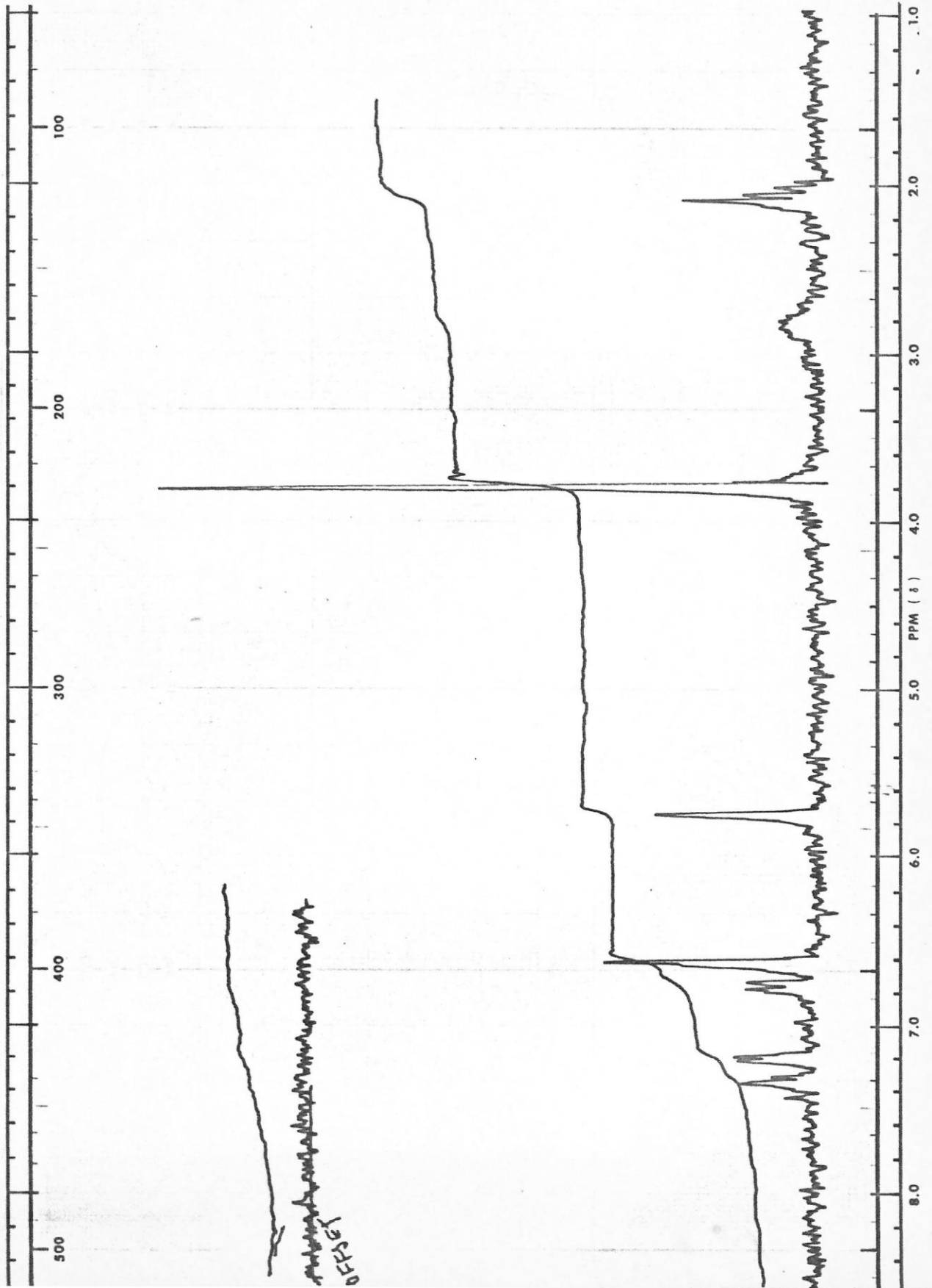


Figura 3

Espectro N.M.R. de DIMBOA



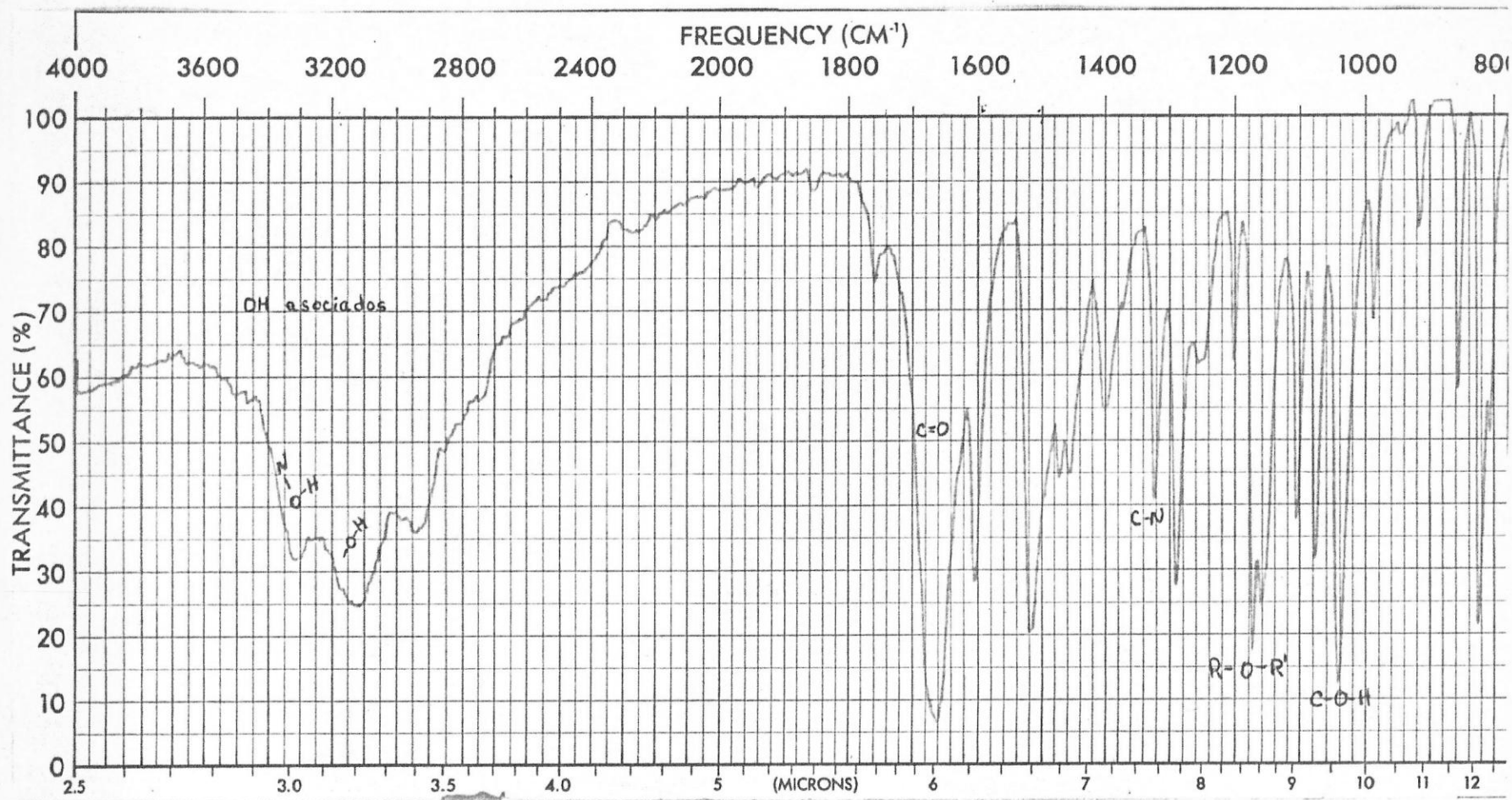


Figura 4
Espectro I.R. de DIMFOA

solución estándar que pueda ser usada en distintas titulaciones. Para evitar grandes errores en la pesada, se calculó la cantidad de DITOA que se necesitaría para varias titulaciones, se disolvió en un dado volumen de acetona pro análisis y se tomó las alícuotas necesarias en el momento, llevando tanto las alícuotas como la solución restante a la cámara de vacío para evaporar la acetona. Este método fue el usado en todas las titulaciones.

2. Solución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Se preparó mediante una solución de CaCO_3 (en exceso) en presencia de HClO_4 , llevándose a pH neutro por agregado de CuSO_4 . La concentración de Cu^{+2} fue determinada por volumetría con EDTA, usándose violeta de pirocatecol como indicador en un medio de piridina [39].

3. Solución de NaOH. Las soluciones de NaOH libres de carbonato fueron preparadas y tituladas por el método convencional [40], haciendo uso de NaOH Merck p.a.

4. Solución de HClO_4 . Se prepararon a partir de HClO_4 70% Mallinckrodt, y estandarizadas con la solución de NaOH obtenida según el punto 3.

Todas las soluciones fueron preparadas con agua tridestilada; la primera destilación del agua fue realizada en presencia de KNO_3 .

III, Titulaciones potenciométricas

Las titulaciones potenciométricas se realizaron haciendo uso de un pH metro digital Radiometer FIM 62 Standard ($\Delta = \pm 0,02$ unidades de pH) en una celda de vidrio con tapa de Bachelita, esquematizada en la figura 5. La tapa posee orificios que permiten ubicar: un electrodo de vidrio

(Radiometer G 202 C), un electrodo de calomel (Radiometer K401), un tubo de vidrio para burbujear nitrógeno, y el vástago de la bureta de titulación, la que fue provista en su parte superior de un tubo de vidrio conteniendo cloruro de calcio.

Las titulaciones fueron realizadas a temperatura constante, introduciéndose la celda en un baño de agua termostatzada con $t \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

La solución se mantuvo libre de CO_2 y O_2 por burbujeo continuo de N_2 , previamente purificado y lavado por paso a través de una solución de Cr(II) en presencia de amalgama de Zn, y de una solución de NaClO_4 . La agitación fue mecánica.

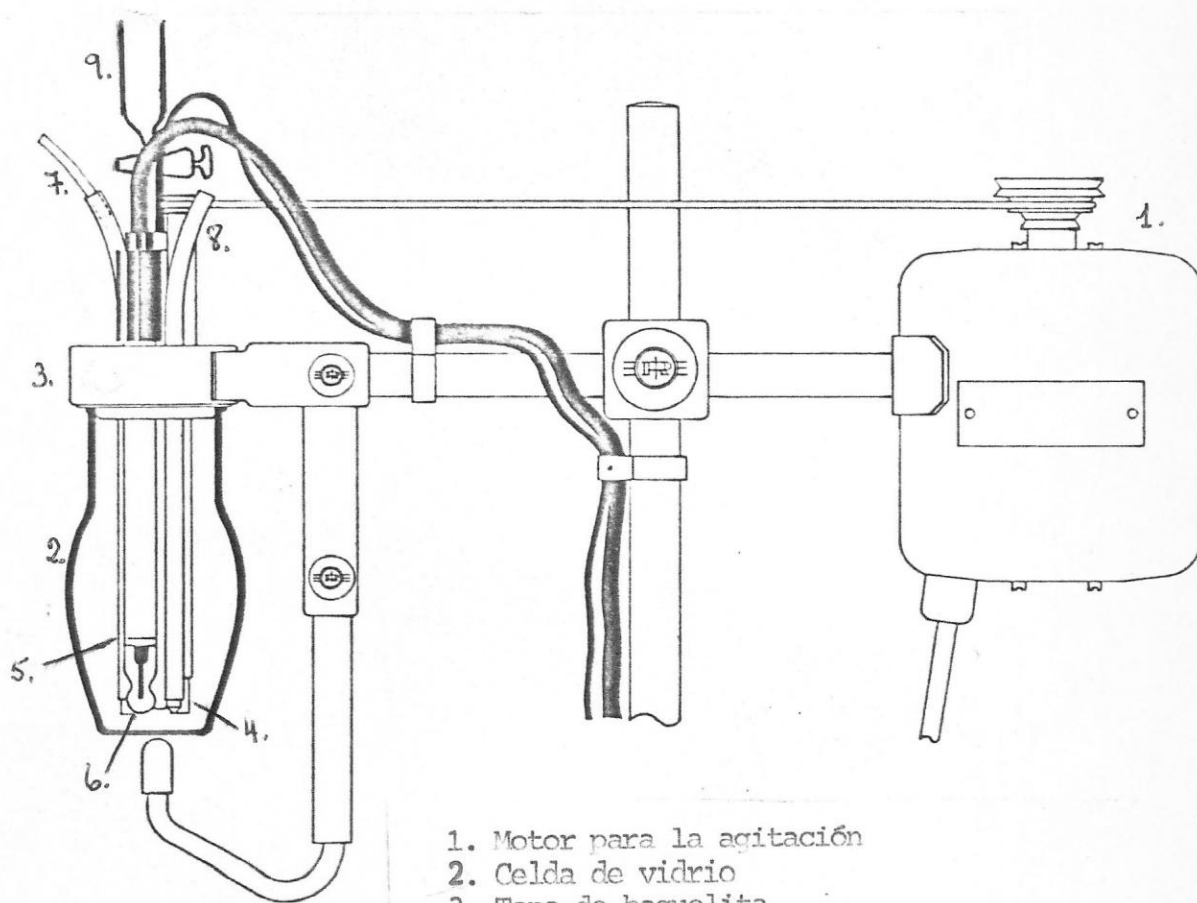
La fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 0,05 M por agregado de NaClO_4 .

Se titularon soluciones con diferente valor de la relación $[\text{Cu}^{+2}] / [\text{DDEOA}]$ y a tres temperaturas diferentes, con el objeto de determinar también los parámetros termodinámicos de estabilidad. Todas las soluciones fueron tituladas con la solución de NaOH preparada según el punto 3 pág. . Para cada una de las titulaciones, se realizaron las siguientes determinaciones:

a) Titulación de la solución conteniendo Cu^{+2} , DDEOA y ácido perclórico: cantidades pesadas de DDEOA sólido adecuadas para obtener una concentración [D] en un volumen de 20 ml, se transfirieron al recipiente de titulación, al que se agregaron cantidades adecuadas de solución estándar de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ y de ácido perclórico, obteniéndose las concentraciones $[\text{Cu}^{+2}]$ y $[\text{H}^{+}]$ respectivamente al llevarse a un volumen de 20 ml.

Figura 5

Esquema de la celda utilizada en las titulaciones



1. Motor para la agitación
2. Celda de vidrio
3. Tapa de baquelita
4. Agitador
5. Electrodo de calomel
6. Electrodo de vidrio
7. Entrada de N_2
8. Salida de N_2
9. Bureta

b) Titulación de la solución conteniendo DIMBOA y ácido fuerte: la solución fue preparada de la misma forma que la solución anterior, esto es, con las mismas concentraciones de DIMBOA y HClO₄, pero sin el agregado de Cu(ClO₄)₂.

c) Titulación de la solución conteniendo ácido fuerte: la solución se preparó por dilución de la solución estándar de HClO₄ hasta lograr una concentración igual a la del HClO₄ en las soluciones a) y b).

El volumen de solución para las titulaciones b) y c) fue también de 20 ml. Las mediciones se hicieron a 10°, 20° y 30°C para cada relación [Metal]/[Ligante] (M/L).

Para todas las titulaciones realizadas, se observaron los siguientes hechos experimentales:

1.- La curva de titulación correspondiente a la solución conteniendo HClO₄, DIMBOA y Cu⁺² se separa de la correspondiente a la titulación de la solución conteniendo HClO₄ y DIMBOA a valores de pH en los cuales la hidrólisis del Cu⁺² es despreciable. El pH de una solución de Cu⁺² de concentración ~ 5 x 10⁻⁴ M, considerando la formación de la especie Cu(OH)⁺ mediante el proceso Cu⁺² + H₂O = Cu(OH)⁺ + H⁺ cuyo log K = 7,34, es de 6,3.

2.- La curva correspondiente a la titulación de la solución conteniendo HClO₄, DIMBOA y Cu⁺² presenta una discontinuidad en el entorno de pH ~ 6. La disminución de pH va acompañada de la aparición de una opalescencia primero, y de la depositación de un sólido, café-rojizo después, a medida que se avanza en la titulación.

3.- A partir de un pH muy cercano al de opalescencia, la solución conteniendo HClO_4 , DIMBOA y Cu^{+2} toma un color levemente rosa-amarillento, que se va intensificando a medida que se avanza en la titulación.

3.- RESULTADOS

A.- Curvas de titulación.

Se hicieron titulaciones con las siguientes relaciones M/L: 1:1, 1:2, 1:4 y 1:10, con el objeto de obtener información del mayor número de especies posibles. Para las dos últimas relaciones, el análisis de las curvas resultó muy impreciso, debido a la poca separación de las curvas correspondientes a la titulación de las soluciones conteniendo sólo DIMBOA, y DIMBOA con Cu^{+2} , dado que el método de cálculo para obtener los valores de las constantes de formación de las especies DIMBOA- Cu^{+2} requiere una buena separación de dichas curvas, las dos últimas relaciones M/L debieron ser dejadas de lado, centrándose el trabajo en las relaciones M/L 1:1 y 1:2.

Se realizaron tres determinaciones a cada temperatura de titulación. La Tabla I resume las condiciones iniciales para todas las experiencias realizadas con relación M/L 1:2. Las figuras 6,7 y 8 corresponden a las curvas de titulación obtenidas para las experiencias 1,4 y 7 de la Tabla I, respectivamente.

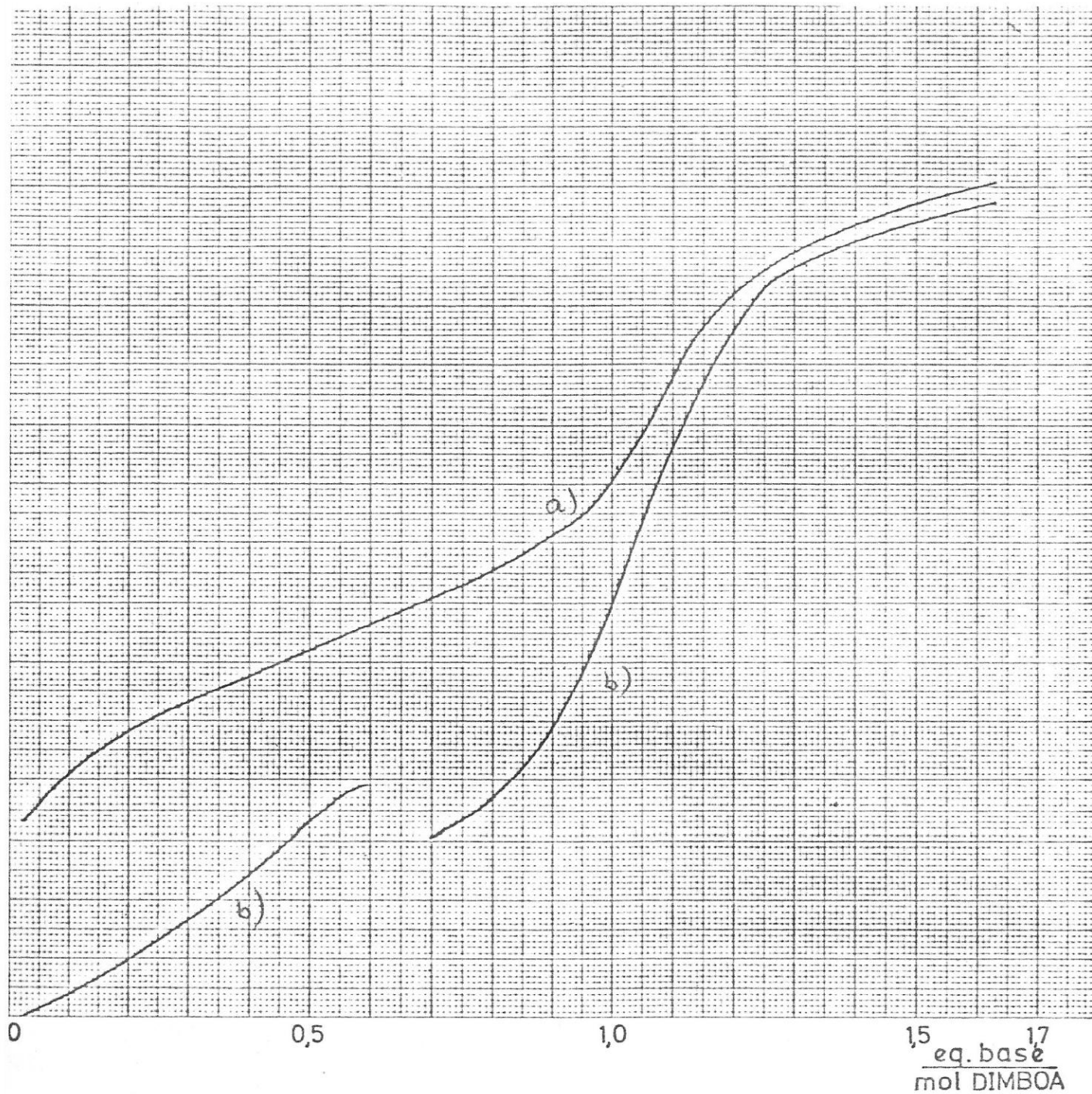
B.- Cálculo de la constante de estabilidad.

protón - ligante (APENDICE I)

El cálculo de la constante de formación protón - ligante K_1 para el sistema $\text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LH}$ es realizado en 2 pasos:

Figura 6

Curvas de titulación a 10°C. Relación cobre = 1.
DIMBOA 2

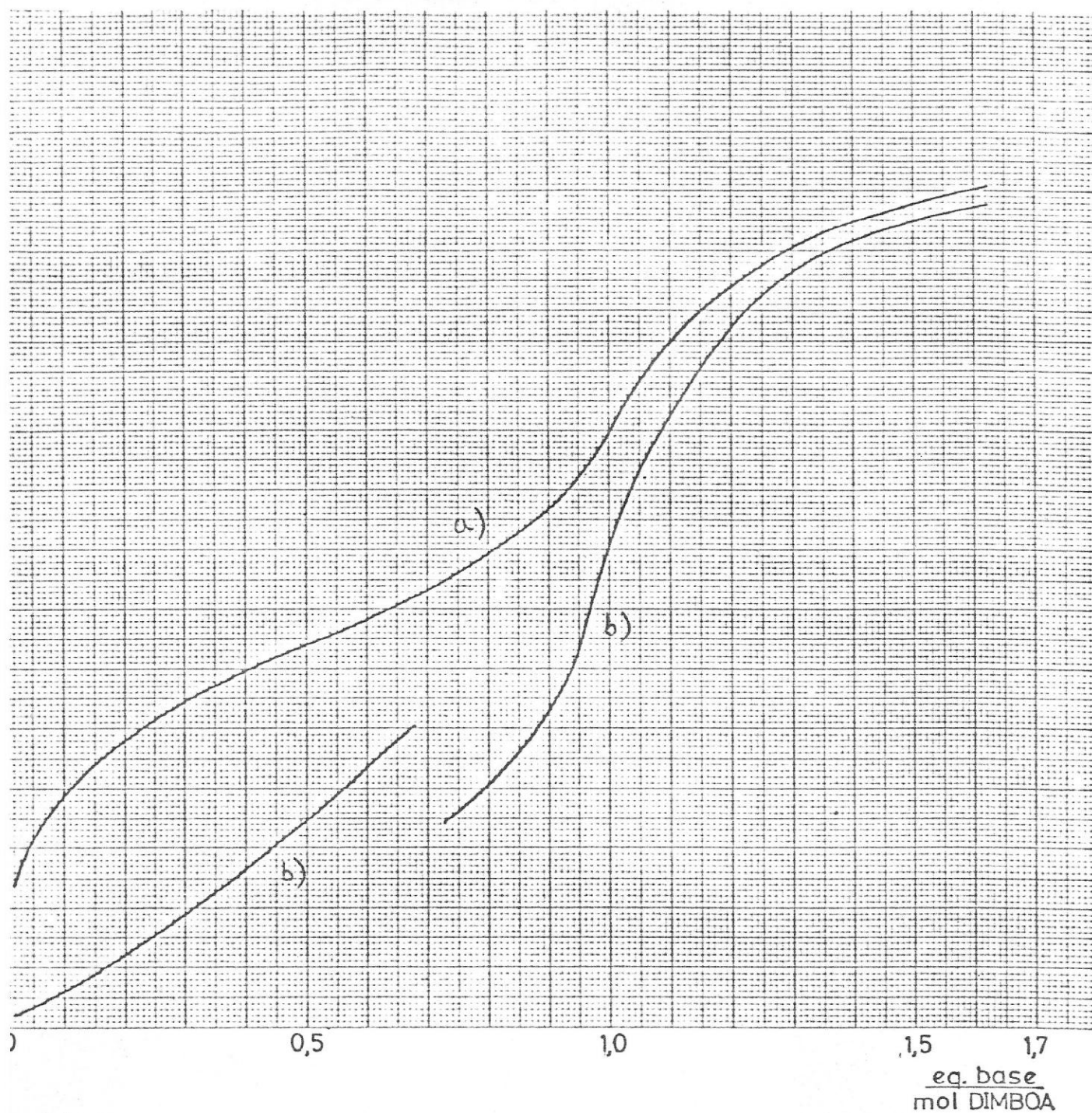


a) DIMBOA

b) DIMBOA - Cu(II)

Figura 7

Curvas de titulación a 20°C. Relación $\frac{\text{cobre}}{\text{DIMBOA}} = \frac{1}{2}$. Experiencia 4.

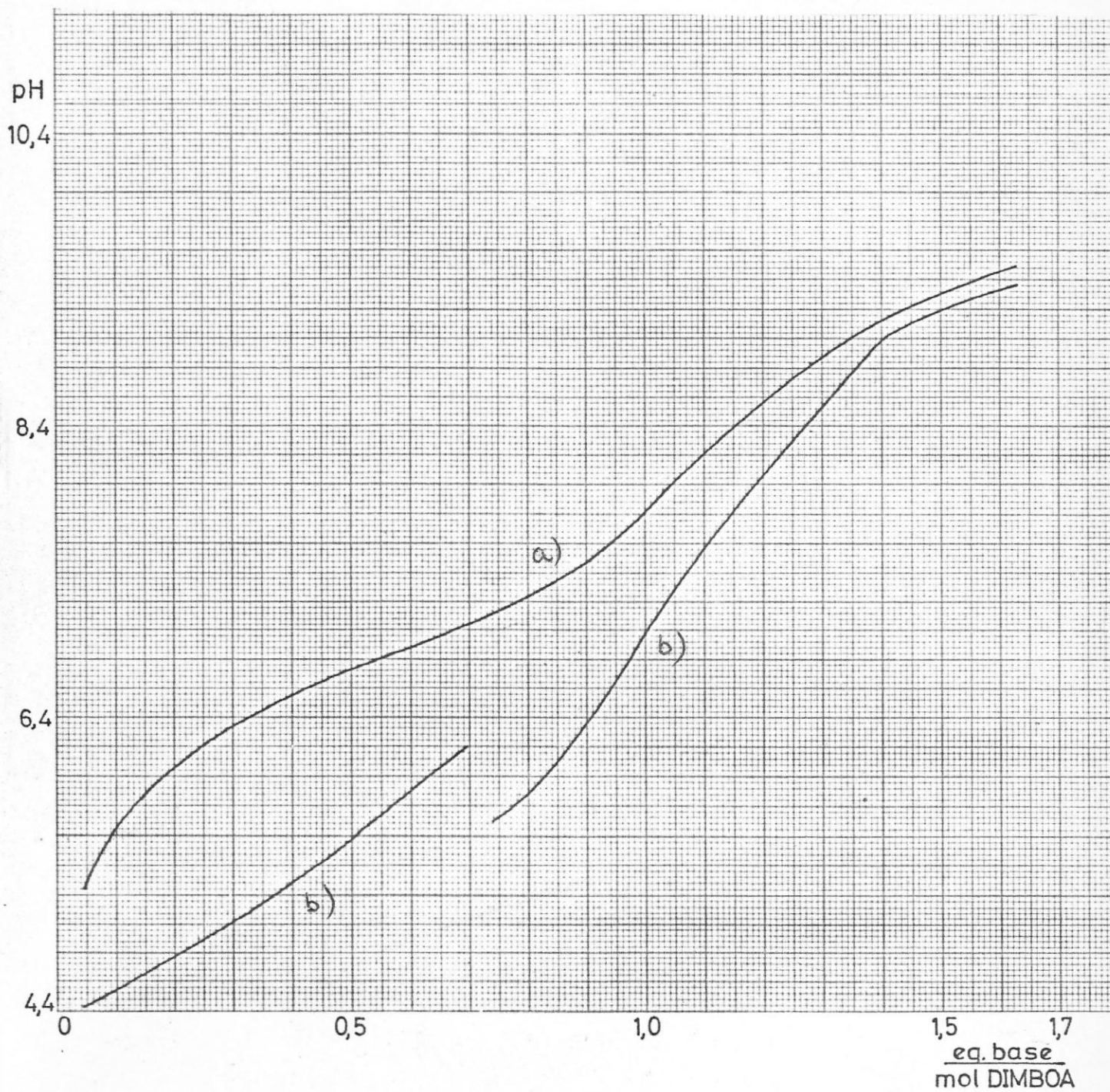


a) DIMBOA

b) DIMBOA - Cu(II)

Figura 8

Curvas de titulación a 30°C. Relación cobre 1 . Experiencia 7
DIMBOA 2



a) DIMBOA

b) DIMBOA-Cu(II)

E° = concentración inicial de HClO_4

N = concentración inicial de NaOH

T_L° = concentración inicial de DIMBOA

T_M° = concentración inicial de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

T = temperatura de titulación

TABLA I

Concentraciones iniciales para las titulaciones realizadas

Experiencia	T ($^{\circ}\text{C}$)	E° (M)	N (M)	T_L° (M)	T_M° (M)
1	10	$1,01 \times 10^{-2}$	$9,20 \times 10^{-3}$	$8,90 \times 10^{-4}$	$4,90 \times 10^{-4}$
2	10	$9,71 \times 10^{-3}$	$9,92 \times 10^{-3}$	$9,52 \times 10^{-4}$	$4,80 \times 10^{-4}$
3	10	$9,50 \times 10^{-3}$	$9,60 \times 10^{-4}$	$9,79 \times 10^{-4}$	$4,65 \times 10^{-4}$
4	20	$1,08 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$
5	20	$9,70 \times 10^{-3}$	$9,92 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$4,80 \times 10^{-4}$
6	20	$1,02 \times 10^{-2}$	$9,60 \times 10^{-3}$	$9,94 \times 10^{-4}$	$4,95 \times 10^{-4}$
7	30	$1,01 \times 10^{-2}$	$9,20 \times 10^{-3}$	$9,30 \times 10^{-4}$	$4,90 \times 10^{-4}$
8	30	$9,58 \times 10^{-3}$	$9,60 \times 10^{-3}$	$9,17 \times 10^{-4}$	$4,65 \times 10^{-4}$
9	30	$9,50 \times 10^{-3}$	$9,60 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-3}$	$4,65 \times 10^{-4}$

1) Se obtienen las curvas de formación a partir de los valores de \bar{n}_A y de pH. Los valores de \bar{n}_A son obtenidos a partir de las curvas de titulación de ácido libre y de ácido libre en presencia de ligante (ecuación 14, Apéndice I, con $y = 1$).

2) las curvas de formación son analizadas, con el objeto de obtener los valores de las constantes de formación según

$$pH = \log \frac{(1 - \bar{n}_A)}{\bar{n}_A} + \log K_1$$

(ecuación 18, Apéndice I).

El ajuste de la recta se hizo por cuadrados mínimos.

K_a = constante de acidez, asociada al proceso $LH = L^- + H^+$, igual a $1/K_1$.

C.- Cálculo de las constantes de estabilidad

metal - ligante

Las constantes de estabilidad para las especies metal - ligante se obtienen también a partir de las curvas de formación respectivas \bar{n} vs. pL, haciendo uso de las ecuaciones 17 y 20 (Apéndice I, con $y = 0$). Los \bar{n} se calculan a partir de las curvas de titulación de las soluciones conteniendo a) $HClO_4$ y DMEBOA, b) $HClO_4$, DMEBOA y Cu^{+2} ; pL es calculado a partir de la última curva de titulación mencionada.

El análisis de las curvas de formación permite obtener los valores de las constantes de formación K_1' y K_2 asociadas a los siguientes procesos $L^- + Cu^{+2} \rightleftharpoons LCu^+$ y $LCu^+ + L^- \rightleftharpoons L_2Cu$ respectivamente, a partir de la expresión

$$\frac{\bar{n}}{[L]} \frac{1}{(1-n)} = \frac{(2 - \bar{n}) [L] \beta_2}{(1 - n)} + K_1' \quad (\text{ecuación 19, Apéndice I})$$

en la cual K_1' ha sido primada para evitar confusión con K_1 asociada al ligante libre y siendo $\beta_2 = K_1' \times K_2$, asociada al proceso $Cu^{+2} + 2 L^- \rightleftharpoons L_2Cu$.

Los valores de L se calculan a partir de la ecuación ya mencionada en el Apéndice I, ecuación 20.

Para nuestro caso particular, y dado que el valor de $\log (K_1'/K_2)$ es menor que 1,78 (aproximadamente 1,4), se hizo necesario aplicar el método de cuadrados mínimos para obtener valores de K_1' y K_2 con un error acorde a la precisión de las lecturas en el pímetro [41a,b].

Los resultados obtenidos para nuestro sistema, figuran para cada experiencia en las Tablas IIa X. En ellas figuran los valores de \bar{n}_A , \bar{n} y n , conjuntamente con los valores de las constantes de acidez de DETBOA y los valores de las constantes de formación de las especies LCu^+ y L_2Cu (K_1' y K_2 respectivamente). Figuran también la pendiente asociada a la expresión 18 del Apéndice I para la constante de acidez y el coeficiente de correlación respectivos. Para el ajuste de los valores experimentales usados para obtener K_1' y K_2 figura el índice de correlación respectivo.

Las figuras 9,10 y 11 corresponden a curvas de formación \bar{n} vs pL para las experiencias 1,4 y 7 (Tablas II,V y VIII) respectivamente.

La Tabla XI resume los valores de $\log \bar{K}_a$, $\log \bar{K}_1$ y $\log \bar{K}_2$ determinados en este trabajo, donde para cada temperatura \bar{K} es el promedio de tres determinaciones.

TABLA XI

Resumen de valores de $\log \bar{K}$ (*) obtenidos

t(°C)	$-\log \bar{K}_a$	$\log \bar{K}_1$	$\log \bar{K}_2$
10	6,93 \pm 0,03	5,51 \pm 0,03	4,11 \pm 0,03
20	6,69 \pm 0,02	5,31 \pm 0,02	3,92 \pm 0,03
30	6,36 \pm 0,02	5,02 \pm 0,08	3,8 \pm 0,1

* Los valores de incerteza que acompañan a cada valor corresponden a la mayor desviación que presentan los valores de $\log \bar{K}$ con respecto al valor $\log \bar{K}$.

Los valores que figuran en la Tabla fueron utilizados para obtener las curvas de formación teóricas, esto es \bar{n}_{teo} vs pL , cuyo calculo a parece explicado en el Apéndice II; estos valores así calculados fueron comparados con los valores experimentales respectivos. Las Tablas XII a XXIX resumen dicha comparación, figurando además en cada una de ellas la desviación estándar respectiva. La concordancia entre los valores experimentales y teóricos es buena en todo el rango de pL utilizado en los calculos.

Figura 9

Curva de formación de las especies LCu^+ a $10^\circ C$ y para una relación $M/L = 1/2$.

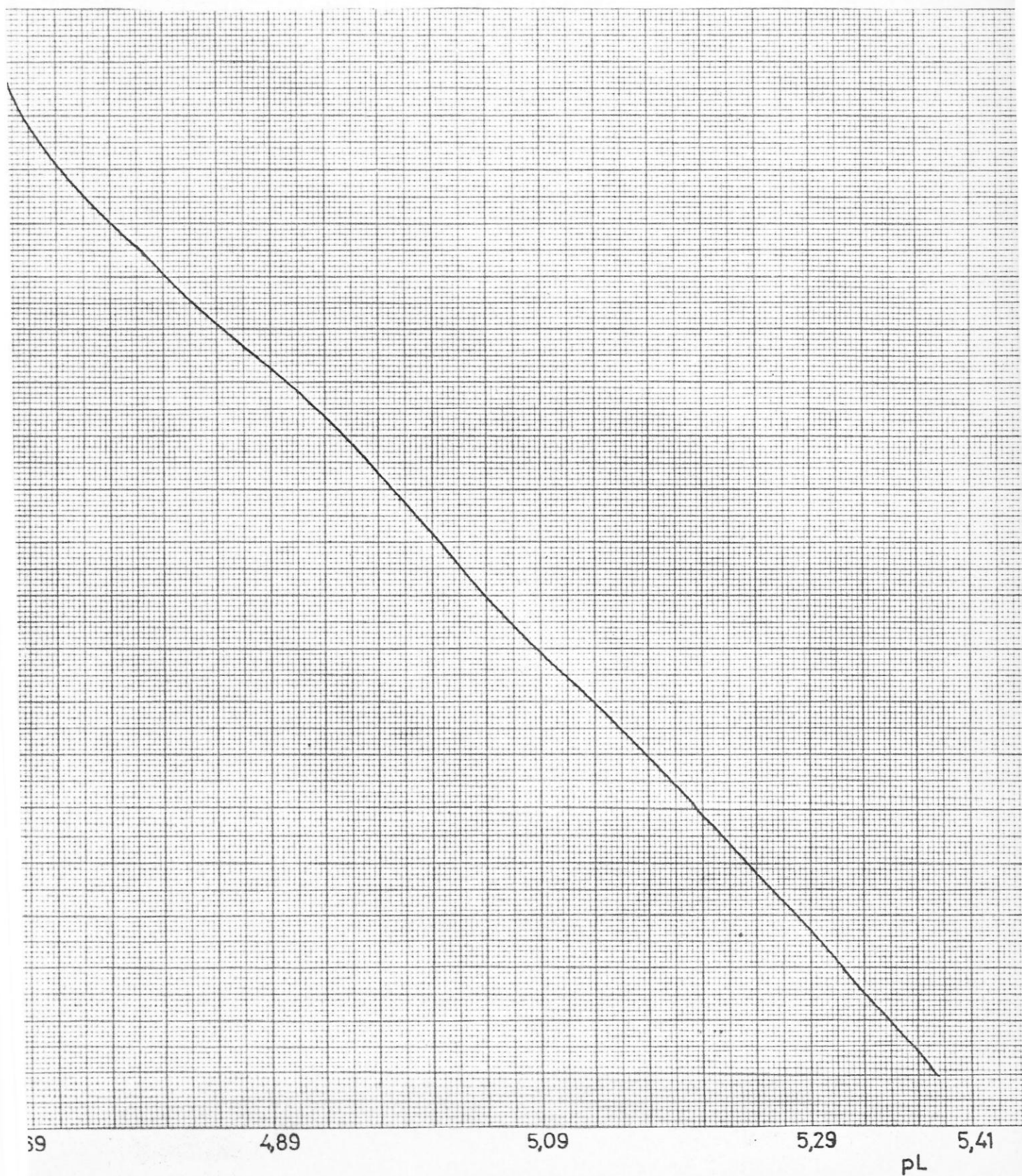
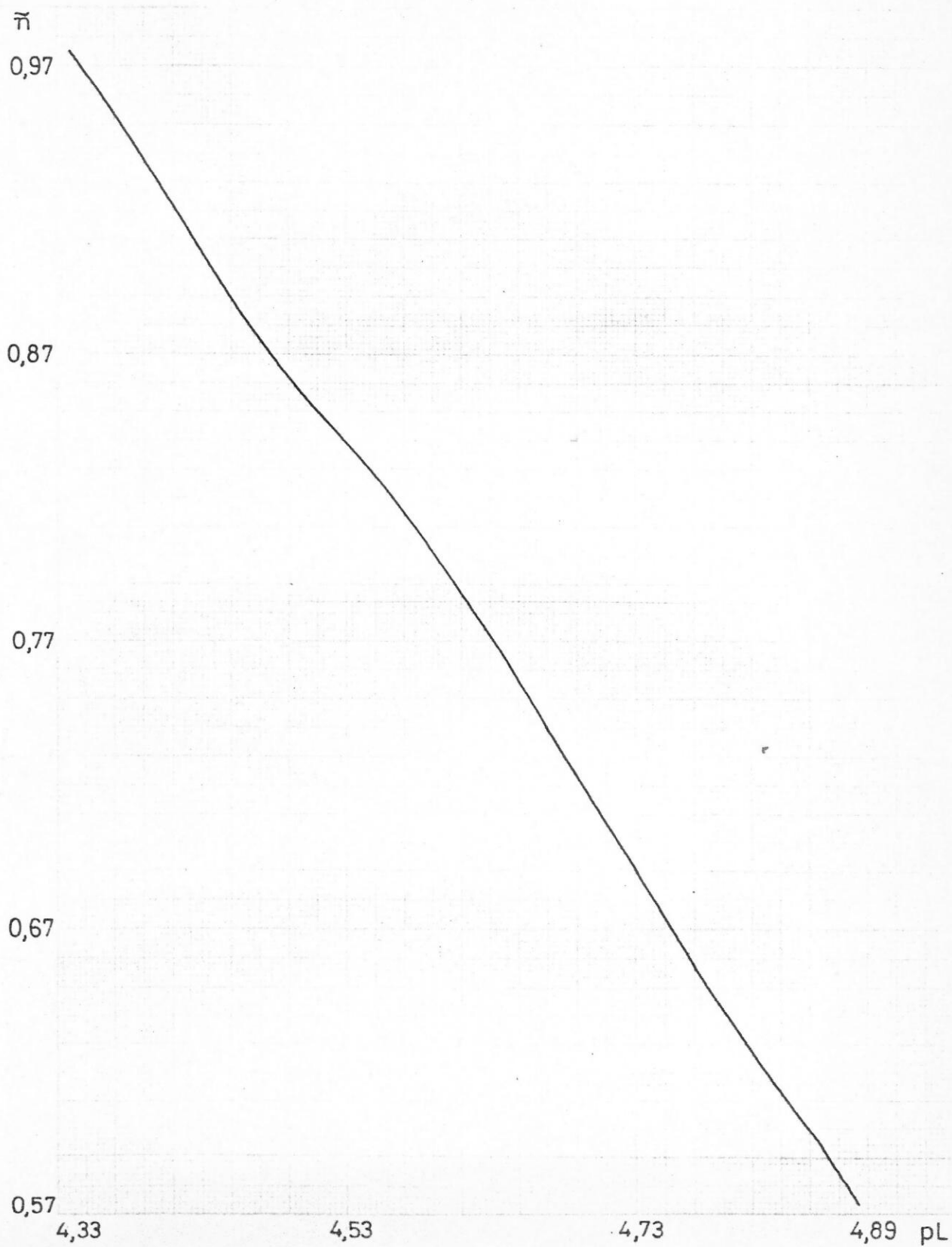
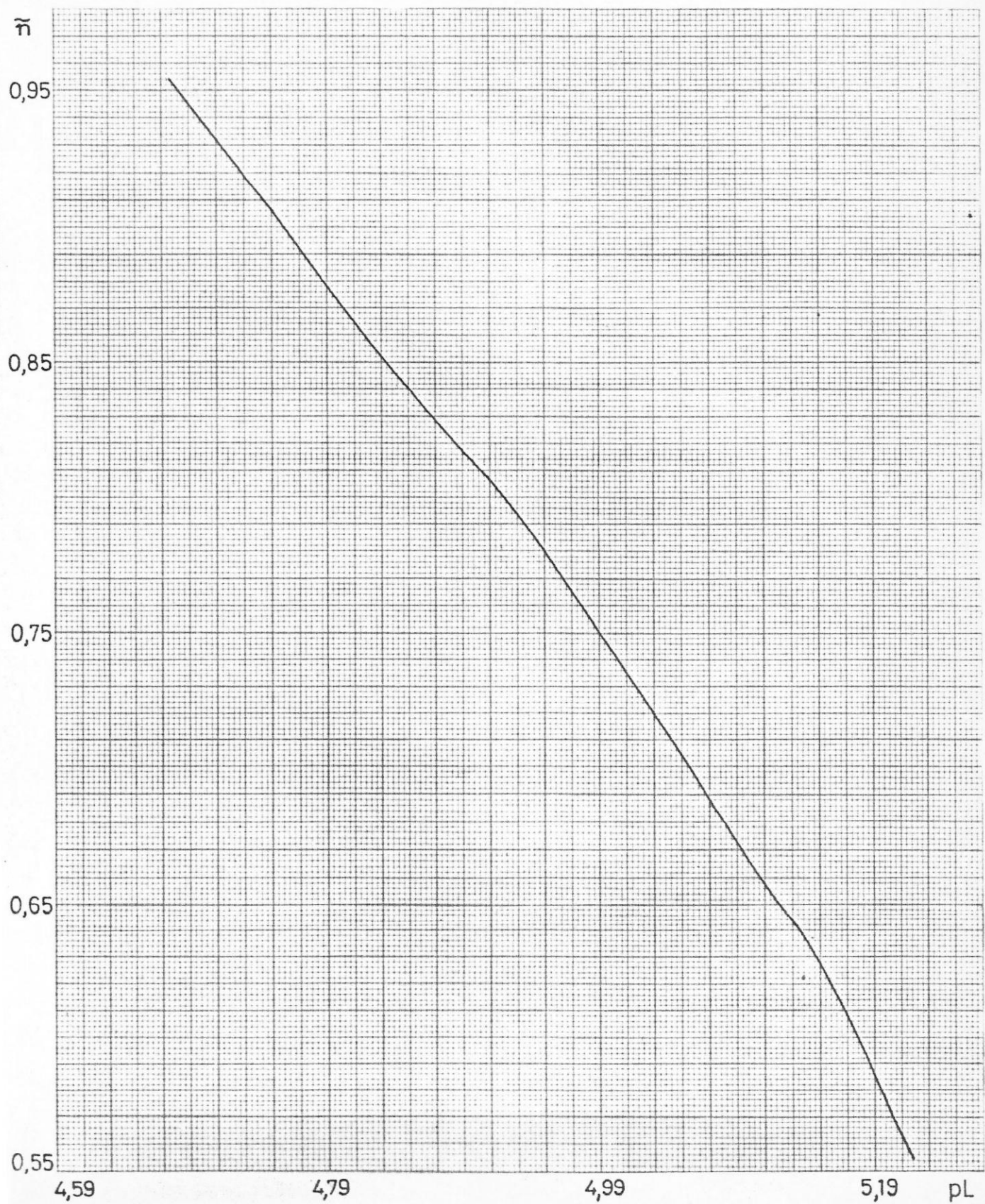


Figura 10

Curva de formación de las especies ICu^+ y L_2Cu a 20°C y para una relación $\text{M/L} = 1/2$.



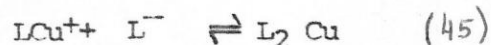
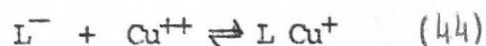
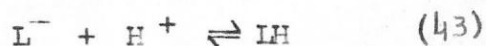
Curva de formación de las especies LCu^+ y L_2Cu a $30^\circ C$ y para una relación $M/L = 1/2$.



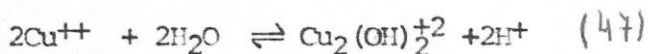
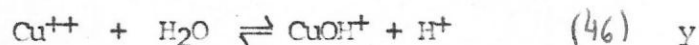
D. Curvas de distribución de especies en solución.

La obtención de las curvas de distribución se hizo en base a un programa computacional "Comics", [42] modificado en nuestro grupo, y procesado en el computador IBM 370/145 del Centro de Computación de la Universidad de Chile.

Se consideraron como datos de entrada los siguientes equilibrios:



y las respectivas constantes de equilibrio determinadas en este trabajo. Se consideraron también los equilibrios:



cuyas constantes se obtuvieron de bibliografía [43].

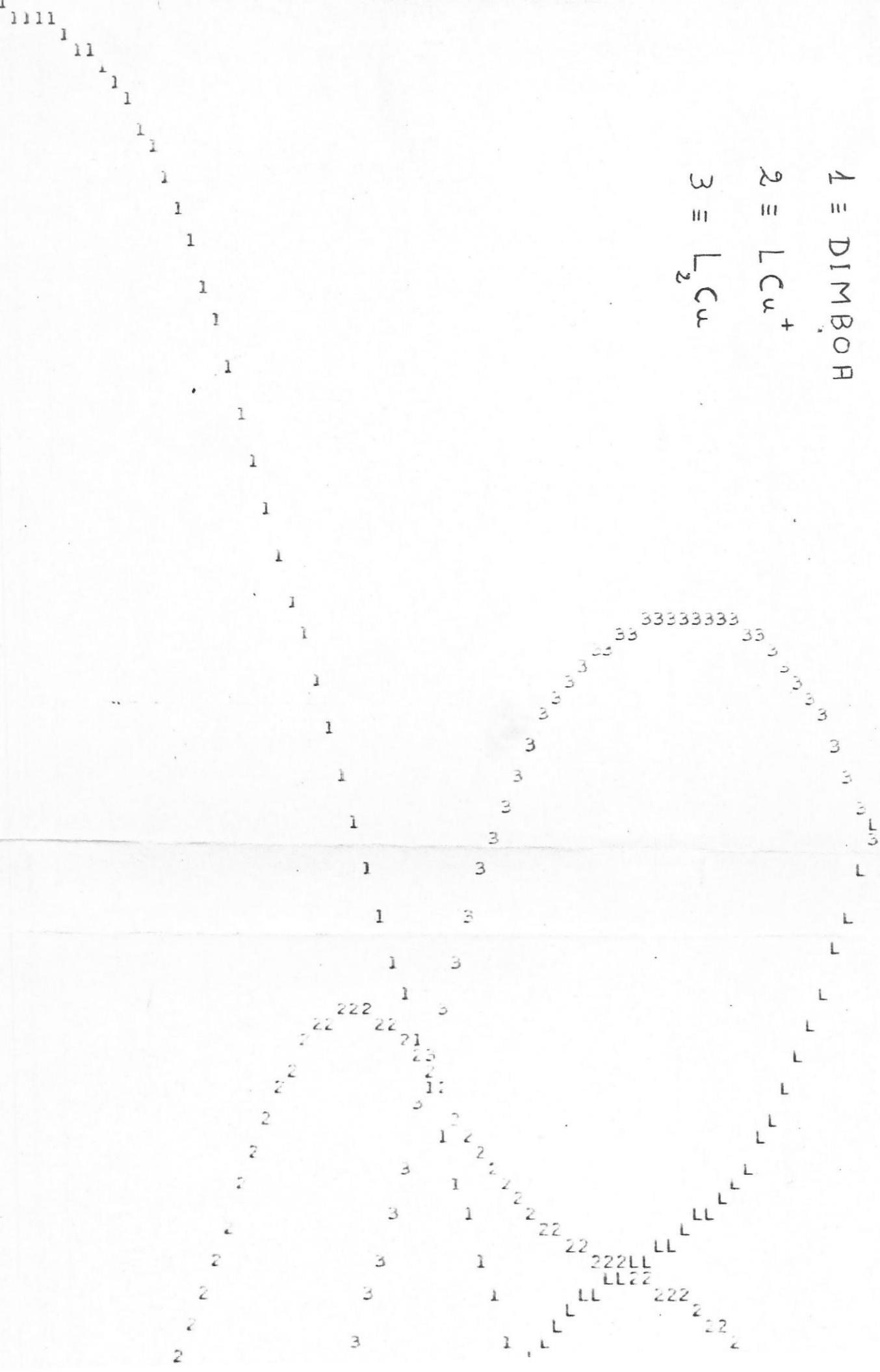
Las figuras 12 y 13 corresponden a las distribuciones de especies a 20°C y en las condiciones en que fueron determinadas las constantes. La figura 12 corresponde a la distribución en ligante y la 13 a la distribución en metal. Debe señalarse que dichos gráficos tienen en realidad sentido físico sólo hasta pH 5,5-6, pH en que comienza la precipitación del sólido.

Figura 12

Distribución de las especies respecto al ligando



99.00
 98.00
 97.00
 96.00
 95.00
 94.00
 93.00
 92.00
 91.00
 90.00
 89.00
 88.00
 87.00
 86.00
 85.00
 84.00
 83.00
 82.00
 81.00
 80.00
 79.00
 78.00
 77.00
 76.00
 75.00
 74.00
 73.00
 72.00
 71.00
 70.00
 69.00
 68.00
 67.00
 66.00
 65.00
 64.00
 63.00
 62.00
 61.00
 60.00
 59.00
 58.00
 57.00
 56.00
 55.00
 54.00
 53.00
 52.00
 51.00
 50.00
 49.00
 48.00
 47.00
 46.00
 45.00
 44.00
 43.00
 42.00
 41.00
 40.00
 39.00
 38.00
 37.00
 36.00
 35.00
 34.00
 33.00
 32.00
 31.00
 30.00
 29.00
 28.00
 27.00
 26.00
 25.00
 24.00
 23.00
 22.00
 21.00
 20.00
 19.00
 18.00
 17.00
 16.00
 15.00
 14.00
 13.00

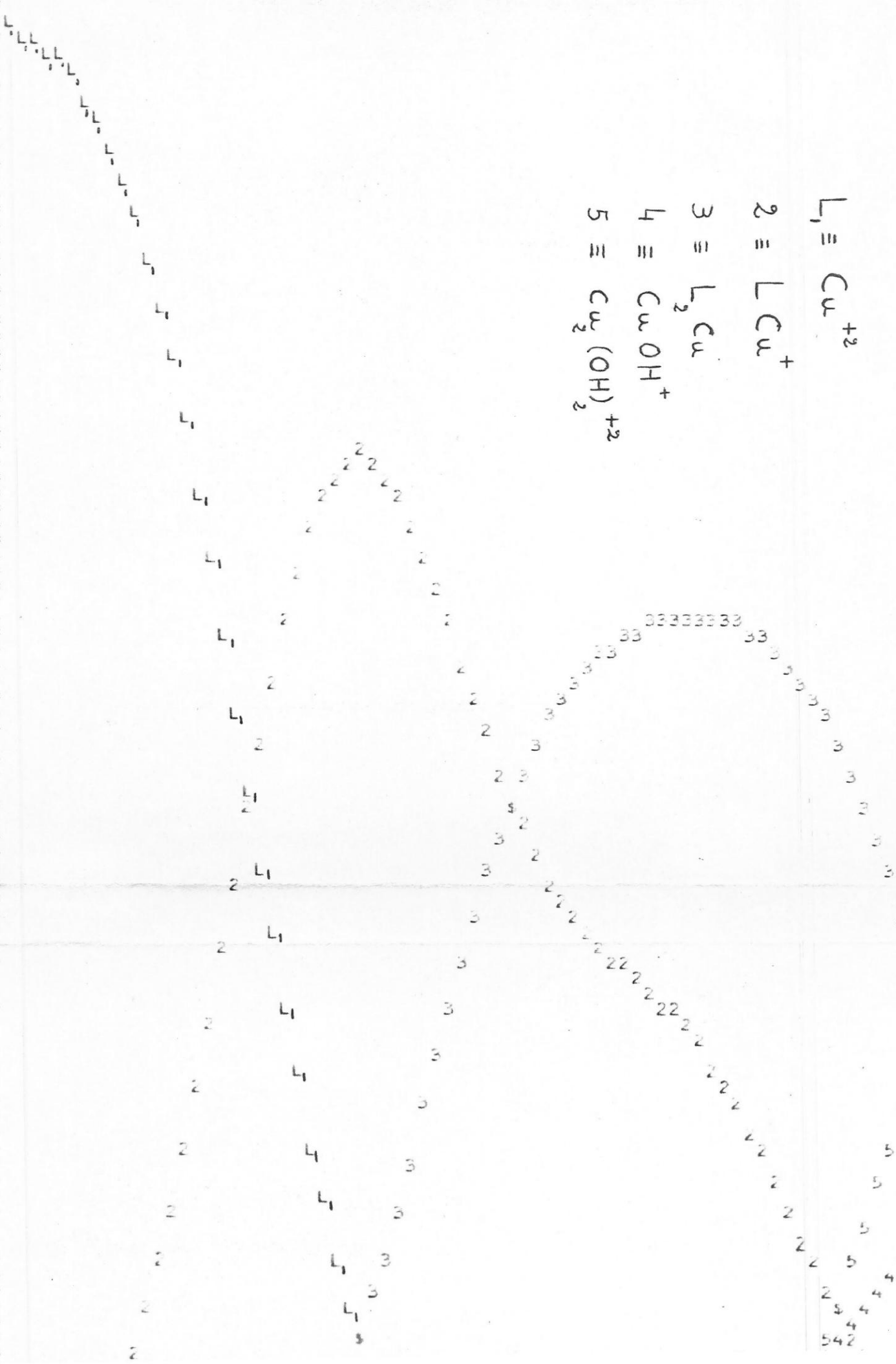


1 = DIMBOH
 2 = LCu⁺
 3 = L₂Cu

Distribución de las especies respecto al metal



98.00
97.00
96.00
95.00
94.00
93.00
92.00
91.00
90.00
89.00
88.00
87.00
86.00
85.00
84.00
83.00
82.00
81.00
80.00
79.00
78.00
77.00
76.00
75.00
74.00
73.00
72.00
71.00
70.00
69.00
68.00
67.00
66.00
65.00
64.00
63.00
62.00
61.00
60.00
59.00
58.00
57.00
56.00
55.00
54.00
53.00
52.00
51.00
50.00
49.00
48.00
47.00
46.00
45.00
44.00
43.00
42.00
41.00
40.00
39.00
38.00
37.00
36.00
35.00
34.00
33.00
32.00
31.00
30.00
29.00
28.00
27.00
26.00
25.00
24.00
23.00
22.00
21.00
20.00
19.00
18.00
17.00
16.00
15.00
14.00
13.00



$L_1 \equiv Cu^{+2}$
 $2 \equiv LCu^+$
 $3 \equiv L_2Cu$
 $4 \equiv CuOH^+$
 $5 \equiv Cu_2(OH)_2^{+2}$

E. Determinación de los parámetros termodinámicos de estabilidad.

El cambio de la energía libre de Gibbs es definido para un proceso realizado a temperatura constante por la ecuación.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (48)$$

que nos muestra a los cambios de energía libre como una consecuencia de cambios entálpicos (ΔH) y entrópicos (ΔS). Considerando además que

$$K = e^{-\frac{G}{RT}} \quad (49)$$

es sencillo deducir que

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (50)$$

Para un rango no muy amplio de temperatura, ΔH y ΔS son frecuentemente constantes. De ser así, un gráfico de $\ln K$ vs $1/T$ es una línea recta cuya ordenada al origen nos permite determinar ΔS y cuya pendiente nos da el valor de ΔH , ambos valores asociados al equilibrio cuya constante es K .

Las figuras 14, y 15 corresponden a nuestros datos experimentales; el ajuste de la mejor recta se hizo por cuadrados mínimos.

La Tabla XXX resume los valores obtenidos asociados a los equilibrios (43)(44)(45) de la página 26. Figuran en ella, los correspondientes coeficientes de regresión.

Figura 14

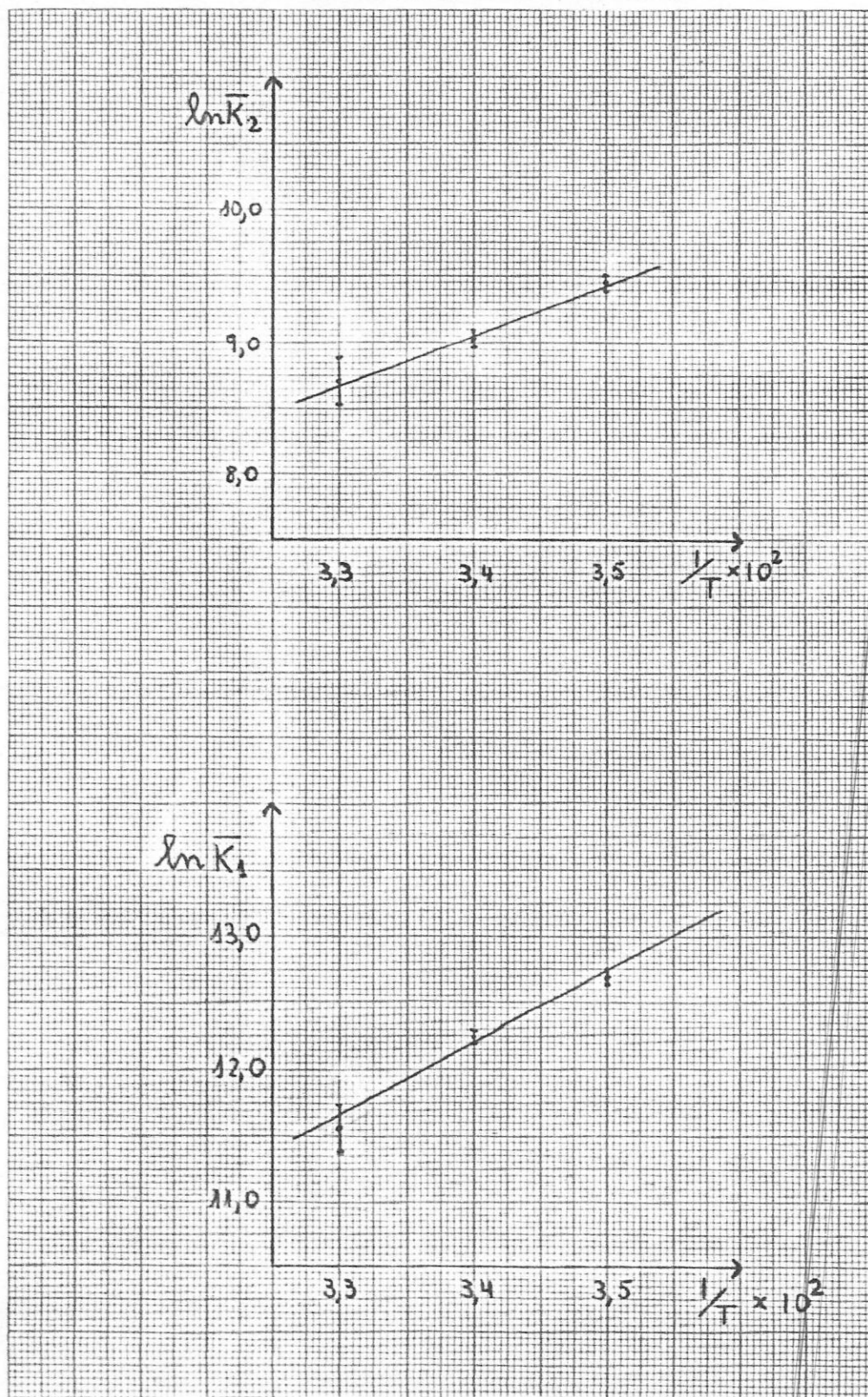
Gráfico $\ln \bar{K}_j$ vs $1/T$ correspondiente a DIMDOA.-Cu (II)

Figura 15

Gráficos $\ln \bar{K}_a$ vs $1/T$ correspondientes
a DITECA

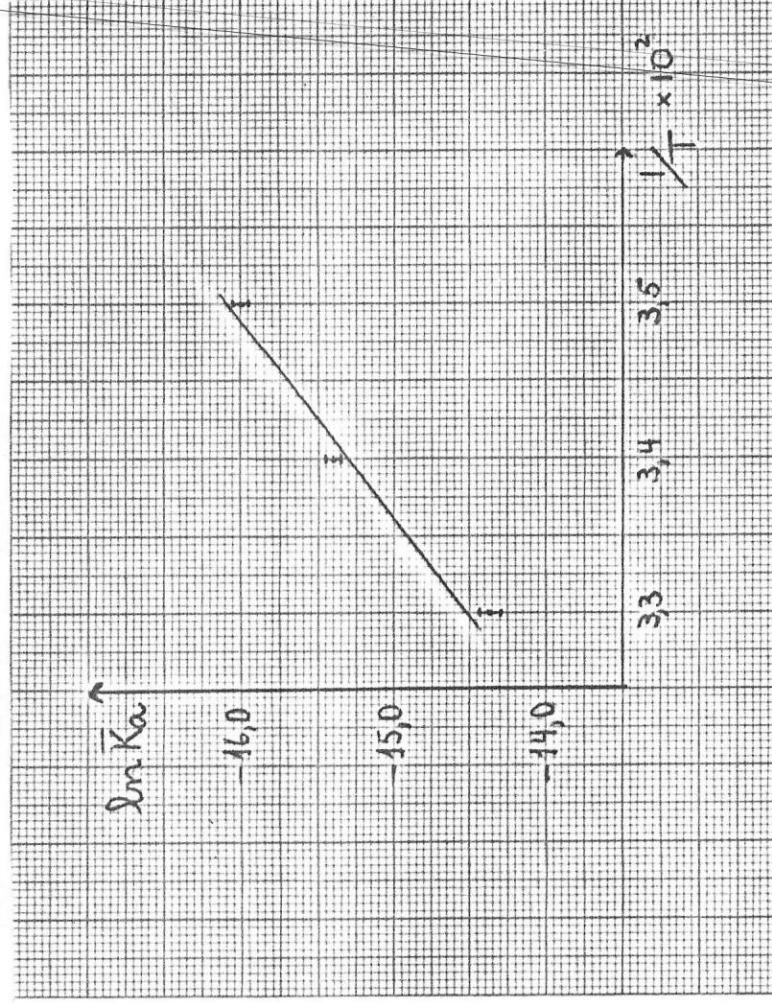


TABLA XXX

Parámetros Termodinámicos de estabilidad determinados.

	K_a	K_1'	K_2
ΔH (Kcal.)	13,2	- 11,1	- 7,4
ΔS (cal.)	14,4	- 13,5	- 7,2
*r	0,997	0,995	0,994

* r = coeficiente de correlación

F.- Análisis del Sólido

El sólido fue analizado en su contenido de metal y de ligante, previa disolución en agua acidificada con HClO_4 ; en dicha solución se determinó la concentración de DIMBOA por espectroscopía U.V., para lo cual se hizo uso de espectro de DIMBOA en función del pH de la solución, reportados por Woodward [44]. En la misma solución, la concentración de cobre fue determinada por absorción atómica, haciéndose uso de un Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 360.

El análisis de tres muestras de sólido obtenido en tres titulaciones diferentes a 10° , 20° , y 30°C indicó para la composición del sólido, una relación $\frac{[\text{Metal}]}{[\text{Ligante}]} = 1$. Dadas las pequeñas cantidades de sólido y la limitación impuesta por las cantidades disponibles de DIMBOA, no se pudo encarar en esta etapa la determinación de la composición absoluta del sólido.

El espectro I.R., sin embargo, nos confirma a través del corrimiento sustancial de la banda del grupo $\text{C} = \text{O}$, y de la desaparición de la estructura de las bandas asociadas a los OH (del grupo hidroxámico), los centros de coordinación. Se observan en todo el espectro bandas anchas y de baja intensidad, la que no aumenta aunque se aumente la concentración del sólido en la pastilla; estas últimas características podrían indicar la presencia de una especie polimérica, aunque para poder asegurarlo es necesario un mayor número de análisis. El espectro E.P.P. del sólido, muestra por su par-

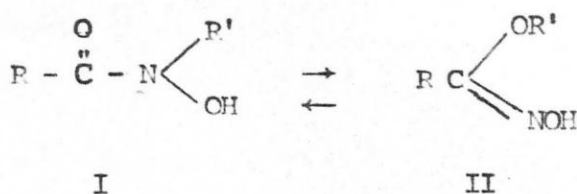
te la presencia de Cu^{+2} , lo que no descarta la posibilidad de la existencia de Cu(I) ; la experiencia tuvo en todo caso un carácter cualitativo solamente.

5.- ANALISIS Y DISCUSION DE LOS
RESULTADOS EXPERIMENTALES

1.- Equilibrios estructurales en el ligante libre.

Los ácidos hidroxámicos hallados como compuestos naturales, responden en su gran mayoría a la fórmula $R - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \overset{\text{OH}}{\text{N}} - R'$.

Con respecto a su estructura, se ha indicado la existencia de dos especies tautoméricas principales:



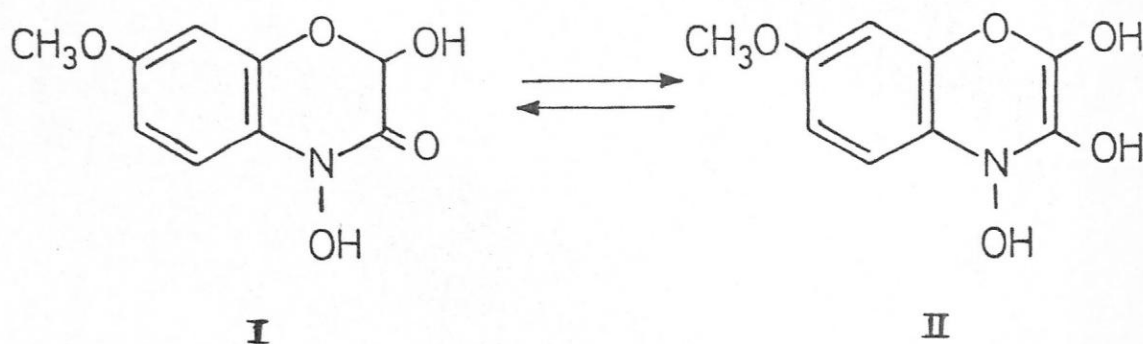
planteándose desde hace muchos años una extensa controversia en relación a su existencia y estabildades relativas [45], sin haberse llegado a una conclusión generalizada al respecto.

Se sabe que compuestos de fórmula general $RCONHOR'$ o $RC(OH)=NOR'$ no forman complejos con metales tales como Fe, Co, Ni y Cu, mientras que las especies I y II sí lo hacen, lo que llevó a concluir que, aparentemente, la presencia del grupo NOH es necesaria para la formación de especies complejas [45].

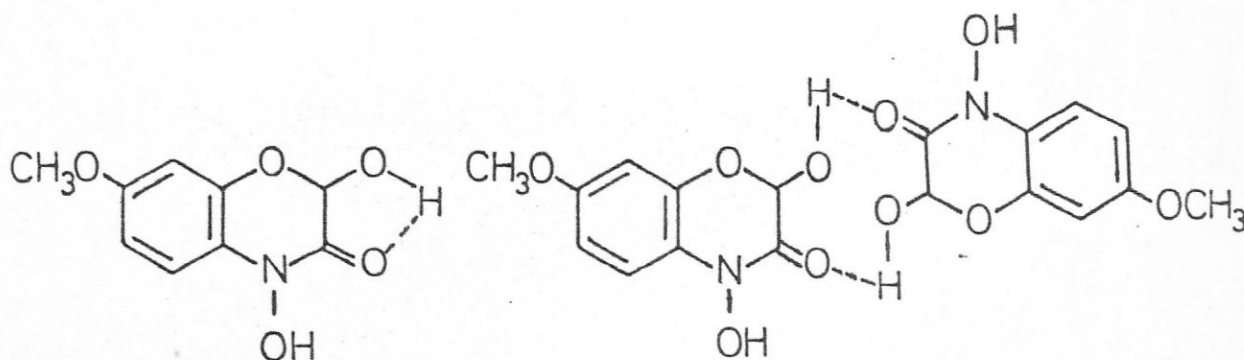
Respecto a las posibles estructuras I y II, Planinguer [46] concluye, mediante estudios espectroscopicos (U.V.) de algunos ácidos hidroxámicos, que los ácidos tipo benzohidroxámicos existen predominantemente en su

forma cetónica. Kabadi y colaboradores [47] informan además que la forma cetónica también es la predominante en el caso de ácidos salicilhidroxámicos.

Para el caso de DIMBOA, las estructuras I y II serían las siguientes:

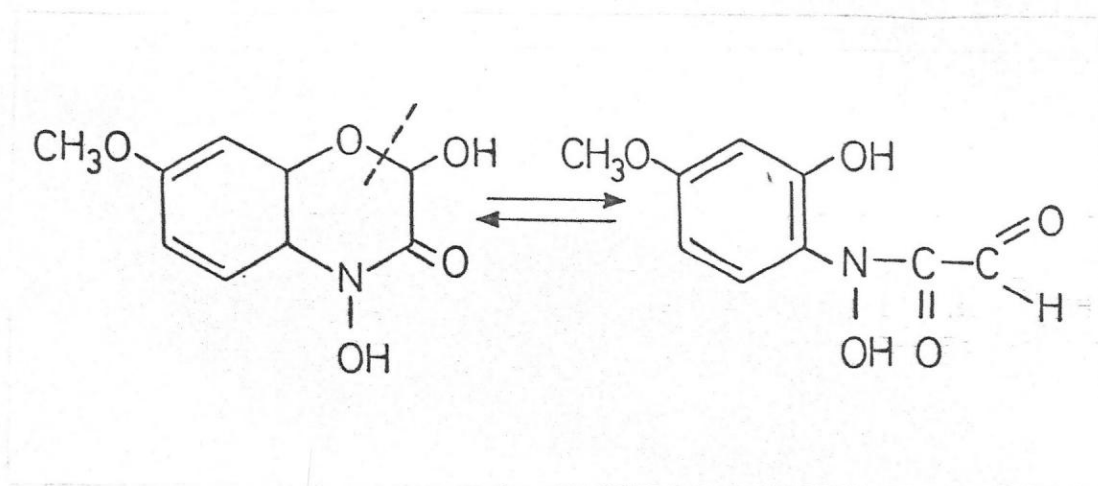


Además de este posible equilibrio, la estructura ceto (I) agrega la posibilidad de enlaces por puente de hidrógeno, ya sea intramolecular o intermolecular, produciéndose en este último caso asociaciones moleculares.



Dadas las bajas concentraciones de DIMFOA en nuestras experiencias, este último hecho se consideró de poca importancia. Al no existir información alguna al respecto para DIMFOA, y en base a los antecedentes dados y a las consideraciones que se harán más adelante con respecto a los valores de pK_a , en este trabajo se supuso que la estructura I era la más estable para nuestro ligante libre, considerándose además la posible estabilidad por unión Hidrógeno intramolecular. Aunque nuestros resultados en el análisis del sólido (I.P.) no confirman necesariamente esta su posición, indican que sería la más adecuada en relación a la formación de especies complejas.

Se debe mencionar que, dado que DIMFOA es un hemiacetal, deberá considerarse así mismo la posibilidad de un equilibrio para sus formas cerrada y abierta:



Esta apertura se ha señalado en textos de O. Orgánica como uno de los pasos del proceso de hidrólisis ácida o básica, es decir, la forma abierta seguiría descomponiéndose en nuevos productos. Para DIMFOA, esta apertura es propuesta por Corbett et al [48] como el primer paso de su hidrólisis alcalina, conclusión inferida de los produc-

tos de reacción de una serie de compuestos semejantes a DIMBOA.

El espectro I.R. del sólido obtenido en las titulaciones, presenta una banda que puede asociarse al grupo P - O - R', en la misma posición que en el ligante libre al estado sólido, en el cual podría decirse corresponde a la forma cerrada; esto estaría indicando su presencia en el sólido DIMBOA - Cu(II) a $pH \geq 6$, y nuevamente, que sería la forma más apta para la formación del complejo.

Se tomó el espectro* de DIMBOA en agua deuterada a $pH \sim 3,5 - 3,7$ (pH de la solución que contiene HCl O4, DIMBOA y Cu(II) cuando comienzan a titularse los protones liberados por DIMBOA), a fin de determinar la posible presencia del protón aldehídico. Sin embargo, la baja concentración de DIMBOA, debida a su poca solubilidad en agua, no permitió obtener información alguna.

Por lo tanto, sólo nos queda como elemento de juicio el espectro I.R. del sólido, así que la interrogante queda abierta en espera de estudios espectroscópicos acabados: ¿Cuál es la estructura de DIMBOA en solución?

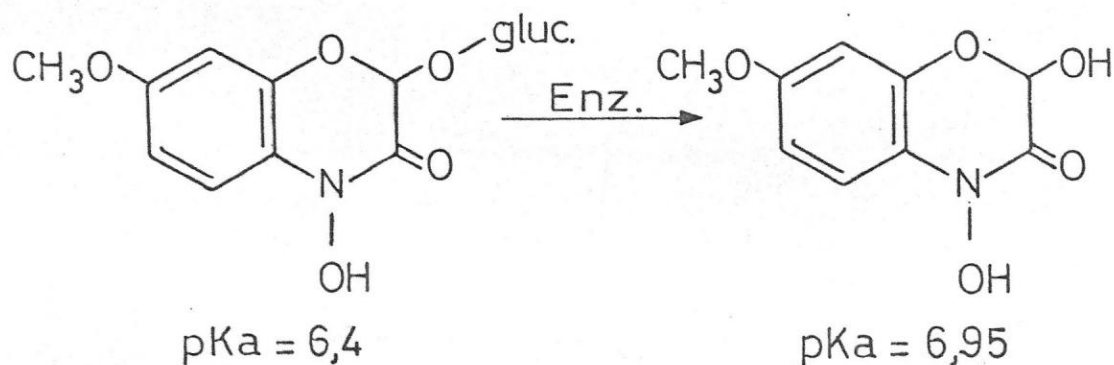
2.- Asignación de la constante de acidez de DIMBOA libre.

DIMBOA posee, considerando la estructura I, dos hidrógenos titulables. Jahargirdar y colaboradores [49] discuten la secuencia de disociación de los hidrógenos titulables del ácido salicilhidroxámico (SHA), particularmente interesante en relación a DIMBOA, ya que al igual que este presenta un segundo grupo OH, aunque con características funcionales

(*) R.M.N.

distintas.

Los valores experimentales de pK_a hallados para DIMFOA corresponden a un primer valor cercano a 7 y un segundo no menor de 10,5. Pasados en los valores de pK_a obtenidos por Tipton y Pull [32] para DIMFOA (6,95) y para el glucósido de DIMFOA (6,4) en iguales condiciones de temperatura y fuerza iónica, hemos asignado el primer valor de pK_a al grupo NOH y el segundo al grupo OH .



3.- Análisis de los valores de pK_a y pK .

Como ya se mencionó, los ácidos hidróxicos presentan un alto interés analítico, y en ese sentido figuran en bibliografía numerosos trabajos tendientes a determinar constantes de acidez y de estabilidad de especies complejas [1,2,3,56]. En los últimos años se han hecho determinaciones fundamentalmente en mezclas de solventes, con el objeto de determinar el rol del solvente en ambos procesos [50,51,52,53]. Sin embargo, gran parte de estos trabajos con mezclas de dioxano permiten extrapolar valores de pK_a y de pK a fracción molar de dioxano igual a cero (agua pura) si se considera que la relación lineal entre el valor del logaritmo de la

constante de formación del complejo y la fracción molar de dióxano.

Los valores de pK_a de los ácidos hidroxámicos varían desde 7,05 para el O-nitro benzohidroxámico [54] hasta 11,33 para el N- fenil - n - butirohidroxámico [55], en función de la presencia de estructuras no saturadas y de grupos sustituyentes. DIMBOA presenta una acidez comparable o mayor que ácidos hidroxámicos con grupos altamente electrofílicos como lo es el grupo nitro.

Tanto la formación de especies complejas DIMBOA - Cu(II) como la ausencia de hidrólisis del metal y de especies polinucleares, son indicadas por las siguientes observaciones:

1.- La separación de la curva de titulación metal - ligante de la curva de titulación del ligante, a valores de pH mucho más bajos que el pH de hidrólisis de Cu^{+2} .

2.- Aparición de coloración en la solución, y, posterior aparición de precipitado a pH más bajos que el pH de hidrólisis de Cu^{+2} .

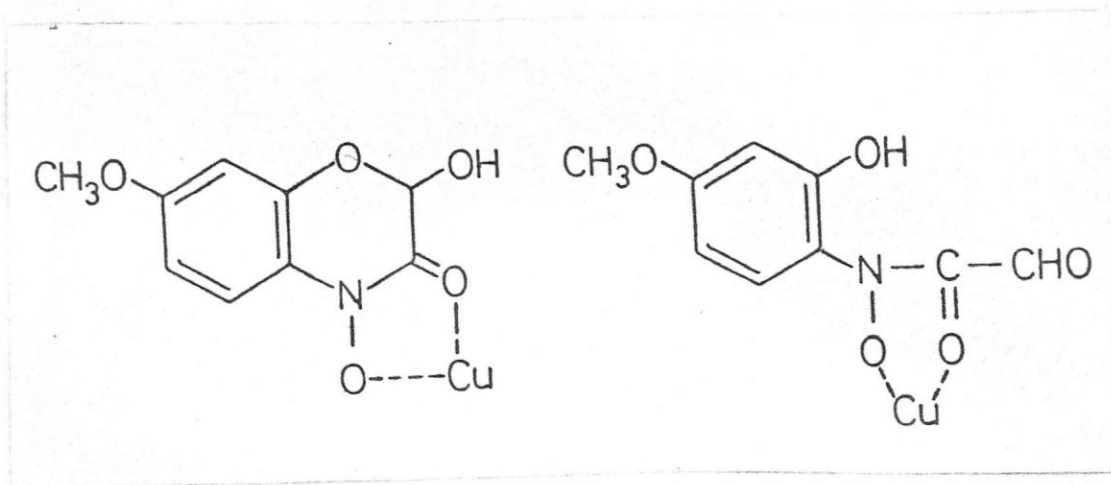
3.- La baja concentración de iones Cu presentes en la solución.

4.- Baja concentración de especies hidroxiladas de Cu^{+2} aún a valores de pH de hidrólisis de Cu^{+2} (ver curvas de distribución de especies)

La existencia de hidrólisis en el ligante en cantidades apreciables fue descartada en base a una serie de experiencias que se explican en el Apéndice III.

La formación de especies complejas involucraría una estructura ti-

po quelato, indicada en la figura siguiente



En relación a los valores de $\log K$ (Tabla XI), su comparación con valores existentes en bibliografía para sistema Cu(II)-ácidos hidroxámicos nos indican que los valores para DIMBOA, tanto de K_1 como de K_2 , son hasta $10^4 - 10^5$ veces menores que para otros ácidos hidroxámicos [56]. Este resultado podría estar de acuerdo con la mayor acidez de DIMBOA, sin embargo, esto no puede establecerse taxativamente, ya que no hay duda de que los factores que determinan la estabilidad de un complejo son varios. Este aspecto se volverá a mencionar en el análisis de los valores de los parámetros termodinámicos de estabilidad. Se puede señalar, en cambio, que debería esperarse para las constantes de estabilidad del glucósido de DIMBOA con Cu(II), valores menores que para DIMBOA-Cu, ya que ambos ligantes parecen cumplir para el caso de Fe^{+3} [32], la conocida relación lineal [57]: $\log K = a \text{p}K_a + b$

Esta relación es válida para un conjunto de ligantes estructuralmente semejantes (pero con diferente valor de $\text{p}K_a$), cuando se complejan con un mismo metal; $\log K$ tiene el sentido habitual y a y b son constantes que dependen del conjunto de los ligantes y del metal.

Resulta interesante en relación al especto bioinorgánico planteado en la introducción, comparar también los valores de $\log K$ para nuestro sistema con los valores respectivos de otros ligantes potenciales existentes en Gramíneas.

Para esta comparación se han seleccionado aquellas sustancias que, al igual que DIMBOA, coordinan a través de átomos de oxígeno: ácido cítrico ($Ci H_4$) y ácido málico (MII_2).

Para el ácido málico se informan los siguientes valores a $t=20^\circ C$ y $\mu = 0,1 M (Na ClO_4)$.

$$\log K_{a1} = 4,72 \pm 0,02$$

$$\log K_{a2} = 3,82 \pm 0,02$$

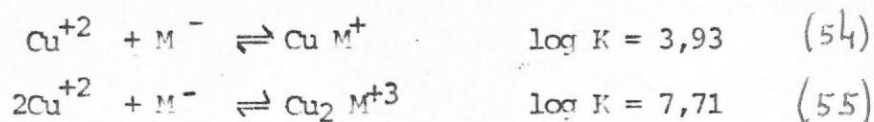
correspondientes al primero y segundo protón respectivamente [58], y las siguientes especies complejas con sus respectivos $\log K$ determinados también a $t = 20^\circ C$ y $\mu = 0,1 M (Na ClO_4)$ por titulación potenciométrica [59].



Por su parte Ramamorthy*[60] informa para el mismo sistema las siguientes especies determinadas espectrofotométricamente, a $t = 30^\circ C$ y

$\mu = 0,1 M (Na ClO_4)$

(*) y Santappo



Para el ácido cítrico se informan:

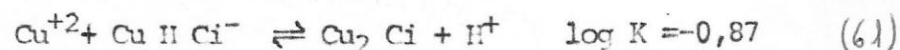
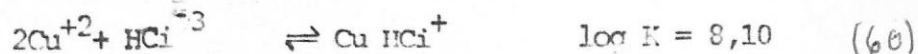
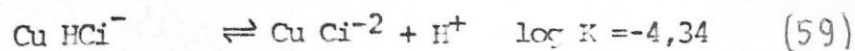
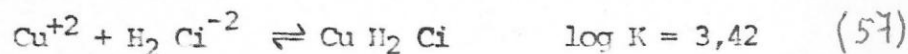
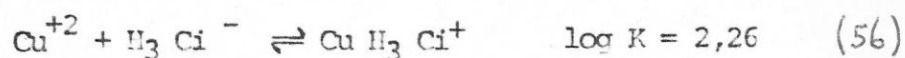
$$\log K_{a1} = -2,87 \pm 0,03$$

$$\log K_{a2} = -4,35 \pm 0,02$$

$$\log K_{a3} = -5,68 \pm 0,02$$

para el primero, segundo y tercer protón respectivamente. La disociación del cuarto protón es despreciable.

Para las especies complejas se informan los siguientes equilibrios y sus respectivos log K



Todas las constantes fueron determinadas por Campi* [61] a 20°C de temperatura, fuerza iónica 0,1 M (Na ClO₄) y en un rango de relación M/L entre 0,12 y 5, con una concentración cercana a 10⁻³ M para las constantes

(*) et al

de estabilidad de las especies complejas.

Si comparamos los valores de $\log K$, tanto de las especies del ácido málico como de las del ácido cítrico con los valores para especies de DIMBOA, debemos concluir que DIMBOA es, en principio, mejor ligante para Cu^{+2} que los ácidos mencionados arriba.

Respecto al ácido cítrico, un diagrama de distribución de especies realizado por Miguel Córdova Menares [62], con concentraciones de metal y de ligante $\sim 10^{-2}$ M y en relación 1:1, indica que a pH cinco (pH de interés biológico) la especie predominante es Cu^{+2} . En esas condiciones, la especie binuclear cuya constante es la más competitiva en relación a DIMBOA tiene una concentración menor o igual al 0,1% de la concentración de metal.

Con respecto al ácido málico, la comparación se hace un poco más difícil en lo que se refiere a las especies CuM y Cu_2M^{+2} , puesto que fueron determinadas por el método de Job, esto es a diferentes relaciones metal - ligante. Sin embargo, sus autores señalan que la especie Cu_2M^{+2} , cuya constante es, nuevamente, la más competitiva en relación a DIMBOA, se forma sólo en presencia de exceso de Cu^{+2} , condición poco probable en el maíz.

Ateniéndose al análisis hasta aquí realizado, éste parecería indicar que el rol de DIMBOA libre en relación a Cu en el maíz podría ser importante aún en presencia de los ácidos cítricos y málico como ligantes potenciales. Sin embargo, no podemos olvidar una variable importante que po
(*) [60]

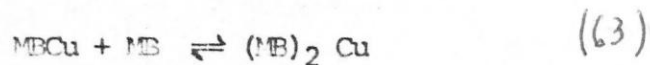
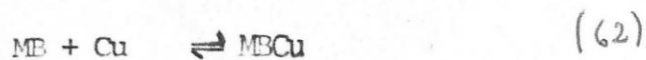
dría modificar esta conclusión, cual es la concentración relativa de los tres ligantes en las células de los diferentes tejidos en la planta, y la mayor o menor aptitud desde el punto de vista estructural para cumplir una dada función.

4.- Análisis de los valores de ΔH y ΔS

La observación de la Tabla XXX, nos muestra valores negativos tanto para los ΔH , como para los ΔS pertenecientes a \bar{K}_1 y \bar{K}_2 .

Una búsqueda bibliográfica al respecto, indicó que si bien son numerosos los trabajos en que se determinan valores de pKa y de constantes de formación de especies complejas, son en cambio escasos los trabajos en que se determinan parámetros termodinámicos de estabilidad, de ácidos hidroxámicos.

Uno de ellos [63] informa, para Cu - N - p - tolil - p - metilbenzo hidroxámico (MBH) en medio dioxano - agua, valores negativos de ΔH y positivos de ΔS . Si se analizan los valores de ΔH y ΔS para el sistema mencionado a diferentes porcentajes de dioxano, puede verse que la exotermicidad de las reacciones.



disminuye a medida que el medio se hace más polar y el factor entrópico menos favorable. En todos los casos es, sin embargo, el factor entrópico el*estabilizante de ambas especies a temperatura ambiente.

* más

Si comparamos los valores de ΔH y ΔS para ambas especies en nuestro sistema (Tabla XXX), la entrada del segundo ligante a la esfera de coordinación va acompañada de una exotermicidad menor en un 33% a la de la entrada del primero, y de una entropía un 46% más favorable que la de la formación de la especie $L Cu^+$.

Queda claro, sin embargo, que es el factor entálpico el estabilizante de ambas especies.

Nancollas [64] en un análisis de los aspectos termodinámicos de formación de complejos metálicos y de pares iónicos, establece que complejos formados principalmente a través de interacciones electrostáticas (carácter A) entre ácidos y bases duras, son entrópicamente estabilizados con cambios endotérmicos pequeños, siendo estos últimos consecuencia de que las fuerzas electrostáticas varían con la temperatura en concordancia con la variación de la constante dieléctrica macroscópica del agua.

Las interacciones con carácter B (blandas) están en cambio caracterizadas por cambios exotérmicos, siendo el término entrópico consecuentemente más negativo a medida que la interacción se hace más blanda (aumento de covalencia).

Para el caso particular del cobre, Nancollas señala al efecto Jhan Teller como un factor particular de estabilidad. El acortamiento de cuatro distancias M - L en el plano xy, y el alargamiento de dos en el eje z, puede afectar las funciones termodinámicas de dos formas diferentes:

1) El aumento de carácter covalente de las uniones más cortas en el plano xy podría traducirse en una mayor exotermicidad de la reacción; sin embargo, este efecto podría ser parcialmente compensado por la tensión que en las moléculas de ligante podría producir este acortamiento.

2) El contacto más cercano que acompaña al acortamiento de la distancia M-L en el plan xy, entre el ión metálico y los centros coordinantes cargados del ligante, podría llevar a una más positiva entropía de formación, consecuencia de la mayor liberación de moléculas de solvente.

A la luz de estos hechos, un valor entrópico desfavorable, considerando por ejemplo el ΔS que acompaña a la formación de la especie 1:1

$$\Delta S + S^\circ (M^{+x}) = \left[S_g (ML^{(x-y)}) - S_g (L^{-y}) \right] + \left[\Delta S_h (ML^{(x-y)}) - \Delta S_h (L^{-y}) \right]$$

I II

(donde subíndices g=gas, h=hidratación, y

$$S^\circ (M^{+x}) = S_g (M^{+x}) + S_h (M^{+x})$$

estaría indicando para el caso de DIMDOA-Cu(II) que la pérdida de grados de libertad del ligante al unirse al Cu(II) por más de un centro de coordinación (término I) tiene mayor importancia que las diferencias en entropías de hidratación (liberación de moléculas del solvente); para la formación de la especie 1:2 a partir de la especie 1:1, la ecuación correspondiente sería :

$$\Delta S = \left[S_g (ML_2) - (S_g (ML) + S_g (L)) \right] + \left[\Delta S_h (ML_2) - \Delta S_h (ML) + \Delta S_h (L) \right]$$

I II

y los resultados para esta etapa estarían indicando lo mismo.

Por otra parte, la exotermicidad de la reacción estaría indicando para ambos procesos, un carácter preponderantemente covalente de la unión Cu-L.

Con respecto a la variación relativa de los valores de ΔH y ΔS asociados a la formación de LCu^+ y L_2Cu , podríamos señalar en relación a ΔS , que el hecho de existir un valor más favorable para L_2Cu estaría indicando que la liberación de moléculas de solvente (término II de la ecuación) estaría jugando un papel más importante que en la ecuación .

En relación a la variación en ΔH , los resultados, si nos atenemos al análisis hecho anteriormente, estarían indicando que la contribución covalente (" ΔH_C ") al H de reacción sería la más importante en los dos procesos escalonados que estamos analizando.

En relación al carácter duro-blando de las especies involucradas en la unión, es sabido que Cu(II) está considerado en el límite de ambos caracteres. Con respecto a los ácidos hidroxámicos en general, en relación con su carácter donador, Chatterjee | 56 | señala la similitud de éstos con las fenil aminas sustituidas, las que según señala Jensen | 65 | también estarían en el límite. Si tenemos en cuenta nuestros resultados y al análisis de Mancollas, ambas especies, Cu(II) y DIMBOA en su estado aniónico, estarían manifestando un carácter más bien blando.

Rao *|66 |, teniendo en cuenta el modelo de Born | 67 |, da carácter cuantitativo a las ideas de Mancollas. En nuestro caso, sin embargo, la apli

(*) et al

cación de tal análisis cuantitativo, a cada etapa de formación y al proceso total nos lleva a resultados incongruentes con la teoría misma, lo que nos estaría indicando que en nuestro sistema estarían jugando un papel importante variables que no pueden precisarse y que no estarían contempladas en el análisis de Nancollas; éste parece ser cuantitativamente aplicable a sistemas en los cuales el factor estabilizante es el factor entrópico.

Si recordamos lo mencionado en la introducción con respecto al gasto energético que puede significarle a la planta la acumulación de DIMBOA, resulta altamente interesante el carácter exotérmico de los procesos involucrados en la formación de las especies complejas. Quizás sea también interesante mencionar que si el eventual rol de DIMBOA fuese transportar Cu^{+2} , al proceso de transporte debe seguir la liberación del Cu^{+2} , que para un balance energético total positivo, debería ser favorable (o poco desfavorable), energéticamente hablando. En el caso de Fe^{+3} , su liberación se lleva a cabo a través de la reducción del metal, dando como resultado un sistema más lábil, situación que podría no ser necesaria para el cobre.

5.- Comentarios acerca del sólido DIMBOA-Cu.

Acercas de la especie sólida obtenida, debe considerarse que nuestros resultados sólo indican una relación metal/ligante, sin que podamos establecer, en base a ella como único dato, la estructura de dicha especie. Si bien el espectro I.R. parecería indicar una especie polimérica, relativamente frecuente para el cobre, no podemos descartar la posibilidad de precipitación de una especie neutra L CuOH , que podría darnos la explicación de la baja de pH (discontinuidad en la curva de titulación) que se produce en el entorno

de pH 6. Esta baja de pH podría estar, en principio, también asociada a la formación de un polímero. Es por lo tanto necesario hacer un estudio más acabado de dicho sólido para poder determinar a que especie pertenece.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- H.L. Yale, Chem. Rev. 33,209 (1943)
- 2.- F. Mathis, Bull. Soc. Chim. France D9 - D22 (1953)
- 3.- L.J. Heid. G.F. Koster and A.M. Jhonson, J Amer. Chem.Soc. 24 , 6471 (1939)
- 4.- S.I. Gorlovskii, N.P. Khobiatova and N.F. Schukina, Isvetn Metal 39, 7121 (1966)
- 5.- A.D. Marlov and T.S. Podchainova, Obogashch Rud 11,17 (1966)
- 6.- M.C. Fuertenan, H.B. Peterson, Miller and Richard, Trans. S.M.E. 388 (Dic. 1965)
- 7.- H.Zahner, Prog. Chem. Org. Nat. Prod 22,279 (1964)
- 8.- O. Milses and J. Turkova, Chem. Listy 58, 65 (1964)
- 9.- C. Tipton, J.A.Klun, R. Husted and M. Pierson, Biochemistry 6,2866 (1967)
- 10.- O. Walhroos y A.I. Virtanen, Acta Chem. Scand. 13, 1906 (1959)
- 11.- A.I. Virtanen and P.K. Hietala, Acta Chem. Scand. 14, 499 (1960)
- 12.- J. Hofman, O. Hofmanova, Phytochemistry 10, 1441 (1971)
- 13.- O. Walhroos and A.I. Virtanen, J. Pharm. Sci. 53,844 (1964)
- 14.- M.A. Elnachy and P. Linko, Physiol. Plantarum 15,764 (1962)
- 15.- J.N. De Miller and A.J. Pappelis, Phytopathology 55, 1237 (1965)
- 16.- W. Roth and E. Knusli, Experientia 17,312 (1961)
- 17.- J.R. Hartman, A Kelman and C.D. Upper, Phytopathology 65,1082 (1975)
- 18.- M.D. Woodward, L Corcuera, J.P. Helgeson and C.Upper, Plant Physiol. 61, 796 (1978)
- 19.- J.A. Klun, J.F. Robinson, Econ. Entomol. 62, 214 (1969)
- 20.- L. Corcuera, Comunicación privada

- 21.- C.L. Tipton, R. Ilsted and F. Tsao, *J. Agron. Food Chem.* 19, 484 (1971)
- 22.- J.N. De Miller and A.J. Pappelis, *Phytopathology* 55, 1237 (1965)
- 23.- R.M. Couture, R.G. Routley and G.M. Dunn, *Physiol. Plant Path.* 1, 515 (1971)
- 24.- M.A. Flinagh and M. Shaw, *Nature* 210, 417 (1966)
- 25.- B.J. Long, G.M. Dunn and D.G. Routley, *Crop. Sci.* 15, 333 (1975)
- 26.- J. A. Klun, C.L. Tipton and T.A. Brindley, *J. Fscan. Entomol* 60, 1529 (1967)
- 27.- A.I. Virtanen and O. Wahlroos, *J. Pharm. Sci.* 52, 713 (1963)
- 28.- N.J. Whytney and C.G. Mortimore, *nature* 189, 596 (1961)
- 29.- L. Corcuera, M. Woodward, J.P. Helderon, A. Kelman and C Upper, *Plant Physi-l.* 61, 791 (1978)
- 30.- J.B. Neilands, *Science* 156, 1443 (1967)
- 31.- F.R. Page, *Biochem. J.* 100, 34 (1966)
- 32a).- C.L. Tipton and E. Bull, *Phytochemistry*, 9,1215 (1970) b) G. Anderegg et al *Helv. Chem. Acta* 46,1409 (1963) c) J.B. Neilands *Experientia Supp IX*, 22 (1964).
- 33.- J.C. Brown and L.C. Tiffin, *Plant Physiol.* 40, 395 (1965)
- 34.- W.C. Vosburgh and G. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 437 (1941)
- 35.- a) J. Bjerrum, *Metal Amine formation in aqueous solution*, P. Haase and son, Copenhagen 1941. b) Calvin and Wilson, *J Am Chem. Soc.* 67. 2003 (1945)
- 36.- H.M. Irving and H.S. Rossotti, *J. Chem. Soc.* 2904 (1954)
- 37.- H.E. Gahagan and R.O. Mumma, *Phytochemistry* 6,1441 (1967)
- 38.- D. Hadzi and D. Prevorsek, *Spectrochemical Acta* 10,38 (1957)
- 39.- V. Suk and M. Malat, *Chemist-Analyst* 45,30 (1956)
- 40.- A.I. Vogel, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.* p. 242, Longmans. Green, London (1961).

- 41.- a) H. Irving and H.S. Rossotti, J. Chem. Soc. 3397 (1953)
b) K.E. Jabalpurwala, K.A. Venkatachalam and M.B. Kabadi, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1011 (1964)
- 42.- D. Perrin and I. Sayce, Talanta Vol 14, 833 (1967)
- 43.- Stability Constants Supplement N°1, The Chemical Society Special Publications 25,26 (1971)
- 44.- M.D. Woodward, Ph. D. Tesis, University of Wisconsin - Madison 83 (1975)
- 45.- L.H. Yale, Chem. Rev. 33, 209 (1943)
- 46.- R.E. Plapinger, J. Org. Chem. 24, 802 (1959)
- 47.- K.E. Jabalpurwala, K.A. Venkatachalam and M.B. Kabadi, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1027 (1964)
- 48.- E. Smisman, M. Corbett, N. Jenney and O. Kristiansen, J. Org. Chem. 37, 1700 (1972)
- 49.- R. Deshpande and D.V. Jahargirdar, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 1385 (1977)
- 50.- Y.K. Agrawal and S.G. Tandon
- 51.- Y.K. Agrawal and S.G. Tandon, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 869 (1974)
- 52.- Y.K. Agrawal and H.L. Kapoor, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 479 (1977)
- 53.- Y.K. Agrawal and V.P. Khare, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1663 (1976)
- 54.- P.L. Dutta and S. Ghosh, J. Indian Chem. Soc. 44, 369 y 821 (1967)
- 55.- D.C. Dhura and S.G. Tandon, Indian J. Chem. 8, 466 (1970)
- 56.- R. Chatterjee, Coord. Chem. Reviews 26, 281 (1978)
- 57.- J. Bjerrum, Chem. Rev. 46, 381 (1950)
- 58.- E. Campi, Ann. Chim. (Italy) 53, 96 (1963)

- 59.- M.Cefola, R.C. Taylor, P.S. Gentile and V.C. Celiano, J. Phys. Chem. 66, 790 (1962)
- 60.- S. Ramamorthy and M. Santappo, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1855 (1968)
- 61.- E. Campi, O. Ostacoli, M. Meirine and O. Saini, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 553 (1964)
- 62.- M. Córdoba. Tesis Licenciatura en Química. Fac. de Ciencias U. de Chile. (1976)
- 63.- Y.K. Agrawal and V.P. Khare, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1663 (1976)
64. O. Nancollas, Coord. Chem. Rev. 5,379 (1970)
- 65.- W. Jensen, Chem. Rev. 78,1 (1978)
- 66.- B. Rao. and H.B. Nathur, J. Inorg. Nucl. Chem. 33,2919 (1971)
- 67.- M. Born, Z. Physik 1, 45 (1920)
- 68.- E. Epstein, "Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives" John Wiley and Sons Inc. (1971). 412 pág.
- 69.- Dr. L. Corcuera, Comunicación privada.

TABLA II

Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 10°C (Exp.1)

pH	$\bar{n}_A (\times 10)$	$\bar{n} (\times 10)$	pL	
4,90	9,95	4,84	5,54	
4,95	9,90	5,13	5,50	$K_a = 1,19 \times 10^{-7}$ constante de acidez
5,00	9,83	5,42	5,46	$\Gamma = 1,02$ pendiente
5,05	9,79	5,68	5,42	$r = 0,94$ coeficiente de correlación.
5,10	9,77	5,99	5,38	
5,15	9,74	6,22	5,34	
5,20	9,73	6,44	5,30	$K_1 = 3,00 \times 10^5$ } constantes de
5,25	9,72	6,67	5,26	$K_2 = 1,24 \times 10^4$ } complejamiento
5,30	9,69	6,89	5,22	$r = 0,94$ coeficiente de correlación.
5,35	9,66	7,12	5,18	
5,40	9,65	7,34	5,14	
5,45	9,62	7,53	5,10	
5,50	9,61	7,71	5,06	
5,55	9,60	7,94	5,02	
5,60	9,57	8,16	4,99	
5,65	9,55	8,38	4,95	
5,70	9,53	8,56	4,91	
5,75	9,51	8,73	4,87	
5,80	9,50	8,91	4,83	
5,85	9,46	9,10	4,79	
5,90	9,39	9,26	4,76	
5,95	9,30	9,47	4,72	
6,00	9,19	9,75	4,69	

TABLA III

Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 10°C (Exp.2)

pH	$\bar{n}_A (\times 10)$	$\bar{n} (\times 10)$	pL		
5,00	9,65	5,80	5,44		
5,05	9,61	6,06	5,40	$K_a = 1,10 \times 10^{-7}$	constante de acidez
5,10	9,56	6,31	5,36	$p^a = 1,15$	pendiente
5,15	9,52	6,58	5,32	$r = 0,99$	coeficiente de correlación
5,20	9,46	6,81	5,27		
5,25	9,43	7,14	5,24		
5,30	9,39	7,42	5,20	$K_1 = 3,25 \times 10^5$	} constantes de complejamiento.
5,40	9,29	7,96	5,12	$K_2 = 1,23 \times 10^4$	
5,45	9,25	8,28	5,08	$r = 0,99$	
5,50	9,20	8,55	5,05		
5,60	9,13	9,13	4,97		
5,70	9,03	9,62	4,90		
5,80	8,89	10,0	4,82		
5,90	8,73	10,4	4,75		
6,00	8,52	10,8	4,68		
6,10	8,30	11,2	4,61		
6,20	8,07				
6,30	7,82				
6,40	7,54				
6,45	7,36				
6,50	7,13				
6,60	6,69				
6,70	6,29				

TABLA IV

Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 10°C (Exp.3)

pH	$\bar{n}_A(x10)$	$\bar{n} (x10)$	pL		
4,75	9,75			$K_a = 1,19 \times 10^{-7}$ $p^a = 1,45$ $r = 0,99$	constante de acidez pendiente coeficiente de corre lación
4,80	9,64				
4,85	9,55				
4,90	9,46				
4,95	9,39				
5,00	9,32			$K_1 = 3,45 \times 10^5$ $K_2 = 1,38 \times 10^4$ $r = 0,99$	constantes de complejamiento coeficiente de corre lación
5,05	9,27	6,57	5,36		
5,10	9,23	6,86	5,32		
5,15	9,18	7,10	5,28		
5,20	9,13	7,33	5,23		
5,25	9,07	7,58	5,19		
5,30	9,02	7,85	5,15		
5,35	8,98	8,13	5,11		
5,40	8,94	8,43	5,08		
5,45	8,88	8,71	5,04		
5,50	8,85	8,98	5,00		
5,55	8,83	9,22	4,96		
5,60	8,72	9,48	4,92		
5,65	8,67	9,67	4,88		
5,70	8,60	9,85	4,84		
5,75	8,55	10,1	4,80		
5,80	8,49	10,3	4,77		
5,85	8,43	10,4	4,73		

TABLA V

Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 20°C (Exp.4)

pH	$\bar{n}_A (\times 10)$	$\bar{n} (\times 10)$	pL		
4,55	9,92	3,55	5,51	$K_a = 2,04 \times 10^{-7}$ $p^a = 1,05$ $r = 0,99$	constante de acidez pendiente coeficiente de corre lación
4,60	9,88	3,77	5,47		
4,65	9,86	4,01	5,42		
4,70	9,83	4,33	5,33	$K_1 = 2,02 \times 10^5$ $K_2 = 8,28 \times 10^3$ $r = 0,99$	constantes de complejamiento coeficiente de corre lación.
4,75	9,82	4,59	5,34		
4,80	9,81	4,88	5,30		
4,85	9,81	5,21	5,26		
4,90	9,80	5,55	5,22		
4,95	9,79	5,92	5,18		
5,00	9,76	6,37	5,14		
5,05	9,73	6,63	5,10		
5,10	9,70	6,93	5,06		
5,20	9,62	7,49	4,98		
5,30	9,54	8,09	4,91		
5,40	9,43	8,53	4,83		
5,50	9,33	9,06	4,75		
5,60	9,20	9,54	4,68		
5,70	9,05	10,0	4,60		
5,80	8,90	10,5	4,53		
5,90	8,70	11,0	4,46		
6,00	8,48	11,4	4,40		
6,10	8,24	11,8	4,34		
6,20	7,98	12,1	4,28		
6,30	7,68	12,6	4,22		

TABLA VI

Constantes obtenidos de las titulaciones realizadas a 20°C (Exp.5)

pH	\bar{n}_A (x10)	\bar{n} (x10)	pL		
5,00	9,94	6,14	5,14		
5,05	9,91	6,45	5,10	$K_a = 2,06 \times 10^{-7}$	constante de acidez
5,10	9,88	6,76	5,06	$p^a = 0,92$	pendiente
5,15	9,82	6,98	5,02	$r = 0,99$	coeficiente de corre_
5,20	9,76	7,24	4,98		laci3n
5,25	9,72	7,51	4,94		
5,30	9,68	7,75	4,90	$K_1 = 1,99 \times 10^5$	constante de
5,35	9,63	7,98	4,86	$K_2 = 7,83 \times 10^3$	
5,40	9,59	8,23	4,82	$r = 0,99$	coeficiente de corre_
5,45	9,53	8,52	4,79		laci3n
5,50	9,49	8,78	4,75		
5,55	9,44	9,07	4,71		
5,60	9,38	9,29	4,68		
5,65	9,34	9,53	4,64		
5,70	9,30	9,79	4,60		
5,75	9,25	10,1	4,57		
5,80	9,20	10,3	4,53		
5,85	9,13	10,6	4,50		
5,90	9,06	10,8	4,47		
5,95	8,96	11,1	4,44		
6,00	8,84	11,2	4,40		
6,05	8,72	11,4	4,37		
6,10	8,61	11,6	4,34		

TABLA VII

Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 20°C (Exp.6)

pH	$\bar{n}_A (\times 10)$	$\bar{n} (\times 10)$	pL		
4,60	9,95	4,31	5,51		
4,70	9,93	5,00	5,43	$K_a = 2,08 \times 10^{-7}$	constante de acidez
4,80	9,90	5,62	5,35	$p_a = 0,93$	pendiente
4,90	9,85	6,12	5,27	$r = 0,99$	coeficiente de corre_
5,00	9,83	6,67	5,19		laci3n
5,10	9,77	7,11	5,11	$K_1 = 2,10 \times 10^5$	} constantes de
5,20	9,73	7,64	5,03	$K_2 = 8,70 \times 10^3$	
5,30	9,67	8,11	4,95	$r^2 = 0,99$	coeficiente de corre_
5,40	9,62	8,60	4,87		laci3n
5,50	9,55	9,05	4,80		
5,55	9,51	9,28	4,76		
5,60	9,46	9,47	4,72		
5,65	9,40	9,69	4,68		
5,70	9,35	9,89	4,65		
5,75	9,28	10,1	4,61		
5,80	9,21	10,3	4,58		
5,85	9,15	10,6	4,55		
5,90	9,08	10,8	4,51		
5,95	8,96	11,0	4,48		
6,00	8,84	11,2	4,45		

TABLA VIII

Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 30°C (Exp.7)

pH	$\bar{n}_1 (\times 10)$	$\bar{n} (\times 10)$	pL		
4,60	9,83	3,84	5,21		
4,65	9,76	4,03	5,17	$K_a = 4,48 \times 10^{-7}$	constante de acidez
4,70	9,71	4,25	5,12	$p_a = 1,09$	pendiente
4,75	9,66	4,46	5,08	$r = 0,95$	coeficiente de corrección
4,80	9,59	4,67	5,04		
4,85	9,50	4,88	5,00		
4,90	9,43	5,15	4,96	$K_1 = 8,79 \times 10^4$	constante de complejamiento
4,95	9,38	5,45	4,92	$K_2 = 4,61 \times 10^3$	
5,00	9,33	5,73	4,88	$r = 0,99$	
5,05	9,27	6,02	4,84		
5,10	9,23	6,28	4,81		
5,15	9,17	6,55	4,77		
5,20	9,12	6,87	4,73		
5,25	9,09	7,17	4,70		
5,30	9,04	7,44	4,66		
5,35	9,01	7,71	4,63		
5,40	8,97	7,98	4,59		
5,45	8,91	8,22	4,56		
5,50	8,85	8,43	4,52		
5,55	8,80	8,64	4,49		
5,60	8,72	8,85	4,46		
5,65	8,64	9,10	4,42		
5,70	8,57	9,35	4,39		
5,75	8,49	9,56	4,36		

TABLA IX

Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 30°C (Exp.8)

pH	\bar{n}_A (x10)	\bar{n} (x10)	pL		
4,70	9,82	5,22	5,16		
4,75	9,79	5,50	5,12	$K_a = 4,18 \times 10^{-7}$	constante de acidez
4,80	9,76	5,73	5,08	$p = 0,97$	pendiente
4,85	9,73	5,98	5,04	$r = 0,99$	coeficiente de corre
4,90	9,71	6,24	5,00		lación
4,95	9,68	6,52	4,96		
5,00	9,67	6,77	4,92	$K_1 = 1,16 \times 10^5$	} constante de complejamiento
5,05	9,65	6,95	4,88	$K_2 = 6,57 \times 10^3$	
5,10	9,63	7,23	4,84	$r = 0,99$	
5,15	9,62	7,44	4,81		lación
5,20	9,58	7,69	4,77		
5,25	9,56	7,92	4,73		
5,30	9,52	8,18	4,69		
5,40	9,45	8,70	4,62		
5,45	9,41	8,97	4,59		
5,50	9,36	9,17	4,55		
5,55	9,29	9,38	4,52		
5,60	9,23	9,63	4,49		
5,65	9,17	9,89	4,45		
5,70	9,11	10,1	4,42		

TABLA X

Constantes obtenidas de las titulaciones realizadas a 30°C (Exp.9)

pH	$\bar{n}_A (\times 10)$	$\bar{n} (\times 10)$	pL		
4,60	9,71				
4,65	9,66			$K_a = 4,43 \times 10^{-7}$	constante de acidez
4,70	9,62			$p = 1,17$	pendiente
4,75	9,57			$r = 0,99$	coeficiente de corre_lación
4,80	9,52				
4,85	9,47				
5,05	9,29	7,91	4,77	$K_1 = 1,14 \times 10^5$	} constantes de complejamiento
5,10	9,22	8,14	4,73	$K_2 = 7,11 \times 10^3$	
5,15	9,17	8,40	4,69	$r = 0,99$	coeficiente de corre_lación
5,20	9,11	8,66	4,65		
5,30	9,00	9,28	4,58		
5,40	8,89	9,78	4,51		
5,50	8,76	10,3	4,43		
5,60	8,63	10,8	4,36		
5,65	8,58	11,0	4,33		
5,70	8,52	11,3	4,30		
5,75	8,46	11,5	4,27		
5,80	8,40	11,7	4,24		
5,85	8,32	11,9	4,20		
5,90	8,25	12,1	4,17		
5,95	8,18	12,3	4,15		
6,00	8,10	12,6	4,12		
6,05	8,01	12,8	4,10		

TABLA XII

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
 L^{2+} (\bar{n}_A) obtenidos a 10°C (Exp.1)

pH	\bar{n}_A exp (x10)	\bar{n}_A teo (x10)
4,90	9,95	9,91
4,95	9,90	9,90
5,00	9,83	9,88
5,05	9,79	9,87
5,10	9,77	9,86
5,15	9,74	9,84
5,20	9,73	9,82
5,25	9,72	9,80
5,30	9,69	9,77
5,35	9,66	9,75
5,40	9,65	9,72
5,45	9,62	9,68
5,50	9,61	9,65
5,55	9,60	9,60
5,60	9,57	9,56
5,65	9,55	9,51
5,70	9,53	9,45
5,75	9,51	9,39
5,80	9,50	9,32
5,85	9,46	9,24
5,90	9,39	9,16
5,95	9,30	9,06
6,00	9,19	8,96

$$\sigma = \pm 0,013$$

\bar{n}_{Aexp} : \bar{n}_A obtenido experimentalmente

\bar{n}_{Ateo} : \bar{n}_A calculado teóricamente

σ : dispersión entre \bar{n}_{Aexp} y \bar{n}_{Ateo} .

TABLA XIII

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de compojos
L-H. (\bar{n}_A) obtenido a 10°C (Exp.2)

pH	$\bar{n}_{Aexp} (x10)$	$\bar{n}_{Ateo} (x10)$
5,00	9,65	9,88
5,05	9,61	9,87
5,10	9,56	9,86
5,15	9,52	9,84
5,20	9,46	9,82
5,25	9,43	9,80
5,30	9,39	9,77
5,35	9,35	9,75
5,40	9,29	9,72
5,45	9,25	9,68
5,50	9,20	9,65
5,55	9,16	9,60
5,60	9,13	9,56
5,65	9,08	9,51
5,70	9,03	9,45
5,75	8,96	9,39
5,80	8,89	9,32
5,85	8,83	9,24
5,90	8,73	9,16
5,95	8,62	9,06
6,00	8,52	8,96
6,05	8,41	8,85
6,10	8,30	8,73

$$\Delta = \pm 0,040$$

$\bar{n}_{Aexp} = \bar{n}_A$ obtenido experimentalmente

$\bar{n}_{Ateo} = \bar{n}_A$ calculado teóricamente

Δ = dispersión entre \bar{n}_{Aexp} y \bar{n}_{Ateo}

TABLA XIV

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
L-H (\bar{n}_A) obtenido a 10°C (Exp.3)

pH	\bar{n}_{Aexp} (x10)	\bar{n}_{Ateo} (x10)
5,05	9,27	9,87
5,10	9,23	9,86
5,15	9,18	9,84
5,20	9,13	9,82
5,25	9,07	9,80
5,30	9,02	9,77
5,35	8,98	9,75
5,40	8,94	9,72
5,45	8,88	9,68
5,50	8,85	9,65
5,55	8,83	9,60
5,60	8,72	9,56
5,65	8,67	9,51
5,70	8,60	9,45
5,75	8,55	9,39
5,80	8,49	9,32
5,85	8,43	9,24
5,90	8,35	9,16
5,95	8,28	9,06
6,00	8,22	8,96
6,05	8,15	8,85
6,10	8,06	8,73

$$\Delta = \pm 0,076$$

\bar{n}_{Aexp} = \bar{n}_A obtenido experimentalmente

\bar{n}_{Ateo} = \bar{n}_A calculado teóricamente

Δ = dispersión entre \bar{n}_{Aexp} y \bar{n}_{Ateo}

TABLA XV

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
L-H (\bar{n}_A) obtenido a 20°C (Exp.4)

pH	\bar{n}_{Aexp} (x10)	\bar{n}_{Ateo} (x10)	
4,55	9,92	9,93	
4,60	9,88	9,92	
4,65	9,86	9,91	Δ = ±0,017
4,70	9,83	9,90	
4,75	9,82	9,88	
4,80	9,81	9,87	\bar{n}_{Aexp} : \bar{n}_A obtenido experimentalmente
4,85	9,81	9,86	\bar{n}_{Ateo} : \bar{n}_A calculados teóricamente.
4,90	9,80	9,84	Δ : dispersión entre \bar{n}_{Aexp} y \bar{n}_{Ateo}
4,95	9,79	9,82	
5,00	9,75	9,80	
5,05	9,73	9,77	
5,10	9,70	9,75	
5,20	9,62	9,68	
5,30	9,54	9,60	
5,40	9,43	9,51	
5,50	9,33	9,39	
5,60	9,20	9,24	
5,70	9,05	9,06	
5,80	8,90	8,85	
5,90	8,70	8,59	
6,00	8,48	8,29	
6,10	8,24	7,94	
6,20	7,98	7,54	
6.30	7,68	7,09	

TABLA XVI

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
L-H (\bar{n}_A) obtenido a 20°C (Exp. 5)

pH	\bar{n}_{Aexp} (x10)	\bar{n}_{Ateo} (x10)
5,00	9,94	9,80
5,05	9,91	9,77
5,10	9,88	9,75
5,15	9,82	9,72
5,20	9,76	9,68
5,25	9,72	9,65
5,30	9,68	9,60
5,35	9,63	9,56
5,40	9,59	9,51
5,45	9,53	9,45
5,50	9,49	9,39
5,55	9,44	9,32
5,60	9,38	9,24
5,65	9,34	9,16
5,70	9,30	9,06
5,75	9,25	8,96
5,80	9,20	8,85
5,85	9,13	8,73
5,90	9,06	8,59
5,95	8,96	8,45
6,00	8,84	8,29
6,05	8,72	8,12
6,10	8,61	7,94

$$\Delta = +0,031$$

\bar{n}_{Aexp} : \bar{n}_A obtenido experimentalmente

\bar{n}_{Ateo} : \bar{n}_A calculado teóricamente

Δ : dispersión entre \bar{n}_{Aexp} y \bar{n}_{Ateo}

TABLA XVII

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
L-H (\bar{n}_A) obtenido a 20°C (Exp.6)

pH	\bar{n}_{Aexp} (x10)	\bar{n}_{Ateo} (x10)
4,60	9,95	9,92
4,70	9,93	9,90
4,80	9,90	9,87
4,90	9,85	9,84
5,00	9,83	9,80
5,10	9,77	9,75
5,20	9,73	9,68
5,30	9,67	9,60
5,40	9,62	9,51
5,50	9,55	9,39
5,55	9,51	9,32
5,60	9,46	9,24
5,65	9,40	9,16
5,70	9,35	9,06
5,75	9,28	8,96
5,80	9,21	8,85
5,85	9,15	8,73
5,90	9,08	8,59
5,95	8,96	8,45
6,00	8,84	8,29

Δ = ±0,027

\bar{n}_{Aexp} : \bar{n}_A obtenido experimentalmente

\bar{n}_{Ateo} : \bar{n}_A calculado teóricamente

Δ : dispersión entre $\bar{n}_A exp$ y \bar{n}_{Ateo}

TABLA XVIII

Valores experimentales y teóricas del grado de formación de complejo
L-H (\bar{n}_A) obtenido a 30°C (Exp.7)

pH	\bar{n}_{Aexp} (x10)	\bar{n}_{Ateo} (x10)
4,60	9,83	9,83
4,65	9,76	9,81
4,70	9,71	9,79
4,75	9,66	9,76
4,80	9,59	9,73
4,85	9,50	9,70
4,90	9,43	9,66
4,95	9,38	9,63
5,00	9,33	9,58
5,05	9,27	9,53
5,10	9,23	9,48
5,15	9,17	9,42
5,20	9,12	9,35
5,25	9,09	9,28
5,30	9,04	9,20
5,35	9,01	9,11
5,40	8,97	9,01
5,45	8,91	8,90
5,50	8,85	8,79
5,55	8,80	8,66
5,60	8,72	8,52
5,65	8,64	8,37
5,70	8,57	8,21
5,75	8,49	8,03

Δ = ±0,021

\bar{n}_{Aexp} : \bar{n}_A obtenido experimentalmente

\bar{n}_{Ateo} : \bar{n}_A calculado teóricamente

Δ : dispersión entre \bar{n}_{Aexp} y \bar{n}_{Ateo}

TABLA XIX

Valores experimentales y teóricas del grado de formación de complejo
L-H (\bar{n}_A) obtenido a 30°C (Exp.8.)

pH	\bar{n}_{Aexp} (x10)	\bar{n}_{Ateo} (x10)
4,70	9,82	9,79
4,75	9,79	9,76
4,80	9,76	9,73
4,85	9,73	9,70
4,90	9,71	9,66
4,95	9,68	9,63
5,00	9,67	9,58
5,05	9,65	9,53
5,10	9,63	9,48
5,15	9,62	9,42
5,20	9,58	9,35
5,25	9,56	9,28
5,30	9,52	9,20
5,40	9,45	9,01
5,45	9,41	8,90
5,50	9,36	8,79
5,55	9,29	8,66
5,60	9,23	8,52
5,65	9,17	8,37
5,70	9,11	8,21

∠ = ±0,042

\bar{n}_{Aexp} : \bar{n}_A obtenido experimentalmente

\bar{n}_{Ateo} : \bar{n}_A calculado teóricamente

∠ : dispersión entre \bar{n}_{Aexp} y \bar{n}_{Ateo}

TABLA XX

Valores experimentales y teóricas del grado de formación de complejo
L-H (\bar{n}_A) obtenido a 30°C (Exp.9)

pH	$\bar{n}_{Aexp} (x10)$	$\bar{n}_{Ateo} (x10)$
5,05	9,29	9,53
5,10	9,22	9,48
5,15	9,17	9,42
5,20	9,11	9,35
5,25	9,06	9,28
5,30	9,00	9,20
5,35	8,94	9,11
5,40	8,89	9,01
5,45	8,83	8,90
5,50	8,76	8,79
5,55	8,70	8,66
5,60	8,63	8,52
5,65	8,58	8,37
5,70	8,52	8,21
5,75	8,46	8,03
5,80	8,40	7,84
5,85	8,32	7,64
5,90	8,25	7,43
5,95	8,18	7,20
6,00	8,10	6,96
6,05	8,01	6,71
6,10	7,88	6,45

$$\Delta = \pm 0,061$$

\bar{n}_{Aexp} : \bar{n}_A obtenido experimentalmente

\bar{n}_{Ateo} : \bar{n}_A calculado teóricamente

Δ : dispersión entre \bar{n}_{Aexp} y \bar{n}_A teo

TABLA XXI

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L₂M (\bar{n}) obtenido a 10°C (Exp.1)

pL	$\bar{n}_{exp}(x10)$	$\bar{n}_{teo}(x10)$	
5,54	4,84	5,04	
5,50	5,13	5,31	
5,46	5,42	5,57	∇ = ±0,049
5,42	5,68	5,84	
5,38	5,99	6,11	
5,34	6,22	6,38	\bar{n}_{exp} : \bar{n} obteniendo experimentalmente
5,30	6,44	6,64	\bar{n}_{teo} : \bar{n} calculado teóricamente
5,26	6,67	6,91	∇ : dispersión entre \bar{n}_{exp} y \bar{n}_{teo}
5,22	6,89	7,17	
5,18	7,12	7,43	
4,14	7,34	7,69	
5,10	7,53	7,94	
5,06	7,71	8,19	
5,02	7,94	8,44	
4,99	8,16	8,68	
4,95	8,38	8,92	
4,91	8,56	9,16	
4,87	8,73	9,39	
4,83	8,91	9,62	
4,79	9,10	9,85	
4,76	9,26	10,1	
4,72	9,47	10,3	
4,69	9,75	10,5	

TABLA XXII

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo IM y L₂M (\bar{n}) obtenidos a 10°C (Exp.2)

pL	$\bar{n}_{exp}(x10)$	$\bar{n}_{teo}(x10)$	
5,44	5,80	5,77	
5,40	6,06	6,05	
5,36	6,31	6,32	∇ = ±0,008
5,32	6,58	6,60	
5,27	6,81	6,87	
5,24	7,14	7,14	\bar{n}_{exp} : \bar{n} obtenido experimentalmente
5,20	7,42	7,41	
5,16	7,72	7,67	\bar{n}_{teo} : \bar{n} calculado teóricamente
5,12	7,96	7,94	
5,08	8,28	8,20	∇ : dispersión entre \bar{n}_{exp} y \bar{n}_{teo}
5,05	8,55	8,45	
5,01	8,84	8,71	
4,97	9,13	8,96	
4,94	9,37	9,21	
4,90	9,62	9,45	
4,86	9,82	9,69	
4,82	10,0	9,93	
4,79	10,3	10,2	
4,75	10,4	10,4	
4,71	10,6	10,6	
4,68	10,8	10,8	
4,64	11,0	11,1	
4,61	11,2	11,3	

TABLA XXIII

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
 LM y $L_2M(\bar{n})$ obtenidos a $10^\circ C$ (Exp.3)

pL	$\bar{n}_{exp}(x10)$	$\bar{n}_{teo}(x10)$	
5,36	6,57	6,36	
5,32	6,86	6,64	
5,28	7,10	6,91	$\Delta = \pm 0,01$
5,23	7,33	7,19	
5,19	7,58	7,46	
5,15	7,85	7,73	\bar{n}_{exp} : \bar{n} obtenido experimentalmente
5,11	8,13	8,00	\bar{n}_{teo} : \bar{n} calculado teóricamente
5,08	8,43	8,26	
5,04	8,71	8,53	
5,00	8,98	8,79	Δ : dispersión entre \bar{n}_{exp} y \bar{n}_{teo}
4,96	9,22	9,04	
4,92	9,48	9,29	
4,88	9,67	9,54	
4,84	9,85	9,79	
4,80	10,1	10,0	
4,77	10,3	10,3	
4,73	10,4	10,5	
4,69	10,7	10,7	
4,65	10,8	11,0	
4,62	11,1	11,2	
4,58	11,3	11,4	
4,55	11,5	11,7	

TABLA XXIV

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
 L^+ y L_2^{++} (\bar{n}) obtenidos a 20°C (Exp.4)

pL	$\bar{n}_{exp}(x10)$	$\bar{n}_{teo}(x10)$	
5,51	3,55	3,97	
5,47	3,77	4,22	
5,42	4,01	4,49	∇ = ±0,02
5,38	4,33	4,75	
5,34	4,59	5,03	
5,30	4,88	5,30	\bar{n}_{exp} : \bar{n} obtenido experimentalmente
5,26	5,21	5,58	
5,22	5,55	5,86	\bar{n}_{teo} : \bar{n} calculado teóricamente
5,18	5,92	6,13	
5,14	6,37	6,41	∇ : dispersión entre \bar{n}_{exp} y \bar{n}_{teo}
5,10	6,63	6,69	
5,06	6,93	6,97	
4,98	7,49	7,51	
4,91	8,09	8,05	
4,83	8,53	8,57	
4,75	9,06	9,08	
4,68	9,54	9,58	
4,60	10,0	10,1	
4,53	10,5	10,5	
4,46	11,0	11,0	
4,40	11,4	11,4	
4,34	11,8	11,8	
4,28	12,1	12,2	
4,22	12,6	12,6	

TABLA XXV

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo LM y L₂M (\bar{n}) obtenidos a 20°C (Exp.5)

pL	$\bar{n}_{exp}(x10)$	$\bar{n}_{teo}(x10)$	
5,14	6,14	6,38	
5,10	6,45	6,66	
5,06	6,76	6,93	$\Delta = \pm 0,02$
5,02	6,98	7,20	
4,98	7,24	7,47	
4,94	7,51	7,74	\bar{n}_{exp} : \bar{n} obtenido experimentalmente
4,90	7,75	8,01	
4,86	7,98	8,27	\bar{n}_{teo} : \bar{n} calculado teóricamente
4,82	8,23	8,53	
4,79	8,52	8,78	Δ : dispersión entre \bar{n}_{exp} y \bar{n}_{teo}
4,75	8,78	9,04	
4,71	9,07	9,28	
4,68	9,29	9,53	
4,64	9,53	9,77	
4,60	9,79	10,0	
4,57	10,1	10,2	
4,53	10,3	10,5	
4,50	10,6	10,7	
4,47	10,8	10,9	
4,44	11,1	11,1	
4,40	11,2	11,4	
4,37	11,4	11,6	
4,34	11,6	11,8	

TABLA XXVI

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
 L_1M y L_2M (\bar{n}) obtenidos a 20°C (Exp.6)

pL	$\bar{n}_{exp}(x10)$	$\bar{n}_{teo}(x10)$	
5,51	4,31	4,06	
5,43	5,00	4,58	
5,35	5,62	5,12	Δ = ±0,03
5,27	6,12	5,66	
5,19	6,67	6,21	
5,11	7,11	6,76	\bar{n}_{exp} : \bar{n} obtenido experimentalmente
5,03	7,64	7,30	\bar{n}_{teo} : \bar{n} calculado teóricamente
4,95	8,11	7,82	
4,87	8,60	8,34	
4,80	9,05	8,84	√ : dispersión entre \bar{n}_{exp} y \bar{n}_{teo}
4,76	9,28	9,09	
4,72	9,47	9,33	
4,68	9,69	9,57	
4,65	9,89	9,80	
4,61	10,1	10,0	
4,58	10,3	10,3	
4,55	10,6	10,5	
4,51	10,8	10,7	
4,48	11,0	10,9	
4,45	11,2	11,1	

TABLA XXVII

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
 LM y $L_2M-(\bar{n})$ obtenidos a $30^\circ C$ (Exp.7)

pL	$\bar{n}_{exp}(x10)$	$\bar{n}_{teo}(x10)$	
5,21	3,84	4,13	
5,17	4,03	4,39	
5,12	4,25	4,66	$\sphericalangle = \pm 0.05$
5,08	4,46	4,93	
5,04	4,67	5,20	
5,00	4,88	5,47	\bar{n}_{exp} : \bar{n} obtenido experimentalmente
4,96	5,15	5,75	\bar{n}_{teo} : \bar{n} calculado teóricamente
4,92	5,45	6,03	\sphericalangle : dispersión entre \bar{n}_{exp} y \bar{n}_{teo}
4,88	5,73	6,30	
4,84	6,02	6,58	
4,81	6,28	6,85	
4,77	6,55	7,13	
4,73	6,87	7,40	
4,70	7,17	7,67	
4,66	7,44	7,93	
4,63	7,71	8,19	
4,59	7,98	8,45	
4,56	8,22	8,70	
4,52	8,43	8,95	
4,49	8,64	9,19	
4,46	8,85	9,43	
4,42	9,10	9,66	
4,39	9,35	9,89	
4,36	9,56	10,1	

TABLA XXVIII

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
 LM y L₂M (\bar{n}) obtenidos a 30°C (Exp. 8)

pL	\bar{n}_{exp} (x10)	\bar{n}_{teo} (x10)	
5,16	5,22	4,60	
5,12	5,50	4,87	
5,08	5,73	5,14	∇ = ±0,04
5,04	5,98	5,42	
5,00	6,24	5,70	
4,96	6,52	5,98	\bar{n}_{exp} : \bar{n} obtenido experimentalmente
4,92	6,77	6,26	\bar{n}_{teo} : calculado teóricamente
4,88	6,95	6,54	
4,84	7,23	6,82	∇ : dispersión entre \bar{n}_{exp} y \bar{n}_{teo}
4,81	7,44	7,10	
4,77	7,69	7,38	
4,73	7,92	7,78	
4,69	8,18	7,92	
4,62	8,70	8,45	
4,59	8,97	8,71	
4,55	9,17	8,96	
4,52	9,38	9,21	
4,49	9,63	9,46	
4,45	9,89	9,69	
4,42	10,1	9,93	

TABLA XXIX

Valores experimentales y teóricos del grado de formación de complejo
 L_1M y L_2M (\bar{n}) Obtenidos a 30°C (Exp.9)

pL	$\bar{n}_{exp}(x10)$	$\bar{n}_{teo}(x10)$	
4,66	7,91	7,37	
4,62	8,14	7,66	
4,58	8,40	7,75	∇ = ±0,04
4,55	8,66	8,23	
4,51	8,99	8,52	
4,47	9,28	8,80	\bar{n}_{exp} : \bar{n} obtenido experimentalmente
4,44	9,52	9,80	\bar{n}_{teo} : \bar{n} calculado teóricamente
4,40	9,78	9,35	
4,37	10,0	9,62	
4,33	10,3	9,88	∇ : dispersión entre \bar{n}_{exp} y \bar{n}_{teo}
4,30	10,5	10,1	
4,27	10,8	10,4	
4,24	11,0	10,6	
4,21	11,3	10,9	
4,18	11,5	11,1	
4,15	11,7	11,4	
4,12	11,9	11,6	
4,09	12,1	11,8	
4,07	12,3	12,0	
4,04	12,6	12,2	
4,02	12,8	12,4	

APENDICE I

TRATAMIENTO GENERAL DE IRVING Y ROSSOTTI

3.1. Tratamiento Matemático. Según Irving y Rossotti*, si tenemos un ácido débil que puede actuar como ligante (L) con respecto a un metal (M) podemos definir sus ctes. de formación como:

$$K_j = \frac{[L H_j]}{[L H_{j-1}] [H]} \quad (1) \quad \text{donde } j = 1, 2, \dots$$

donde $[H] = [H^+]$

y β_j , la cte. de formación total como:

$$\beta_j = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_j \quad (2)$$

Las ctes. de formación de complejo son definidas como:

$$K_n = \frac{[M L_n]}{[M L_{n-1}] [L]} \quad (3) \quad \text{donde } n = 1, 2, \dots$$

con β_n , la cte. de complejamiento total:

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n \quad (4)$$

Podemos además definir:

Grado de formación de complejos M-L:

$$\bar{n} = \frac{(\text{conc. total de L unido a M})}{(\text{conc. total de M})}$$

Siendo T_L , T_M y T_H conc. totales de L, M, y H:

(*) | 36 |

$$\bar{n} = \frac{(T_L - \text{conc. L no unido a M})}{T_M}$$

El grado de formación de complejos L - H sería:

$$\bar{n}_A = \frac{(\text{conc. total de H unidos a L})}{(\text{conc. total de L no unido a M})}$$

$$= \frac{(T_H - [H])}{(T_L - \bar{n} T_M)} \quad (5)$$

Reemplazando en \bar{n} la conc. de L no unido a M de (5):

$$\bar{n} = \frac{T_L - \left(\frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} \right)}{T_M} \quad (6)$$

$$\therefore \frac{T_H - [H]}{\bar{n}_A} = T_L - \bar{n} T_M \quad (7)$$

Pero:

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^J j [L H_j]}{\sum_{j=0}^J [L H_j]} \quad (8)$$

de acuerdo a la definición.

$$\therefore \bar{n}_A = \frac{[L H] + 2 [L H_2] + \dots + J [L H_J]}{[L] + [L H] + [L H_2] + \dots + [L H_J]} \quad (9)$$

Por la definición:

$$\beta_1 = \frac{[LH]}{[L][H]}, \quad \beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[LH]}{[L][H]} \cdot \frac{[LH_2]}{[LH][H]} = \frac{[LH_2]}{[L][H]^2}, \quad \dots$$

Reemplazando en la ecuación (9):

$$\bar{n}_A = \frac{L \{ \beta_1 [H] + 2 \beta_2 [H]^2 + \dots + J \beta_J [H]^J \}}{L \{ 1 + \beta_1 [H] + \dots + \beta_J [H]^J \}} \quad (9')$$

$$\therefore \bar{n}_A = \frac{\sum_{j=1}^J \{ j \beta_j [H]^j \}}{\sum_{j=0}^J \{ \beta_j [H]^j \}} \quad (10)$$

con $\beta_0 = 1$.

De las ecuaciones (5) y (9') vemos que para la conc. de L no unida a M:

$$T_L - \bar{n} T_M = [L] \sum_{j=0}^J \beta_j [H]^j$$

$$\therefore pL = \log \left\{ \frac{\sum_{j=0}^J \beta_j [H]^j}{T_L - \bar{n} T_M} \right\} \quad (11)$$

Consideremos una conc. de ácido E, al que se agrega un ligante con protones disociables de la forma H_nL y conc. T_L . La conc. total de protones disociables será $E + T_L$; al añadir una base, NaOH por ejemplo, con una conc. de sodio igual a N_a , tenemos:

$$T_H = E + y T_L - N_a + [\text{OH}] \quad (12)$$

con $[\text{OH}] =$ proveniente del agua

Para calcular \bar{n}_A , \bar{n} y pL se necesita un conocimiento preciso de la $[\text{H}]$, pero:

i) Si se toman los datos de una sola curva de valoración de ácido y L, en las soluciones más ácidas, donde N_a y $[\text{OH}]$ son despreciables y $E \gg T_L$, tenemos que $[\text{H}] \sim E$. El valor calculado de $T_H - [\text{H}]$ será entonces muy sensible a pequeños errores en H. Por tanto, se propone:

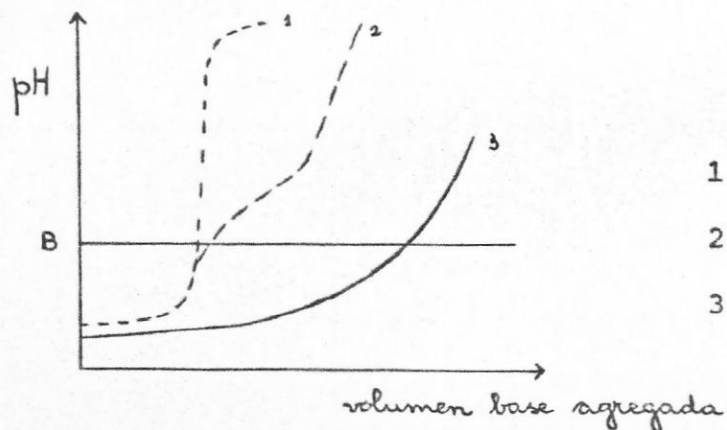
$$[\text{H}]' = E' + [\text{OH}]' - N_a' \quad (12')$$

para una titulación del ácido mineral solo, y

$$[\text{H}]'' = E'' + [\text{OH}]'' - N_a'' + y T_L'' - \bar{n}_A'' T_L'' \quad (12'')$$

para una titulación del ácido más L.

Si observamos el gráfico en la figura 2 vemos:



1 = ác. solo

2 = ác. + L

3 = ác. + L + M

Fig. 16

cuando el pH es igual para las soluciones 1 y 2 (B),

$$\{H\}' = \{H\}'' \quad \text{y} \quad \{OH\}' = \{OH\}''$$

y si ambas soluciones tienen la misma fuerza iónica:

$$[H]' = [H]'' \quad \text{y} \quad [OH]' = [OH]'' ,$$

donde { } indica actividad y [] concentración.

$$\bar{n}_A'' = \frac{\{E'' - E'\} + \{N_a' - N_a''\} + \gamma T_L''}{T_L''} \quad (13)$$

según las ecuaciones (12') y (12'').

Supongamos que lleváramos a cabo las titulaciones de manera que tanto los volúmenes iniciales V^0 , como las concentraciones de ác. mineral E^0 y las concentraciones de L iniciales T_L^0 , fueran iguales en todas ellas, y que agregáramos volúmenes v' y v'' de álcali de concentración N , para alcanzar los puntos N_a' y N_a'' . Tendríamos:

$$E'' = \frac{V^0 E^0}{(V^0 + v'')} \quad , \quad N_a'' = \frac{v'' N}{(V^0 + v'')} \quad \text{y} \quad T_L'' = \frac{T_L^0 V^0}{(V^0 + v'')}$$

Si hacemos lo mismo para E' y N_a' , podemos despejar de (13):

$$\bar{n}_A = \frac{V^{\circ}E^{\circ} \left(\frac{v' - v''}{(V^{\circ} + v'')(V^{\circ} + v')} \right) + V^{\circ}N \left(\frac{v' - v''}{(V^{\circ} + v')(V^{\circ} + v'')} \right) + \gamma \frac{T_L^{\circ} V^{\circ}}{(V^{\circ} + v'')}}{T_L^{\circ} \frac{V^{\circ}}{(V^{\circ} + v'')}}}$$

$$\bar{n}_A = \frac{\left\{ \gamma T_L^{\circ} + \frac{(E^{\circ} + N)(v' - v'')}{(V^{\circ} + v')} \right\}}{T_L^{\circ}} \quad (14)$$

Los valores de \bar{n}_A calculados en base al pH pueden usarse para calcular \bar{n} .

ii) Surge una segunda dificultad: calcular las constantes de estabilidad, K_j , de los complejos L - H de la ecuación (10). Para obtener j constantes, hay que conocer por lo menos j valores de \bar{n}_A , pero en cada caso se necesita el correspondiente valor de $[H]$.

Tenemos la relación:

$$-\log [H] = B + \log f + \log U_H^{\circ}$$

donde f es el coeficiente de actividad de H, a temperatura y fuerza iónica dadas.

U_H° = corrección a fuerza iónica 0.

B = pH operacional (actividad)

Si sustituimos en la ecuación (10), resultan constantes llamadas prácti

cas, P_{K_j} , que están relacionadas con las constantes estequiométricas según

$$c_{K_j} = f U^{\circ}_H P_{K_j} \quad y$$

$$c_{\beta_j} = (f U^{\circ}_H)^j \times P_{K_j}$$

Se puede obtener $\log f U^{\circ}_H$ como el intercepto del gráfico pH vs B, usando soluciones con $[H]$ conocidas, transformando la cte práctica en estequiométrica. En este caso nos limitaremos a encontrar las constantes prácticas.

De la figura 2), curva 3, tenemos:

$$[U]''' = E''' + y T_L''' + [OH]''' - N_a''' - \bar{n}_A''' T_L''' + \bar{n}_A''' \bar{n}''' T_M''' \quad (15)$$

En el punto B, si la fuerza iónica es igual para las curvas 2 y 3 en la figura 2):

$$[H]'' = [H]''', \quad [OH]'' = [OH]''', \quad y \quad \bar{n}_A'' = \bar{n}_A'''$$

$$\therefore \bar{n} = \frac{\{E'' - E''' + (T_L'' - T_L''') (y - \bar{n}_A) - (N_a'' - N_a''')\}}{\bar{n}_A T_M'''} \quad (16)$$

Si también en estas dos soluciones las condiciones iniciales de volumen, fuerza iónica, etc., son las mismas, tenemos de la ecuación (16)

$$\bar{n} = \frac{\{v'' - v'''\} (N + E^{\circ} + T_L^{\circ} (y - \bar{n}_A))}{(V^{\circ} + v'') \bar{n}_A T_M^{\circ}} \quad (17)$$

De las ecuaciones (14) y (17) podemos obtener \bar{n}_A y \bar{n} respectivamente, sin usar directamente la lectura del medidor de pH. Mediante las ecuaciones deducidas, podemos encontrar las constantes de acidez y complejamiento de DIMBOA.

Cálculo de la constante de acidez.

De la ecuación (10) tenemos:

$$\bar{n}_A = \frac{K_1 [H] + 2 K_1 K_2 [H]^2 + \dots + J K_1 K_2 \dots K_J [H]^J}{1 + K_1 [H] + K_1 K_2 [H]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_J [H]^J}$$

Como DIMBOA sólo presenta 1 protón ácido, $J=1$

$$\therefore \bar{n}_A = \frac{K_1 [H]}{1 + K_1 [H]}$$

$$\therefore \bar{n}_A + \bar{n}_A K_1 [H] = K_1 [H]$$

Esto implica que

$$\bar{n}_A = K_1 [H] (1 - \bar{n}_A)$$

$$\therefore \boxed{\text{pH} = \log \left(\frac{1 - \bar{n}_A}{\bar{n}_A} \right) + \log K_1} \quad (18)$$

Mediante la aplicación de cuadrados mínimos se puede encontrar el valor de K_1 con esta ecuación.

Cálculo de las constantes de complejamiento

Según la definición dada para \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n [M L_n]}{\sum_{n=0}^N [M L_n]}$$

Según las curvas de titulación, en el caso de DIMBOA sólo se forman 2 especies, ML y ML_2

$$\therefore \bar{n} = \frac{[ML] + 2 [ML_2]}{[M] + [ML] + [ML_2]}$$

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1' \quad \beta_2 = K_1' \times K_2 = \frac{[ML] \cdot [ML]}{[M][L]^2} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

K_1' (primada para evitar confusiones)

$$\therefore \bar{n} = \frac{\beta_1 [M][L] + 2 \beta_2 [M][L]^2}{[M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2}$$

Reordenando y simplificando:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2 \beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2}$$

$$\bar{n} + \bar{n} \beta_1 [L] + \bar{n} \beta_2 [L]^2 = \beta_1 [L] + 2 \beta_2 [L]^2$$

$$\frac{\bar{n}}{[L]} + \bar{n} \beta_1 + \bar{n} \beta_2 [L] = \beta_1 + 2 \beta_2 [L]$$

$$\frac{\bar{n}}{[L]} = \beta_1 (1-n) + \beta_2 [L] (2 - \bar{n})$$

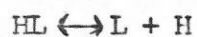
$$\boxed{\frac{\bar{n}}{[L] (1-\bar{n})} = \frac{(2 - \bar{n}) [L]}{(1 - n)} \beta_2 + K_1'} \quad (19)$$

Aplicando a esta ecuación el principio de mínimos cuadrados, se ob tienen las ctes. de complejamiento. Para obtener $[L]$ se utiliza la ecuación (11):

$$pL = \log \left\{ \frac{1 + K_1 [H]}{T_L^o - K T_M^o} \times \frac{V^o + v''''}{V^o} \right\} \quad (20)$$

Nota: En el tratamiento teórico no se han incluido las cargas para hacer el razonamiento más expedito.

APENDICE II

TRATAMIENTO MATEMATICO PARA LA REPRODUCCION
DE LAS CURVAS DE FORMACIONPara \bar{n}_A :

$$K_a = \frac{[L][H]}{[HL]} \quad (21)$$

Si:

 c_L = concentración de ligante total

$$c_L = [HL] + [L] \quad (22)$$

Reemplazando:

$$c_L = [HL] \left\{ 1 + \frac{K_a}{[H]} \right\} \quad (23)$$

Si:

$$\beta = \left\{ 1 + \frac{K_a}{[H]} \right\}$$

$$c_L = \beta [H L] \quad (23')$$

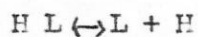
$$\bar{n}_A = \frac{[H L]}{[L] + [H]}$$

Según la ecuación (8). Reemplazando de (22) y 23') :

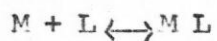
$$\bar{n}_A = \frac{[H L]}{[H L] \beta} = \frac{1}{\beta}$$

$$\therefore \boxed{\bar{n}_A = \frac{[H]}{[H] + K_a}} \quad (24)$$

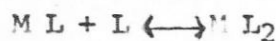
Para \bar{n} :



$$K_a = \frac{[L] [H]}{[HL]}$$



$$K_1 = \frac{[M L]}{[M] [L]} \quad (25)$$



$$K_2 = \frac{[M][L_2]}{[ML][L]} \quad (26)$$

Si c_M = conc. total de metal

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] \quad (27)$$

$$c_L = [HL] + [L] + [ML] + 2[ML_2] \quad (28)$$

Si c_L' = conc. de ligante no unida a metal.

$$c_L' = [HL] + [L] \quad (29)$$

Reemplazando de (21):

$$c_L' = [L] \left\{ 1 + \frac{[H]}{K_a} \right\} \quad (30)$$

$$\text{si: } \alpha = 1 + \frac{[H]}{K_a}$$

$$c_L' = [L] \alpha \quad (30')$$

$$\therefore c_L = c_L' + [ML] + 2[ML_2] \quad (31)$$

$$K_1 = \frac{[ML] \alpha}{[M] c_L'} \quad (32)$$

$$\therefore \frac{K_1}{\alpha} = K_1' = \frac{[ML]}{c_L' [M]} \quad (33)$$

$$\Rightarrow [M L] = K_1' [M] c_L' \quad (33')$$

$$K_2 = \frac{[M L_2] \Delta}{[ML] c_L'} \quad (34)$$

$$\therefore \frac{K_2'}{\Delta} = K_2' = \frac{[M L_2]}{[ML] c_L'} \quad (35)$$

$$\Rightarrow [M L_2] = K_2' [M L] c_L' \quad (35')$$

$$[M L_2] = K_1' K_2' [M] c_L'^2 \quad (36)$$

Reemplazando en (31):

$$c_L = c_L' + K_1' [M] c_L' + 2 K_1' K_2' [M] c_L'^2 \quad (31')$$

Reemplazando en (27):

$$c_M = [M] + K_1' [M] c_L' + K_1' K_2' [M] c_L'^2 = [M] \left\{ 1 + K_1' c_L' + K_1' K_2' c_L'^2 \right\} \quad (27')$$

$$\text{Si: } \beta_2' = K_1' K_2'$$

$$[M] = \frac{c_M}{1 + K_1' c_L' + \beta_2' c_L'^2} \quad (37)$$

Reemplazando (37) en (31')

$$c_L = c_L' + \frac{K_1' c_M c_L'}{1 + K_1' c_L' + \beta_2' c_L'^2} + \frac{2 \beta_2' c_M c_L'^2}{1 + K_1' c_L' + \beta_2' c_L'^2} \quad (38)$$

Restando:

$$c_L - c_L' = \frac{K_1' c_M c_L' + 2 \beta_2' c_M c_L'^2}{1 + K_1' c_L' + \beta_2' c_L'^2} \quad (39)$$

$$\therefore c_L + K_1' c_L' c_L + \beta_2' c_L'^2 c_L - c_L' - K_1' c_L'^2 - \beta_2' c_L'^3 = K_1' c_M c_L' + 2 \beta_2' c_M c_L'^2 \quad (40)$$

Por lo que obtenemos una ecuación de tercer grado para c_L' :

$$c_L'^3 + \frac{(K_1' + 2 \beta_2' c_M - \beta_2' c_L)}{\beta_2'} c_L'^2 + \frac{(1 + K_1' c_M - K_1' c_L)}{\beta_2'} c_L' - \frac{c_L'}{\beta_2'} = 0 \quad (41)$$

y de la definición de \bar{n} :

$$\boxed{\bar{n} = \frac{c_L - c_L'}{c_M}} \quad (42)$$

Desviación estándar (σ)

Con respecto a \bar{n} :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\bar{n}_{\text{teo}} - \bar{n}_{\text{exp}})^2}{N}}$$

Para \bar{n}_A :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\bar{n}_{A\text{teo}} - \bar{n}_{A\text{exp}})^2}{N}}$$

Donde :

$\bar{n}_{\text{teo}} = \bar{n}$ calculado teóricamente

$\bar{n}_{A\text{teo}} = \bar{n}_A$ calculado teóricamente

$\bar{n}_{\text{exp}} = \bar{n}$ obtenido experimentalmente

$\bar{n}_{A\text{exp}} = \bar{n}_A$ obtenido experimentalmente

N = número de valores empleados

APENDICE III

HIDROLISIS DE DIMBOA

Dado que DIMBOA sufre un proceso de hidrólisis, fue necesario comprobar la ausencia de dicho proceso durante las titulaciones, o por lo menos que su presencia fuera de tal magnitud que no afectara nuestras determinaciones. Se obtuvieron evidencias en este sentido de los siguientes hechos:

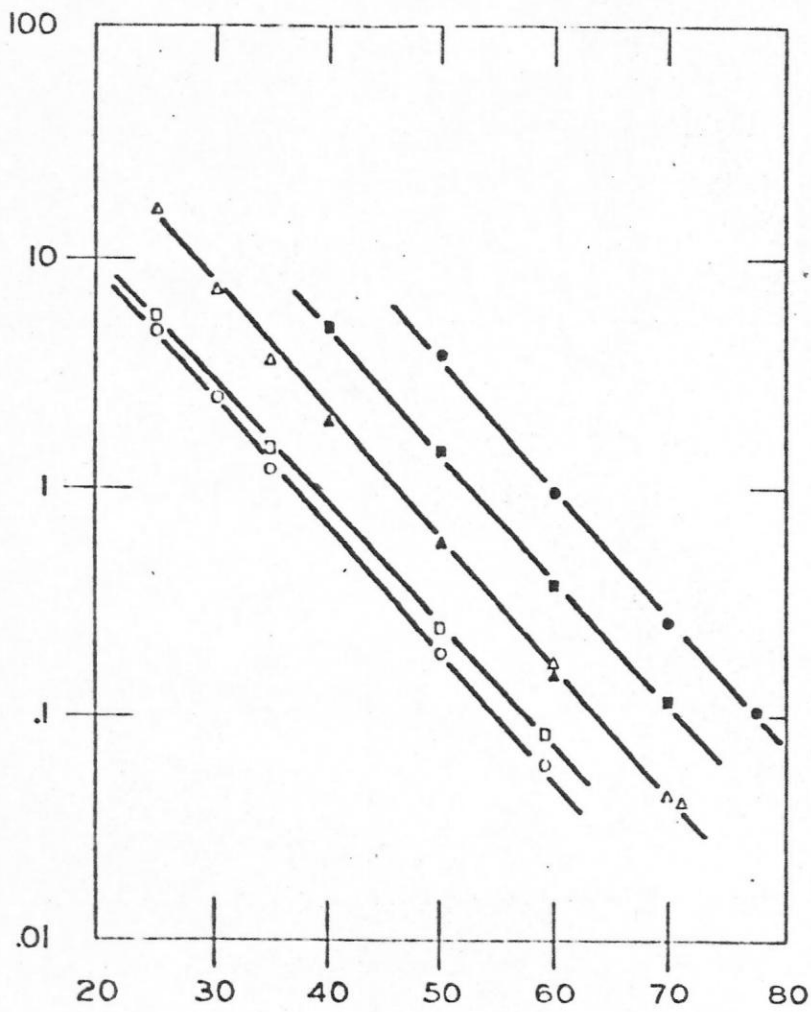
1) La concentración de DIMBOA calculada a partir de su curva de titulación en presencia de HClO_4 correspondía, dentro del error experimental, a la concentración teórica original.

2) Considerando a la titulación llevada a cabo a 30°C como la más favorable para la hidrólisis del ligante, se calculó el porcentaje de hidrólisis que debería esperarse a esa temperatura.

Si consideramos que el rango de pH utilizado en nuestros cálculos fluctúa entre 4 y 6, podemos considerar, a modo de estimación y poniéndonos en el caso más desfavorable, que en el tiempo de titulación, que entre ambos pH es de ≈ 30 minutos máximos, el sistema estuvo constantemente a $\text{pH} = 5,5$. A ese pH, el tiempo de vida media $\tau \sim 75$ horas (figura 17), por lo que tendríamos un 0,35% de hidrólisis como máximo. En realidad, si consideramos que a pH 6, que es el punto de titulación máximo que utilizamos, $\tau \sim 10$ horas, la hidrólisis aún no significa demasiado, por lo que consideramos que a los fines de nuestro trabajo ésta es realmente despreciable,

Figura 17

Tiempos de vida media de DIMBOA en función de pH y temperatura
| 44 |



● pH = 5,0 ; ■ pH = 5,5 ; ▲ pH = 6,0
□ pH = 7,0 ; ○ pH = 7,5

3) Con respecto a si la presencia de Cu^{+2} podría catalizar la hidrólisis (no existen antecedentes sobre ello, señalemos que en el sólido obtenido de la titulación a), pág 13, se encontró DIMBOA como ligante y no MBOA. Asimismo, se tomó el espectro del líquido sobrenadante de dicha titulación, al pH a que ésta finaliza ($\text{pH} \sim 10$), obteniéndose un espectro que parecía corresponder a MBOA. Sin embargo, el base a la variación del espectro de DIMBOA vs pH [44] (figura 18), se vió que podría ser DIMBOA, esto fue confirmado acidificando la solución y tomando nuevamente su espectro. Este correspondía al típico espectro de DIMBOA (página), y si bien el análisis no pudo ser cuantitativo, dado que parte del ligante habría precipitado (sólido), la intensidad de la banda indicó una alta concentración de DIMBOA, Además, como ya se mencionó, el sólido que precipita a $\text{pH} \geq 6$ contenía DIMBOA.

Figura 18

Espectro U.V de DIMBOA 0,10 mM en soluciones acuosas a diferentes pH
|44|

