

ESTUDIO DE LOS ACIDOS 3-NAFTIL-2-MERCAPROPENOICOS
COMO COMPLEJANTES DE IONES METALICOS

I. 3-(1-NAFTIL)-2-MERCAPTOPROPENOICO (31N2MP)

II. 3-(2-NAFTIL)-2-MERCAPTOPROPENOICO (32N2MP)

Memoria presentada por
JOSE LUIS BELTRAN ABADIA
para aspirar al grado de
Doctor en Química

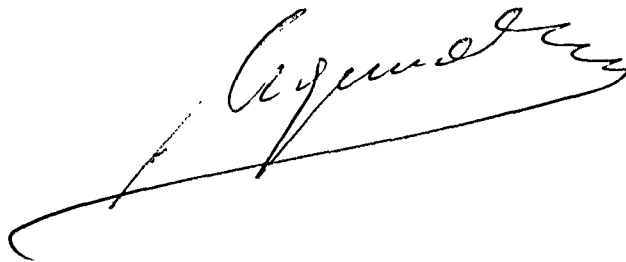
Barcelona, octubre de 1986

D. ALVARO IZQUIERDO IRAZU, CATEDRATICO DE LA FACULTAD
DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA,

CERTIFICA:

Que el presente trabajo, bajo el título :
"ESTUDIO DE LOS ACIDOS 3-NAFTIL-2-MERCAPTO-
PROPENOICOS COMO COMPLEJANTES DE IONES
METALICOS", que para aspirar al grado de
Doctor en Química presenta D. José Luis
Beltrán Abadía, ha sido realizado en el
laboratorio de Química Analítica bajo mi
inmediata dirección, y que todos los resul-
tados que se presentan son fruto de las
experiencias realizadas por el citado
doctorando.

Y para que conste, expido el presente
certificado en Barcelona, a siete de octubre de
mil novecientos ochenta y seis.



Los trabajos que han conducido a la realización de la presente Tesis Doctoral han sido realizados en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona, bajo la dirección del Profesor Dr. D. Alvaro Izquierdo Irazu, a quien agradezco sinceramente sus consejos, dedicación y constante estímulo.

Asimismo, expreso mi agradecimiento al Profesor Dr. D. Enric Casassas i Simó, por las orientaciones y enseñanzas que de él he recibido.

Igualmente, doy las gracias a mis compañeros de este Departamento, y a todas aquellas personas que pacientemente han compartido mis problemas e inquietudes, haciendo posible con su colaboración la presentación de esta Tesis.

INDICE:

- <u>Objeto de la tesis</u>	1
- <u>Capítulo primero</u>	3
Introducción	3
Exposición general	11
Referencias bibliográficas	25
- <u>Capítulo segundo: Síntesis y características de los reactivos</u>	29
2.1: Preparación de las sustancias	29
2.2: Parte experimental	30
2.2.1: Síntesis de la rodanina	30
2.2.2: Preparación de las 5-(1-Naftilidén) y 5-(2-Naftilidén)-rodaninas	31
2.2.3: Obtención de los ácidos 3-(1-Naftil) y 3-(2-Naftil)-2-mercaptopropenoicos	33
2.3: Análisis elemental	34
2.4: Determinación cuantitativa	35
2.4.1: Valoraciones potenciométricas	35
2.4.2: Valoraciones iodométricas	39
2.5: Características de los reactivos	41
2.5.1: Solubilidad en diferentes disolventes	42
2.5.2: Espectro infrarrojo	44
2.5.3: Espectros de RMN	49
2.5.4: Espectros ultravioleta-visible	53
2.5.4.1: Parte experimental	53
2.5.4.2: Resultados	54
2.5.5: Estabilidad en disolución	60
2.5.5.1: Resultados	61

2.6: Constantes de ionización en medio acuoso	63
2.6.1: Método analítico	64
2.6.2: Programa SQUAD	65
2.6.3: Parte experimental	66
2.6.4: Resultados	70
2.7: Bibliografía	79
Anexo 2.1: Datos espectrofotométricos	81
- <u>Capítulo tercero:</u> Reaccionabilidad de los ácidos	
3-Naftil-2-mercaptopropenoicos	91
3.1: Disoluciones empleadas	91
3.2: Técnica de ensayo	92
3.3: Ensayos cualitativos de los ácidos 31N2MP y 32N2MP	95
3.3.1: Descripción de las reacciones más características	95
3.4: Comentarios a la reaccionabilidad	107
3.5: Bibliografía	111
- <u>Capítulo cuarto:</u> Estudio potenciométrico de	
equilibrios en disolución	113
4.1: Introducción	115
4.1.1: Equilibrios de disociación	118
4.1.2: Equilibrios de complejación	121
4.1.3: Cálculo de las constantes	125
4.1.3.1: Métodos de linealización	125
4.1.3.2: Métodos gráficos de ajuste de curvas	127
4.2: Método operativo	130
4.2.1: Descripción de la célula de valora- ción. Funciones de Gran	130
4.2.2: Dedución de las funciones de Gran	132
4.2.3: Desviaciones de la linealidad de las funciones de Gran	135

4.3: Materiales y métodos de trabajo	137
4.3.1: Reactivos utilizados	137
4.3.2: Aparatos utilizados	142
4.3.3: Técnica de trabajo	145
4.4: Parte experimental	149
4.4.1: Estudio del medio iónico	149
4.4.2: Equilibrios de disociación de los reactivos	162
4.4.2.1: Acido 31N2MP	163
4.4.2.2: Acido 32N2MP	173
4.4.3: Equilibrios de complejación	182
4.4.3.1: Sistema Ni(II)-31N2MP	183
4.4.3.2: Sistema Ni(II)-32N2MP	193
4.4.3.3: Sistema Zn(II)-31N2MP	202
4.4.3.4: Sistema Zn(II)-32N2MP	211
4.5: Discusión de los resultados	225
4.6: Bibliografía	235
Anexo 4.1: Valoraciones del medio iónico	237
Anexo 4.2: " del ácido 31N2MP	240
Anexo 4.3: " " " 32N2MP	243
Anexo 4.4: " del sistema Ni(II)-31N2MP	246
Anexo 4.5: " " " Ni(II)-32N2MP	250
Anexo 4.6: " " " Zn(II)-31N2MP	254
Anexo 4.7: " " " Zn(II)-32N2MP	258

- <u>Capítulo quinto: Estudio espectrofotométrico de equilibrios de complejación</u>	263
5.1: Método espectrofotométrico	265
5.2: Parte experimental	269
5.2.1: Reactivos utilizados	269
5.2.2: Aparatos utilizados	273
5.2.3: Técnica de trabajo	274
5.2.4: Sistema Ni(II)-31N2MP	276
5.2.4.1: Resultados	281

5.2.5: Sistema Co(II)-31N2MP	286
5.2.5.1: Resultados	291
5.2.6: Sistema Pd(II)-31N2MP	296
5.2.6.1: Resultados	303
5.3: Discusión	308
5.4: Bibliografía	311
Anexo 5.1: Datos espectroscópicos del sistema Ni(II)-31N2MP	313
Anexo 5.2: Datos espectroscópicos del sistema Co(II)-31N2MP	318
Anexo 5.3: Datos espectroscópicos del sistema Pd(II)-31N2MP	325
- <u>Conclusiones:</u>	331
- <u>Apéndice I:</u> Diseño y puesta a punto de un sistema automático de valoraciones potenciométricas	339
I.1: Introducción	339
I.2: Programa de adquisición de datos (AUTO)	345
I.2.1: Funcionamiento del programa	346
I.2.2: Descripción del programa	348
I.2.3: Listado del programa AUTO	354
I.3: Bibliografía	357
- <u>Apéndice II:</u> Desarrollo de un programa de determi- nación de constantes de equilibrio a partir de datos potenciométricos	359
II.1: Introducción	359
II.2: Descripción del programa MINIGLASS	367

II.2.1: Programa principal	367
II.2.2: Menú	367
II.2.3: Manual	368
II.2.4: Changerefine	369
II.2.5: Morespecies	369
II.2.6: Refine	369
II.2.7: Changepoints	380
II.2.8: Grafic	380
II.2.9: Print y printout	381
II.2.10: Selector	381
II.3: Subrutinas de cálculo de balances de carga y masa	382
II.3.1: Gran	382
II.3.2: Pkas	383
II.3.3: Complex	387
II.4: Subrutinas auxiliares	394
II.4.1: Changeph	394
II.4.2: Matinv	395
II.4.3: Changeparam	395
II.4.4: Setconc	396
II.4.5: Titcurve y distr	397
II.5: Comentarios adicionales	398
II.6: Estructura de los ficheros	402
II.7: Ejemplo de aplicación: sistema Ni(II)-glicina	404
II.7.1: Experimental	404
II.7.2: Resultados	406
II.7.2.1: Valoraciones G.1 y G.2	406
II.7.2.2: " P.1 a P.3	411
II.7.2.3: " C.1 a C.5	421
II.7.3: Comentarios al cálculo de las constantes	431
II.8: Discusión	437
II.9: Listado del programa MINIGLASS	439

OBJETO DE LA TESIS

El objeto de la presente memoria es el estudio de la formación de complejos con iones metálicos de los ácidos 3-(1-Naftil)-2-mercaptopropenoico y 3-(2-Naftil)-2-mercaptopropenoico, con el fin de profundizar en el conocimiento de este tipo de sustancias como reactivos analíticos. La determinación de las constantes de protonación de los reactivos y las de formación de complejos se ha realizado por métodos espectrofotométricos, y mediante valoración potenciométrica con electrodo de vidrio. Dado que gran parte del trabajo se ha efectuado por esta última técnica, se ha desarrollado y puesto en funcionamiento un sistema completo para la adquisición automática de datos y tratamiento numérico de los mismos, utilizando para ello un ordenador HP 9816 y sus periféricos, disponibles en este laboratorio.

CAPITULO PRIMERO:

INTRODUCCION

Gran parte de las reacciones útiles en Química Analítica se basan en la formación de complejos entre iones metálicos en disolución y un ligando orgánico, conteniendo uno o más grupos dadores de electrones, como oxígeno, nitrógeno o azufre (1).

Existe gran variedad de reactivos precipitantes o complejantes de iones metálicos que contienen un grupo funcional -SH, debido a su elevada capacidad de reacción. La presencia en la molécula de otro grupo funcional da lugar a la posibilidad de formar quelatos cíclicos de 4, 5 ó 6 eslabones. Este segundo grupo dador de electrones puede ser un átomo de nitrógeno ó de oxígeno, que pueden estar unidos al mismo átomo de carbono que el azufre, o bien en carbonos vecinos.

Comparada con el grupo -OH, la reaccionabilidad del -SH es mucho mayor debido a la mayor acidez de este último, que a veces viene exaltada por la proximidad de un grupo electrófilo (2). En particular, la diferente acidez y reaccionabilidad de estos dos grupos ha sido comprobada en diferentes estudios de la 8-mercaptoquinoleína (3-5), en la que el valor de pKa del

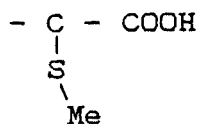
grupo -SH es inferior en más de dos unidades al del grupo -OH de la 8-hidroxiquinoleína (3). Esta mayor acidez es debida a la mayor longitud del enlace S-H que el O-H, y a que el azufre es un átomo más polarizable por su mayor tamaño.

Sin embargo, la posibilidad de mejorar la reaccionabilidad de un ligando con grupos ligantes -OH por el cambio a grupos -SH se ve penalizada en dos aspectos. En primer lugar, el aumento de reaccionabilidad hace que el reactivo sea menos selectivo, y en segundo lugar, el poder reductor del grupo -SH hace que no sean muy estables, ya que son fácilmente oxidados a disulfuros o sulfonatos.

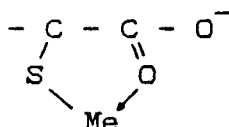
Un interés especial tienen los reactivos basados en el grupo -SH, cuando éste se encuentra en posición α - ó β - respecto a un grupo ácido carboxílico (α - y β - mercaptoácidos).

La reaccionabilidad de los mercaptoácidos ha sido extensamente estudiada por diferentes investigadores, pudiendo destacar los trabajos llevados a cabo por Buscarons y Casassas con los ácidos mercaptoacético, 2-mercaptopropánico y mercaptosuccínico (6-8). En general, dichos compuestos dan lugar a dos tipos de reacciones:

- reacciones de precipitación, principalmente con los iones metálicos de los grupos primero y segundo de la marcha analítica clásica, formando sales (mercapturos) del tipo:

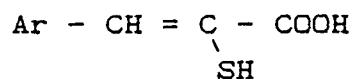


- formación de complejos (quelatos) solubles coloreados con iones de los elementos de transición:



Algunas reacciones de mercaptoácidos sencillos se han propuesto como métodos espectrofotométricos para la determinación de ciertos metales, especialmente Ni(II) (9, 10) y Mo(VI) (11-16); esta última reacción es de gran interés por tener lugar en medio ácido y presentar pocas interferencias.

Durante los últimos años, se ha estudiado en este Departamento el desarrollo de algunos β -aril- α -mercaptoácidos, α - β insaturados, como nuevos reactivos analíticos:



En ellos se ha puesto de manifiesto una gran capacidad de reacción, debido fundamentalmente a la presencia de un doble enlace conjugado entre un sustituyente aromático y la agrupa-

ción ácido carboxílico-tiol.

Esta conjugación da lugar a una deslocalización del sistema de electrones π de la molécula, provocando un desplazamiento hacia el rojo de las longitudes de absorción en el UV-visible, dando intensas coloraciones de los reactivos y sus complejos metálicos (generalmente entre el rojo y el amarillo). Por otra parte, esta deslocalización da como resultado una mayor acidez del grupo tiol, pues ayuda a la estabilización del anión formado.

Estas características tienen efecto en la reaccionabilidad de los ácidos β -aril- α -mercaptopropenoicos, ya que, si bien es similar a la de los mercaptoácidos alifáticos, dan lugar a reacciones de mayor sensibilidad, especialmente con los iones Pd(II), Mo(VI), Ni(II), Co(II), Fe(II-III) y Ti(IV).

Dada la gran sensibilidad de estas reacciones, se han propuesto algunos ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos como nuevos reactivos analíticos para la determinación espectrofotométrica de trazas de metales, como Ti(IV) (17, 18), Ni(II) (19), Mo(VI) (20) ó Mn(II) (21).

Una reacción típica de los ácidos 3-Aril-2-mercaptopropenoicos es la formación con Ti(IV) de un complejo soluble de color rojo intenso, en medio acético-acetato. Dicha reacción no la dan los mercaptoácidos saturados (6-8, 13, 22, 23), pues es debida a la exaltación de la acidez del grupo -SH (23, 24) cuando tiene un doble enlace conjugado.

En general, la reaccionabilidad de los mercaptoácidos se puede explicar a partir de la teoría de Pearson (25-29) de ácidos y bases "duros" y "blandos", según la cual una base "dura" (dador de electrones) prefiere interaccionar con un ácido (aceptor de electrones) "duro", y una base "blanda" con un ácido "blando". En particular, un mercaptoácido tiene dos grupos dadores de electrones, el tiol y el carboxilato, que son bases blanda y dura, respectivamente. Los metales con los que preferentemente reaccionan son ácidos blandos (Ag(I), Hg(II), Cd(II), Pd(II), etc.) o bien de la zona intermedia entre duros y blandos (Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), etc.). El caso de la reacción con Ti(IV), característica de los α -mercaptoácidos, α - β insaturados, indica un cambio sustancial en la configuración electrónica de estos compuestos, pues se trata de un ácido duro. Como se ha comentado antes, dicha reacción no tiene lugar con los mercaptoácidos saturados.

La capacidad de reacción frente a los iones metálicos de los ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos se ha puesto de manifiesto, igualmente, en estudios biológicos, comprobándose que actúan como potentes inhibidores de ciertas enzimas dependientes de Cu(II) y Zn(II) (30). Dicha inhibición es debida a que las metaloenzimas necesitan, para poder actuar, de una cierta concentración de metal libre, que es disminuida por un complejo fuerte (31). Particularmente, la fosfatasa alcalina, la carboxipeptidasa y la ceruloplasmina son inhibidas más acentuadamente por los 3-aril-2-mercaptoácidos que por el

EDTA (30).

La complejación del ácido 3-(2-Furil)-2-mercaptopropenoico con Zn(II) se ha estudiado en el metabolismo de las ratas, observándose que su administración provoca un aumento entre 10 y 15 veces en la concentración de este metal en el plasma sanguíneo (32).

Otro efecto comprobado ha sido cierta actividad antibacteriana del ácido 3-Fenil-2-mercaptopropanoico (33).

A pesar de presentar buenas características como reactivos analíticos, y de su posible importancia en fluidos biológicos, el aspecto cuantitativo de la complejación de iones metálicos por los ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos ha sido escasamente estudiado, existiendo pocas referencias fiables acerca de la estabilidad de sus complejos metálicos (24, 30). Análogamente a los estudios realizados sobre mercaptoácidos sencillos, se ha tenido un interés preferente en la interacción de los ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos con los iones Ni(II) y Zn(II), debido posiblemente a la importancia de estos metales en el plasma sanguíneo (29).

Estudios sobre formación de complejos con α -mercaptoácidos saturados (2-mercaptoacético y 2-mercaptopropanoico) han mostrado que éstos dan lugar a especies mono- y polinucleares con Ni(II) y Zn(II) (34-37). En estas últimas el átomo de azufre actúa como grupo puente entre dos átomos de metal. Se ha

supuesto (34) que en las especies mononucleares el enlace S-Me es de tipo σ , mientras que el enlace en las especies polinucleares es de tipo π , mediante una retrodonación ("back-bonding") de electrones del metal al orbital d vacío del azufre. La formación de especies polinucleares es todavía evidente en los complejos formados por el ácido fenil-mercaptoacético (38), a pesar del impedimento estérico que origina el grupo aromático.

Sin embargo, en la complejación de Ni(II) y Zn(II) por ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos se ha observado sólo la formación de especies mononucleares (24, 30). Esta diferencia de comportamiento puede ser debida a la deslocalización del sistema de electrones π del ligando, que impide la retrodonación supuesta para los mercaptoácidos saturados.

Generalmente, la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos de ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos se ha llevado a cabo en mezcla de disolventes, como agua-etanol (24) o agua-dioxano (30), a causa de la escasa solubilidad en agua de dichos ligandos con grupos aromáticos. El trabajar con disolventes mixtos como los indicados tiene como efecto el aumentar la estabilidad de los complejos formados, por lo que sus valores no pueden ser comparados directamente con los obtenidos para los ácidos mercaptoacético o mercaptopropenoico. Para poder comparar el efecto cuantitativo de la presencia de una insaturación intermedia entre la agrupación ácido carboxílico-tiol y el sustituyente aromático, Guasch et

al. (24) han determinado las constantes de formación de los complejos de Ni(II), Mn(II) y Co(II) con los ácidos 3-(2-furil)-2-mercaptopropanoico y 3-(2-furil)-2-mercaptopropenoico. Para ambos mercaptoácidos se demostró que la estabilidad de los complejos sigue la regla de Irving-Williams (29) : Ni > Co > Mn, y que los formados por el derivado insaturado son mucho más estables (entre dos y tres órdenes de magnitud) que los correspondientes al saturado. De esta manera se ha puesto de manifiesto la influencia que ejerce la conjugación con el anillo aromático del grupo mercaptoácido en la estabilidad de los complejos.

EXPOSICION GENERAL

En la presente memoria se ha estudiado la reaccionabilidad y la formación de complejos de los ácidos 3-(1-Naftil)-2-mercaptopropenoico (31N2MP) y 3-(2-Naftil)-2-mercaptopropenoico (32N2MP), en los que se ha aumentado el sustituyente aromático, comparado con los anteriormente estudiados en este Departamento. La elección de un grupo aromático de anillos condensados obedece al interés en aumentar la deslocalización del sistema de electrones π de la molécula.

Se han estudiado los dos Naftil-derivados del ácido 2-mercaptopropenoico para poder comparar entre ellos el efecto de la diferente conjugación, ya que, teóricamente, en el grupo naftaleno sustituido en la posición 2-, la conjugación con el resto de la molécula está más favorecida que el sustituido en la posición 1- (39). De esta manera se ha podido comprobar si las diferencias estructurales que ocasionan distintos efectos resonantes, también dan lugar a diferencias en cuanto a sus características propias, ó en relación a su comportamiento frente a los iones metálicos.

El trabajo llevado a cabo en esta memoria se ha realizado según el siguiente esquema:

- Síntesis y purificación de las sustancias, y estableci-

miento de métodos para determinar su pureza.

- Estudio de sus características químicas, que permitan su identificación, y establecer diferencias entre los dos mercaptoácidos. Se han determinado sus solubilidades en diferentes disolventes y se han estudiado sus características espectrales (IR, RMN, UV-visible), así como su estabilidad en disolución y sus constantes de disociación en medio acuoso.
- Estudio de su reaccionabilidad frente a los iones metálicos.
- Estudio de complejos solubles con iones metálicos, según métodos potenciométricos para ambos mercaptoácidos (en medio mixto agua-etanol), y por métodos espectrofotométricos en medio acuoso para el derivado 1-Naftil.

La síntesis de los ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos se ha realizado según los métodos descritos en la bibliografía (40), a partir de la rodanina y el aldehído correspondiente. Los productos obtenidos se han purificado mediante recristalización en benceno bajo atmósfera inerte. Se han determinado sus puntos de fusión y se ha llevado a cabo el análisis elemental de ambos productos.

Para evaluar la pureza de los mercaptoácidos se han establecido dos métodos de determinación. El primero se basa en el carácter ácido de los grupos $-COOH$ y $-SH$, que se valoran potenciométricamente con hidróxido sódico, en medio agua-etanol. El segundo, basado en el carácter reductor del grupo tiol, que se determina mediante valoración redox iodométrica con disolución de iodato potásico. Ambos métodos han dado lugar a resultados concordantes, obteniéndose una pureza superior al 99.5 %.

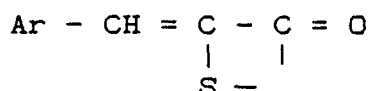
La solubilidad de los reactivos se ha ensayado en varios disolventes, observándose que es mayor en disolventes orgánicos polares oxigenados, como acetona, etanol, metil-isobutilcetona y éter, siendo poco solubles en disolventes de baja polaridad (benceno, tolueno) y muy escasamente en agua (menor que 0.5 g/l).

Los espectros de absorción en el infrarrojo presentan un gran número de bandas, que en su mayoría han podido ser asignadas a los diferentes grupos funcionales. Dado que éstos son iguales para los dos mercaptoácidos, el espectro IR de ambos es de gran similitud, a excepción de la zona entre 1000 y 600 cm^{-1} .

El espectro RMN de protón presenta varias características diferenciadoras para los dos mercaptoácidos, destacando principalmente los distintos desplazamientos de los protones per-

tenecientes al grupo -SH y al carbono número 3 del ácido propenoico. Igualmente, la zona aromática del espectro también presenta diferencias apreciables debidas a la distinta posición del sustituyente naftil.

Los espectros UV-visible realizados en medio etanólico presentan, entre otras, la banda de absorción característica del sistema conjugado:



En general, esta banda aparece para diferentes ácidos 3-aryl-2-mercaptopropenoicos entre 310-340 nm (40). En los ácidos 3-naftil-2-mercaptopropenoicos la absorción máxima tiene lugar entre 325-327 nm. En los espectros realizados en medio acuoso, a diferentes pH, esta banda sufre un desplazamiento al violeta de 7-10 nm al ionizarse el grupo carboxílico, y un desplazamiento hacia el rojo de 20-40 nm cuando se encuentra totalmente disociado en medio básico fuerte. En la variación de esta banda con el pH de la disolución, el ácido 31N2MP siempre presenta mayor desplazamiento que el 32N2MP.

El resto del espectro de absorción en la zona UV es muy diferente en los dos mercaptoácidos, ya que el ácido 31N2MP sólo presenta un hombro alrededor de 260 nm en medio etanólico y en solución acuosa alcalina, y una fuerte absorción a longitudes de onda menores que 250 nm. Por su parte, el ácido

32N2MP presenta otras dos bandas bien definidas (probablemente debido a su mayor conjugación), una entre 222-230 nm, en la que la longitud de onda de máxima absorción y el valor de ésta varían según el medio, y otra banda situada a 270-272 nm, cuya absorción máxima también cambia con el medio.

A continuación se ha realizado un estudio sobre la estabilidad en disolución de los reactivos, ya que los mercaptoácidos son fácilmente oxidados por el oxígeno del aire por sus características reductoras.

Este estudio se ha llevado a cabo mediante valoración iodométrica, determinando el contenido en -SH de una disolución etanólica de mercaptoácido a diferentes intervalos de tiempo. De los resultados obtenidos se ha comprobado la poca estabilidad de las disoluciones preparadas, ya que a las 5-6 horas de estar preparadas, el contenido en grupo -SH desciende en un 2 %. Sin embargo, este tiempo es suficiente para realizar con las suficientes garantías los posteriores estudios de reaccionabilidad y de determinación de constantes de complejación con iones metálicos.

Se han determinado las constantes de ionización de los mercaptoácidos en medio acuoso por métodos espectrofotométricos (41, 42), a 25°C y fuerza iónica ajustada a 0.1 M con NaClO_4 , para poder comparar los pK_a de los ácidos 3-Naftil-

2-mercaptopropenoicos con otros anteriormente estudiados en este Departamento. Los resultados obtenidos (tabla 1.1) muestran que la acidez del grupo carboxílico es ligeramente mayor en el derivado 1-Naftil, mientras que el pK_a del grupo -SH es significativamente menor en el derivado 2-Naftil por su mayor capacidad de conjugación.

Tabla 1.1: Constantes de disociación en medio acuoso

	pK_a -COOH	pK_a -SH
ác. 31N2MP	2.98	8.22
ác. 32N2MP	3.14	7.87

De los estudios llevados a cabo sobre su reaccionabilidad, se ha comprobado que los dos ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos tienen un comportamiento totalmente similar al de los mercaptoácidos previamente comentados. Se ha puesto de manifiesto la gran sensibilidad que presentan las reacciones con metales como Ni(II), Co(II), Ti(IV), Pd(II), etc., y la facilidad de extracción de los complejos formados con disolventes polares oxigenados, especialmente con alcohol isoamílico y metil-isobutil-cetona.

Las reacciones más destacables por su sensibilidad han tenido lugar con los siguientes iones metálicos:

- Cu(II): coloración verdeamarillenta en medio acético-acetato (pD=6.0 el ácido 31N2MP y 5.4 el 32N2MP).
- Pd(II): coloración roja en medio ácido (pD=6.3 y 6.5).
- Mo(VI): coloración roja en medio ácido (pD=6.3 y 6.2).
- Fe(II-III): coloración verdeazulada en medio neutro (pD=6.7 y 6.5).
- Co(II): coloración verde en medio acetato (pD=6.3 y 6.6).
- Ni(II): coloración verde en medio acetato (pD=6.7 y 6.8).
- Mn(II): coloración verde en medio amoniacal (pD=6 y 6.6).
- Ti(IV): coloración roja en medio acetato (pD=6.6 y 6.3).

Con objeto de comparar la capacidad de formación de complejos de los dos ácidos 3-naftil-2-mercaptopropenoicos entre sí, se han estudiado los equilibrios de disociación y complejación con los iones Ni(II) y Zn(II) para ambos mercaptoácidos, mediante valoración potenciométrica con electrodo de vidrio (43). Debido a la escasa solubilidad en agua de los reactivos, se ha trabajado en medio mixto agua-etanol al 50 %, a una temperatura de 25°C y fuerza iónica de 1 M en NaClO₄.

Para llevar a cabo este estudio, se ha desarrollado un sistema completo de adquisición automática de datos y posterior tratamiento numérico de los mismos. Este sistema se ha diseñado para su uso con el ordenador HP 9816 S y la unidad de adquisición de datos HP 3421 A. El entorno de "software" que

se ha construido y puesto en funcionamiento consiste de tres programas:

Programa AUTO

Está escrito en BASIC, y su función es el control de la valoración potenciométrica automática según parámetros ajustables por el usuario, tales como el volumen de adición de valorante, tiempo entre lecturas de potencial, variación de potencial entre una lectura y la siguiente para considerar que el sistema está en equilibrio, etc. Cuando se acaba la valoración, el programa crea automáticamente un fichero de datos, además de escribir éstos en la impresora.

Programa MINIGLASS

Este programa está escrito en PASCAL (compilado), y se ha desarrollado para el cálculo y refinamiento de constantes de formación de sistemas que pueden ser estudiados mediante valoración potenciométrica con electrodos de pH. Puede utilizar directamente los ficheros de datos creados por el programa AUTO, o bien se pueden escribir mediante el editor del sistema operativo del ordenador. En caso de utilizar los primeros, el sistema desarrollado actúa totalmente "on line", pudiéndose realizar los cálculos correspondientes a una determinada valoración inmediatamente después de que ésta ha terminado.

El programa MINIGLASS está basado en un método de mínimos cuadrados (44), y que presenta además algunas características que le hacen ser potente y fácil de utilizar, siendo destacables el control totalmente interactivo guiado por "menús" y la

presentación de resultados mediante gráficas de curvas de valoración (experimental y calculada) y de distribución de errores en función del pH de la disolución.

Generalmente, cuando se estudia potenciométricamente un determinado sistema, el trabajo experimental se realiza en tres partes: estudio del medio iónico, determinación de las constantes de ionización del ligando, y finalmente, el estudio de las constantes de formación de complejos con los iones metálicos. El programa MINIGLASS distingue entre los tres tipos de valoraciones, realizando los cálculos mediante subrutinas diferentes para cada problema (GRAN, PKAS y COMPLEX) de manera que la ejecución del programa sea lo más rápida posible. En los modos GRAN y PKAS la función que minimiza es la suma de las diferencias entre el p(H) calculado y experimental de cada punto, mientras que en el modo COMPLEX se puede definir esta misma función, o bien respecto al volumen de valorante añadido.

La actual versión de este programa permite trabajar con 9 valoraciones simultáneamente, con un total de hasta 900 puntos experimentales.

Programa DISTR

Este programa permite calcular la distribución de especies, para sistemas multicomponente, en función del pH. Está construido en base a la ecuación de balances de masa del modo COMPLEX del programa MINIGLASS, y al igual que éste, está escrito en PASCAL.

El funcionamiento del programa de adquisición automática de datos, y el de cálculo de constantes de estabilidad, se ha comprobado aplicándolos al estudio del sistema Ni(II)-glicina, que ha sido propuesto para un estudio interlaboratorio de comparación de métodos de trabajo y cálculo de constantes (45).

Los resultados obtenidos para este sistema, calculados por el programa MINIGLASS, han sido los siguientes:

Tabla 1.2: constantes del sistema Ni(II)-glicina-H

metal	(como $\log \beta_{lmh}$)				
	101	102	110	210	310
H ⁺	9.66	12.07			
Ni ²⁺			5.62	10.35	13.71

El estudio potenciométrico de la complejación de Ni(II) y Zn(II) por los ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos se ha iniciado con la caracterización del medio iónico y la determinación de las constantes de disociación ácido-base de los reactivos; finalmente se han determinado las constantes de formación de complejos. Las valoraciones potenciométricas correspondientes a estas series se han llevado a cabo, en parte manualmente, y en parte con el sistema automático de adquisición de datos, pues éste se hallaba todavía en fase de desarrollo.

Los cálculos de las diferentes constantes de equilibrio se

han llevado a cabo inicialmente mediante métodos gráficos (46, 47), en los sistemas que lo permitían, con el objeto de tener una primera aproximación de sus valores. Posteriormente, todas las constantes han sido refinadas o calculadas utilizando el programa MINIGLASS.

Los dos metales en estudio han dado lugar a complejos mononucleares con los ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos, de estequiometría 1:1:0 y 2:1:0 (ligando:metal:protón). Adicionalmente, para el sistema Zn(II)-3N2MP se ha determinado la formación de una especie mixta, de estequiometría 1:1:1, de gran estabilidad.

El valor de pKw en el medio iónico de trabajo ha sido de 14.25, y las constantes de formación calculadas para los diferentes sistemas se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 1.3: formación de complejos de los ácidos
3-Naftil-2-mercaptopropenoicos

(como $\log \beta_{lmh}$)

a) 1-Naftil

metal	especies:			
	101	102	110	210
H ⁺	9.30	13.37		
Ni ²⁺			9.16	19.96
Zn ²⁺			9.68	18.89

Tabla 1.3 (continuación)

b) 2-Naftil

metal	especies:				
	101	102	111	110	210
H ⁺	8.89	13.05			
Ni ²⁺				9.84	19.99
Zn ²⁺			12.79	9.70	19.04

Además de los iones Ni(II) y Zn(II), también se intentó el estudio potenciométrico de los complejos formados con otros metales (Co(II), Pd(II) y Mn(II)), pero no se pudo llevar a cabo debido a la formación de compuestos insolubles al iniciarse la complejación. Debido al interés de las reacciones con dichos iones metálicos, por la gran sensibilidad que presentan, su estudio se ha realizado por métodos espectrofotométricos, en medio acuoso y a bajas concentraciones para evitar la precipitación de los complejos formados.

Por razones de solubilidad en medio acuoso, dicho estudio sólo se ha realizado con el ácido 31N2MP. Los iones metálicos estudiados han sido Co(II), Pd(II) y Ni(II); este último por su interés y para poder compararlo con los resultados obtenidos en el medio mixto agua-etanol. Los complejos de Mn(II) no han podido ser estudiados, ya que en las condiciones experimentales presentaban poca estabilidad, desapareciendo la coloración al cabo de pocos minutos.

El estudio espectrofotométrico se ha llevado a cabo en medio acuoso (con un contenido en etanol inferior al 2 %), a una fuerza iónica de 0.1 M en NaClO_4 , y a una temperatura de 25°C . Para el cálculo de las constantes de complejación se ha empleado el programa SQUAD (42), dando los siguientes resultados:

Tabla 1.4: complejos del ácido 31N2MP en medio acuoso

(como $\log \beta_{1mh}$)

metal	especies:		
	110	210	310
Ni^{2+}	8.10	16.35	
Co^{2+}	7.17	14.41	21.40
Pd^{2+}	15.56	26.40	

De los resultados obtenidos en el estudio espectrofotométrico se ha puesto de manifiesto la similitud de comportamiento del ión Ni(II) en medio acuoso y en medio mixto agua-etanol, si bien en este último los valores de las constantes son superiores, como era de esperar. Para el ión Pd(II) se ha comprobado que la gran sensibilidad de su reacción en medio ácido es debida, básicamente, a la formación de un complejo de estequiometría 1:1:0, que predomina desde pH 1 a 3, formándose a pH superiores el complejo 2:1:0.

En el caso del ión Co(II) se han obtenido resultados diferentes a los otros iones, ya que se ha observado la formación sucesiva de los complejos de estequiometría 1:1:0, 2:1:0 y 3:1:0, este último no encontrado en otros estudios potenciométricos de ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos (24, 30). Sin

embargo, la formación de un complejo de estequiometría 3:1:0 ha sido descrita por Busev et al. (48), entre el ión Co(II) y el ácido 3-fenil-3-mercaptopropanoico, y que es atribuida a la oxidación del Co(II) a Co(III) por el oxígeno del aire, dando lugar al complejo 3:1:0. En nuestro caso, comparando los valores de las constantes de estabilidad, hemos supuesto que el complejo 1:1:0 es formado por el ión Co(II) , mientras que los de estequiometría superior son debidos al Co(III) .

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. D.D. Ferrin; "Organic Complexing Reagents: Structure, Behavior, and Application to Inorganic Analysis", Wiley-Interscience, New York 1964.
2. E. Fernández, F. Vila, J. Areses; Quím. Anal., 30(1976)271.
3. D. Corsini, Q. Fernando, H. Freiser; Anal. Chem., 35(1963)1424.
4. R.J. Magee, A.S. Witwit; Anal. Chim. Acta, 29(1963)27.
5. J.A.W. Dalziel, D. Kealey; Analyst, 89(1964)411.
6. F. Buscarons, E. Casassas; Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quím.; 51B(1955)331.
7. F. Buscarons, E. Casassas; *ibid.*, 55B(1959)655.
8. F. Buscarons, E. Casassas; *ibid.*, 55B(1959)663.
9. J.B. Lear, M.G. Mellon; Anal. Chem., 25(1953)1411.
10. V.M. Bhuchar; Nature, 194(1962)835.
11. F. Will, J.H. Yoe; Anal. Chem., 25(1953)1563.
12. A.I. Busev, G.P. Rudzit; Zh. Anal. Khim., 18(1963)84.
13. L.Y. Polyak, I.S. Bashkirova; *ibid.*, 22(1967)200.
14. H.N. Ray, S.K. Ray, M.L. Chakrabarti; Chem. Anal., 55(1966)42.
15. R. Pribil, J. Adam; Talanta, 18(1971)354.
16. J.S. Fritz, D.R. Beuermann; Talanta, 19(1972)366.
17. A. Izquierdo, J. Calmet; Talanta, 25(1976)56.
18. A. Izquierdo, L. García-Puignou, J. Rovira; Microchem. J., 31(1985)251.

19. A. Izquierdo, J. Carrasco; *Analyst*, 109(1984)605.
20. A. Izquierdo, J. Calmet; *Analisis*, 4(1976)200.
21. A. Izquierdo, M.D. Prat, N. Garriga, J.M. Alegria; *Analyst*, 111(1986)309.
22. A. Izquierdo, M.D. Prat, M. Filella; *Microchem. J.*, 32(1985)191.
23. A. Izquierdo, N. Garriga; *Talanta*, 32(1985)669.
24. A. Izquierdo, L. Garcia-Puignou, J. Guasch; *Polyhedron*, 5(1986)1253.
25. R. G. Pearson; *J. Am. Chem. Soc.*, 85(1963)3533.
26. R. G. Pearson; *J. Chem. Ed.*, 45(1968)581.
27. F. Basolo, R. Johnson; "Química de los Compuestos de Coordinación", Reverté, Barcelona 1967.
28. J.J. Lagowski; "Química Inorgánica Moderna", Reverté, Barcelona 1975.
29. F.R. Hartley, C. Burgess, R.M. Alcock; "Solution Equilibria", Ellis Horwood, Chichester 1980.
30. J. Wagner, P. Vitali, J. Schoun, E. Giroux; *Can. J. Chem.*, 55(1977)4028.
31. A.L. Lehninger; "Bioquímica", Omega, Barcelona 1978.
32. E. Giroux, N.J. Prakash, D.J. Schechter; *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, 4(1977)27 (C.A. 86:165897m)
33. W.O. Foye, J.R. Lo; *J. Pharma. Sci.*, 61(1972)1209.
34. D.L. Leussing, R.E. Laramy, G.S. Alberts; *J. Am. Chem. Soc.*, 82(1960)4826.
35. D.D. Perrin, I.G. Sayce; *J. Chem. Soc.*, (1967)82.

36. H.F. De Brabander, L.C. Van Poucke, Z. Eekhaut;
Anal. Chim. Acta, 70(1974)401.
37. H.F. De Brabander, A.M. Goemmine, L.C. Van Poucke;
J. Inorg. Nucl. Chem., 37(1975)799.
38. E. Casassas, M. Filella, A. Izquierdo, D. Prat,
R. Rodríguez; Polyhedron, 4(1985)1951.
39. N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. DeJongh, C.R. Johnson,
N.A. Lebel, C.L. Stevens; "Química Orgánica", Reverté,
Barcelona 1975.
40. E. Campaigne, R.E. Cline; J. Org. Chem., 21(1956)32.
41. A. Albert, E.P. Serjeant; "The Determination of Ionization
Constants", Chapman & Hall, London 1971.
42. D.J. Leggett, S.L. Kelly, L.R. Shiue, Y.T. Wu, D. Chang,
K.M. Kadish; Talanta, 30(1983)579.
43. F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti; "The Determination of
Stability Constants", McGraw-Hill, New York 1961.
44. E. Durand; "Solutions Numeriques del Equations Algébriques,
Tome II: Systemes de Plusieurs Equations", Masson et Cie,
Paris 1972.
45. E. Bottari, A. Braibanti, L. Ciavatta, A. M. Corrie, P.G.
Danielle, F. Dallavalle, M. Grimaldi, A. Mastroianni, G.
Mori, G. Ostacoli, P. Paoletti, E. Rizarelli, S. Sammartano,
C. Severini, A. Vacca, D.R. Williams; Ann. Chim.(Roma),
68(1978)813.
46. H. Irving, H.S. Rossotti; J. Chem. Soc., (1953)3397.
47. L.G. Sillén; Acta Chem. Scand., 10(1956)186.
48. A.I. Busev, D.H. Vinh; Zh. Anal. Khim., 20(1965)1347.

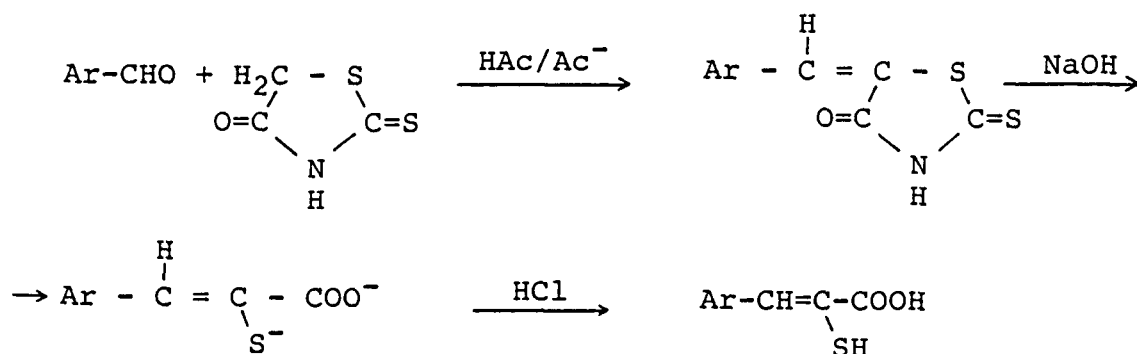
CAPITULO SEGUNDO:

SINTESIS Y CARACTERISTICAS DE LOS REACTIVOS

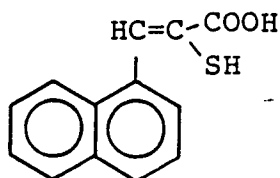
2.1. Preparación de las sustancias

Por no disponerse comercialmente de los mercaptoácidos objeto del presente estudio, se ha procedido a su síntesis en el propio laboratorio.

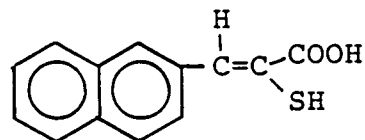
En líneas generales, la preparación de los ácidos 3-aryl-2-mercaptopropenoicos se basa en la condensación entre la rodanina y el aldehído aromático correspondiente, posterior hidrólisis en medio alcalino del producto obtenido, y finalmente obtención del ácido libre por acidificación con ácido mineral, según el siguiente esquema:



Donde el sustituyente aromático corresponde a los grupos 1-Naftil y 2-Naftil:



ácido 3-(1-Naftil)-
-2-mercaptopropenoico
(31N2MP)

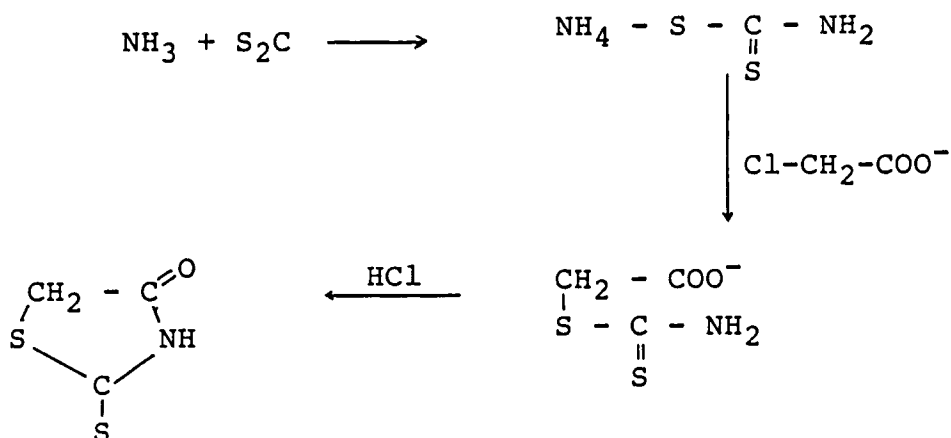


ácido 3-(2-Naftil)-
-2-mercaptopropenoico
(32N2MP)

2.2. Parte experimental

2.2.1. Síntesis de la rodanina

Se ha preparado por el procedimiento descrito por Julian y Sturgis (1), consistente en la condensación del ditiocarbamato amónico con cloroacetato sódico y posterior ciclación en medio ácido:



El ditiocarbamato amónico se ha obtenido pasando una corriente de anoniaco seco durante 3 - 4 horas, sobre una mezcla de sulfuro de carbono (250 gr), etanol (200 ml) y éter etílico (200 ml), contenida en un matraz refrigerado con una mezcla de agua-hielo.

El ditiocarbamato amónico obtenido (160 gr) se disuelve en agua, y se adicionan 295 gr de cloroacetato sódico. La mezcla se enfría sobre un baño de hielo, y se agita, dando lugar a un color oscuro que va pasando a amarillo. La solución obtenida se acidifica con ácido clorhídrico concentrado (300 ml) y se calienta a unos 80-90°C. Finalmente se deja reposar en la nevera durante unas 12 horas, precipitando la rodanina en forma de cristales de color amarillo anaranjado. Se recristaliza en ácido acético glacial, obteniéndose un producto puro, de color blanco, con punto de fusión de 170°C, coincidente con el que se indica en la bibliografía (1).

2.2.2. Preparación de las 5-(1-Naftiliden) y 5-(2-Naftiliden) rodaninas

En la bibliografía existen varias referencias sobre la condensación de aldehídos aromáticos con la rodanina (2-5), basados en la adición aldólica del grupo metileno activado, de los cuales hemos seguido el propuesto por Campaigne y Cline (2).

El procedimiento de obtención de las dos 5-Naftilidén-rodaninas es totalmente similar; la técnica experimental consiste en preparar una disolución equimolecular de rodanina y aldehído aromático en una mezcla de ácido acético glacial y acetato sódico anhidro (éste último con un exceso de tres veces sobre la cantidad de aldehído). La mezcla se lleva a reflujo sobre un baño de parafina durante un tiempo de unos 15 a 20 minutos. Para facilitar la reacción, es preferible añadir el aldehído en último lugar, una vez que la rodanina y el acetato sódico se han disuelto.

La formación de los productos de condensación se aprecia por la aparición de un precipitado de color rojo. Transcurrido el intervalo de tiempo citado, se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra y lava el precipitado, con ácido acético glacial, etanol y finalmente con agua, y se seca en la estufa a 110°C.

El rendimiento de estas síntesis es del 90 % para el derivado 1-Naftil, y del 40 % para el 2-Naftil, valores coincidentes con los obtenidos por Campaigne y Cline.

La purificación de ambos condensados se ha llevado a cabo por recristalización en ácido acético glacial. Los puntos de fusión de los productos finalmente obtenidos han sido de 225-226°C para la 5-(1-Naftilidén)-rodanina, y de 270-271°C para la 5-(2-Naftilidén)-rodanina, valores ambos ligeramente superiores a los indicados en la bibliografía (2).

2.2.3. Obtención de los ácidos 3-(1-Naftil) y 3-(2-Naftil) 2-mercaptopropenoicos.

A partir de los productos intermedios de condensación se han obtenido los mercaptoácidos correspondientes mediante hidrólisis de los condensados en medio fuertemente alcalino.

El método seguido ha consistido en tratar los condensados con una solución de NaOH al 15 %, manteniendo una temperatura de 80-90°C en un baño de agua, durante un tiempo de 20 a 25 minutos, manteniendo siempre una atmósfera inerte haciendo burbujear nitrógeno por la disolución para minimizar la oxidación del mercaptoácido en medio básico.

Durante la hidrólisis se hace aparente un ligero olor al aldehído de partida debido a la descomposición parcial del condensado.

La disolución obtenida se filtra al vacío sobre un crisol filtrante del No. 4, y se deja enfriar en la nevera. Posteriormente se acidifica con HCl 6 M, precipitando el mercaptoácido de color amarillo. El producto final se filtra y lava con agua, y se seca al vacío sobre cloruro cálcico. El rendimiento de la hidrólisis y precipitación es de un 80 % para el ácido 31N2MP, y de un 70-75 % para el 32N2MP.

Ambos mercaptoácidos se purifican por doble recristalización en benceno, manteniendo una atmósfera de nitrógeno para

evitar su posible oxidación. Los productos obtenidos se lavan con hexano y finalmente se secan en un desecador de vacío.

Los mercaptoácidos purificados se obtienen como cristales aciculares de color amarillo, de punto de fusión de 178°C para el ácido 31N2MP, y de 170°C para el ácido 32N2MP, concordantes con los obtenidos por Campaigne y Cline.

2.3. Análisis elemental

Se ha realizado el análisis elemental de los mercaptoácidos una vez purificados. El contenido en azufre se ha determinado por oxidación a ión sulfato y precipitación con Ba^{2+} (6). El contenido en carbono e hidrógeno se ha determinado por combustión en el Instituto de Química Orgánica Aplicada de Cataluña (C.S.I.C.). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 2.1: análisis elemental

		% C	% H	% S
ác. 31N2MP	calculado	64.60	4.38	13.90
	hallado	64.7	4.3	13.7
ác. 32N2MP	calculado	64.60	4.38	13.90
	hallado	64.9	4.3	13.7

2.4. Determinación cuantitativa

Los ácidos 3-naftil-2-mercaptopropenoicos presentan dos grupos ácidos, correspondientes a los grupos carboxílico y tiol, que se pueden valorar con una base fuerte, observándose dos saltos bien diferenciados en su curva de valoración debido a que sus valores de pK_a están lo suficientemente separados (aproximadamente $pK_a=4$ para el grupo carboxílico y 8.8-9.3 para el grupo tiol). Aprovechando esta característica se ha determinado la pureza de los productos obtenidos mediante valoración potenciométrica ácido-base.

Por otra parte, debido al carácter reductor del grupo tiol, éste puede ser determinado también por valoración redox con iodo, pasando a disulfuro y empleando almidón como indicador, para poder controlar la posible oxidación del grupo mercapto.

Debido a la escasa solubilidad de los reactivos en agua las valoraciones se han llevado a cabo en mezcla de agua-etanol en la proporción 2:1 aproximadamente.

2.4.1. Valoraciones potenciométricas

A pesar de que se ha comentado que la diferencia entre los valores de pK_a de los grupos carboxílico y tiol es lo suficientemente elevada para poder diferenciar ambos grupos áci-

dos, para apreciar correctamente el grupo tiol es necesario llevar a cabo las valoraciones a una fuerza iónica elevada (aproximadamente 1.5 M en NaCl ó KCl) para aumentar la acidez de dicho grupo. Este hecho esta en concordancia con resultados obtenidos anteriormente (7) para el ácido 31N2MP, que en medio agua-etanol al 50 % (v/v) los grupos carboxílico y tiol tienen unos pKa, respectivamente, de 4.18 y 9.80 a una fuerza iónica de 0.2 M, y de 4.07 y 9.30 a fuerza iónica 1 M.

Procedimiento:

Se pesa una cantidad aproximada 20-25 mg de mercaptoácido y se disuelven en 20 ml de etanol. Se añaden 40 ml de agua y se ajusta la fuerza iónica con la cantidad necesaria de NaCl. Se valora con NaOH 0.1 M (con microbureta de 2 ml), burbujeando nitrógeno para mantener una atmósfera inerte. El pH de la disolución se mide con un pH-metro Radiometer 28 equipado con un electrodo de vidrio Radiometer G 202 C y un electrodo de referencia Radiometer K 401 de calomelanos.

Ejemplos de las curvas de valoración obtenidas se representan en las figuras 2.1 y 2.2, correspondiendo a los ácidos 31N2MP y 32N2MP, respectivamente. Los resultados obtenidos de estas valoraciones demuestran que los dos mercaptoácidos pueden ser determinados cuantitativamente mediante valoración potenciométrica ácido-base.

En la tabla 2.2 se resumen los resultados obtenidos para estas determinaciones, las cuales muestran que los productos presentan una pureza superior al 99%.

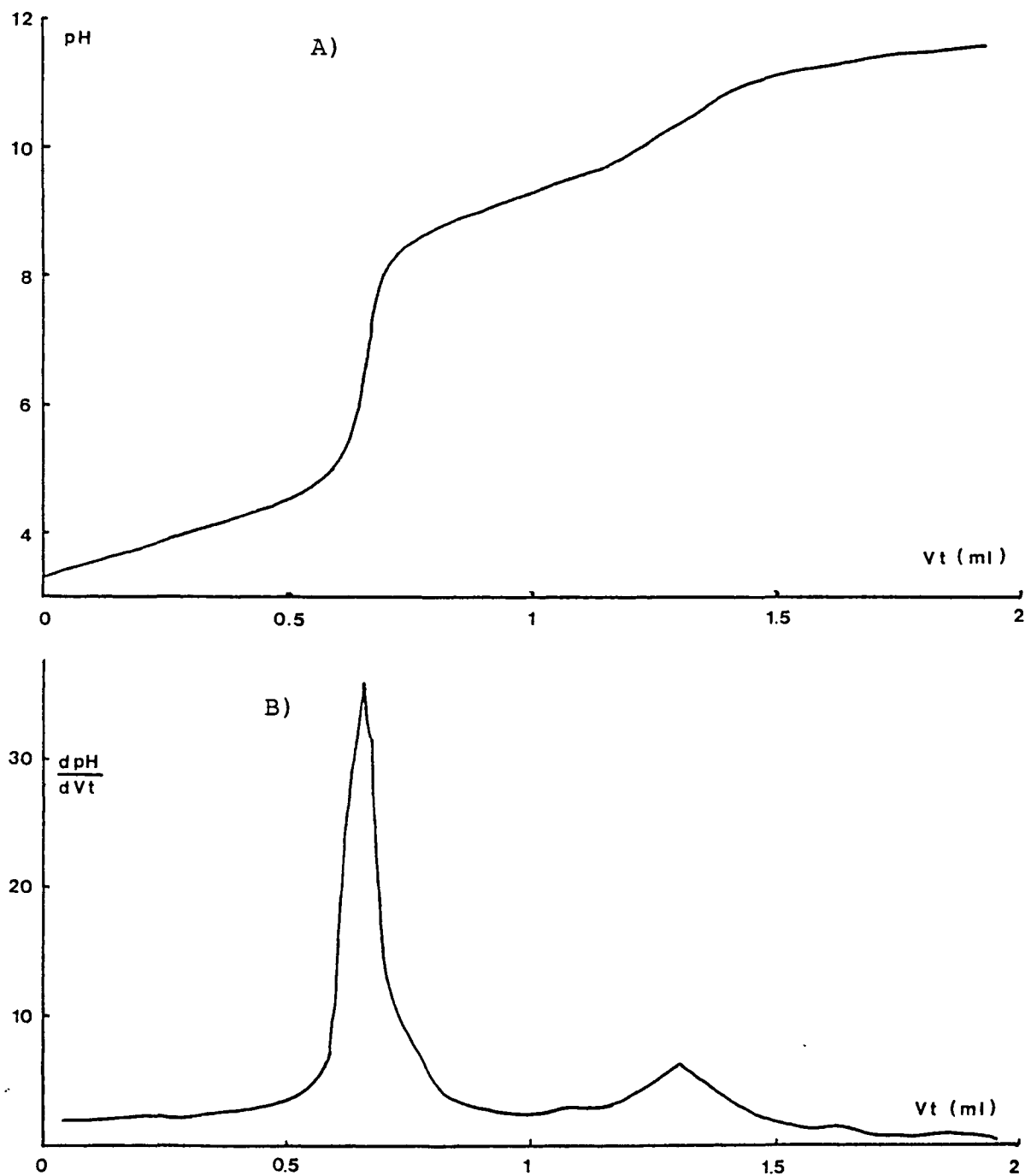


Figura 2.1: valoración potenciométrica del ácido 31N2MP (A)
curva derivada (B)

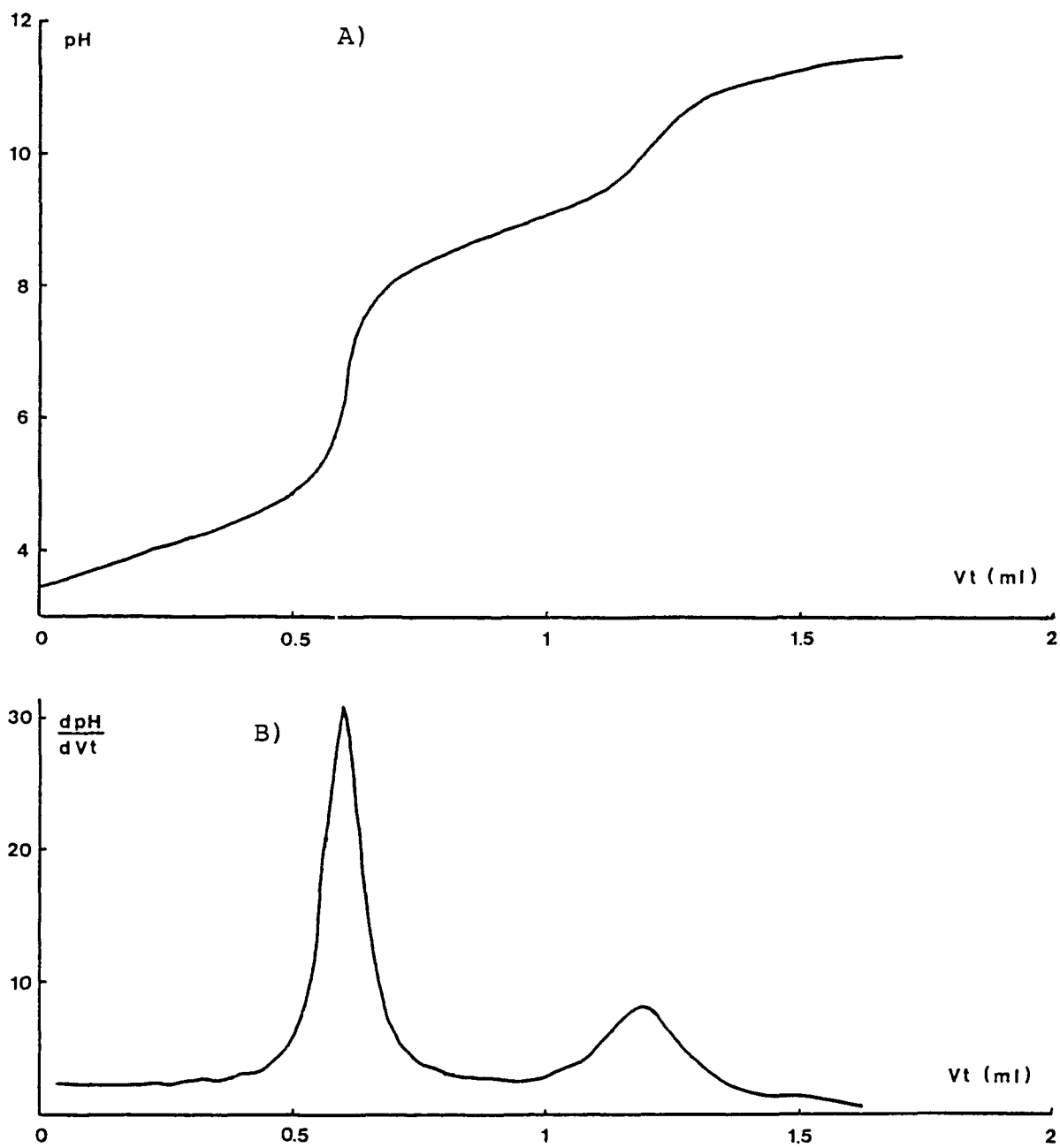


Figura 2.2: valoración potenciométrica del ácido 32N2MP (A) y curva derivada (B)

Tabla 2.2: valoraciones ácido-base

	mmol sust.	meq. -COOH	meq. -SH	%-COOH	%-SH
31N2MP	0.0890	0.0888	0.0886	99.8	99.6
	0.0968	0.0971	0.0957	100.3	98.9
	0.1055	0.1050	0.1045	99.5	99.1
32N2MP	0.0821	0.0819	0.0817	99.7	99.5
	0.0853	0.0851	0.0850	99.8	99.6
	0.0957	0.0959	0.0951	100.2	99.4

2.4.2. Valoraciones iodométricas

La valoración redox iodométrica del grupo tiol de los mercaptoácidos se basa en la reacción:



Como solución valorante se podría utilizar directamente una solución de iodo etanólica, pero en general no da lugar a buenos resultados debido a la lentitud de la reacción. Otros métodos posibles son mediante la adición de un exceso de solución de iodo, y valorar por retroceso con tiosulfato (8), sin embargo, este método no suele dar resultados reproducibles, debido a una sobreoxidación del grupo mercapto a sustancias secundarias, como grupos sulfónicos o sulfénicos.

En este trabajo hemos empleado el método propuesto por Okuda (9) para la valoración de mercaptanos. En este método se

emplea como valorante una solución patrón de iodato potásico, realizándose la valoración directamente en medio acético y con un exceso de ioduro potásico. Un método similar es el propuesto por Leussing y Kolthoff (10), en el que la valoración se lleva a cabo en medio sulfúrico.

En todos los métodos comentados previamente se emplea almidón como indicador.

El hecho de trabajar en medio hidroalcohólico, por la escasa solubilidad de estos productos en agua hace que el punto final no sea tan nítido como en medio acuoso.

El procedimiento utilizado ha dado resultados satisfactorios para ambos mercaptoácidos, y concordantes con la pureza de los productos obtenida mediante valoración potenciométrica ácido-base.

Procedimiento

Se pesan unos 20 mg de mercaptoácido, y se disuelven en 30 ml de etanol. Se añaden 50 ml de agua, 0.5 gr de ioduro potásico exento de iodo, y finalmente 5 ml de ácido acético 2 M. La disolución se valora con iodato potásico 0.05 N y almidón como indicador. En la tabla 2.3 se presentan los resultados correspondientes a algunas de las valoraciones iodométricas efectuadas.

Tabla 2.3: valoraciones redox

	mmol sust.	meq. -SH	% -SH
31N2MP	0.0674	0.0665	98.7
	0.0743	0.0740	99.6
	0.0848	0.0843	99.5
32N2MP	0.0849	0.0844	99.4
	0.0913	0.0910	99.7
	0.0832	0.0834	100.2

2.5. Características de los reactivos.

Dada la ausencia de referencias bibliográficas acerca de los mercaptoácidos objeto de la presente memoria, aparte de su preparación y espectros UV-visible (2), se ha procedido a la determinación de algunas de sus características con el fin de contribuir a su identificación y mejor conocimiento. Para ello se ha estudiado su solubilidad en diferentes disolventes, estabilidad en disolución, características espectrales en U.V.-visible, infrarrojo, R.M.N. y sus constantes de disociación en medio acuoso. Características que nos permitirán comparar estos mercaptoácidos con otros compuestos similares estudiados previamente en este Departamento.

2.5.1. Solubilidades en diferentes disolventes.

Las solubilidades de ambos mercaptoácidos se han determinado a 25°C , para distintos disolventes de diferente polaridad, siguiendo la técnica propuesta por Wittenberger (11).

El método está basado en la preparación de una disolución saturada en caliente del producto en estudio en el disolvente en que se desea hallar la solubilidad. A continuación se deja reposar en un baño termostatzado a 25±0.1 C° durante 24 horas para llegar a su equilibrio. La solución obtenida se filtra, y se toma un volumen determinado (2 ml) que se deja evaporar en las condiciones más suaves posible sobre un crisol previamente tarado, y finalmente se pesa el residuo. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 2.4, expresados en gramos de soluto por cada 100 ml de disolución saturada.

Los resultados indican la escasa solubilidad en agua de los mercaptoácidos, mientras que en acetona y etanol son apreciablemente más solubles que en el resto de disolventes estudiados. En vistas a posteriores estudios sobre estos compuestos, el etanol será el disolvente idóneo, ya que aunque en acetona sean más solubles, su mayor volatilidad no la hace aconsejable.

Tabla 2.4: solubilidades a 25°C

(en gr de soluto/100 ml de disolvente)

Disolvente	31N2MP	32N2MP
agua	<0.1	<0.1
etanol	5.5	3.6
alcohol isoamílico	1.9	1.7
acetona	6.3	5.3
metil isobutil cetona	3.9	3.5
cloroformo	3.0	3.2
éter etílico	4.0	3.7
tolueno	0.8	1.0
benceno	1.0	1.2
hexano	<0.1	<0.1

2.5.2. Espectro Infrarrojo

Se han realizado los espectros infrarrojos de los reactivos en pastilla de KBr, a una concentración aproximada del 0.5 %, en un espectrofotómetro Beckman modelo 4.260.

Para la asignación de las bandas características de absorción de los mercaptoácidos se han tenido en cuenta las diferentes tablas de que se dispone en la bibliografía (12, 13). Dada la similitud de gran parte del espectro infrarrojo para ambos compuestos, la asignación de las bandas será tratada de forma conjunta. En las figuras 2.3 y 2.4 se representan los espectros obtenidos, y en la tabla 2.5 se resumen las principales bandas características de ambos compuestos.

Tabla 2.5: bandas características I.R. (en cm^{-1})

banda	31N2MP	32N2MP
tensión S-H	2560	2555
alargamiento C=O	1680	1670
vibraciones del esqueleto (C=C)	1590 1500	1580 1500
deformación O-H	1410	1410
alargamiento C-O	1270	1260

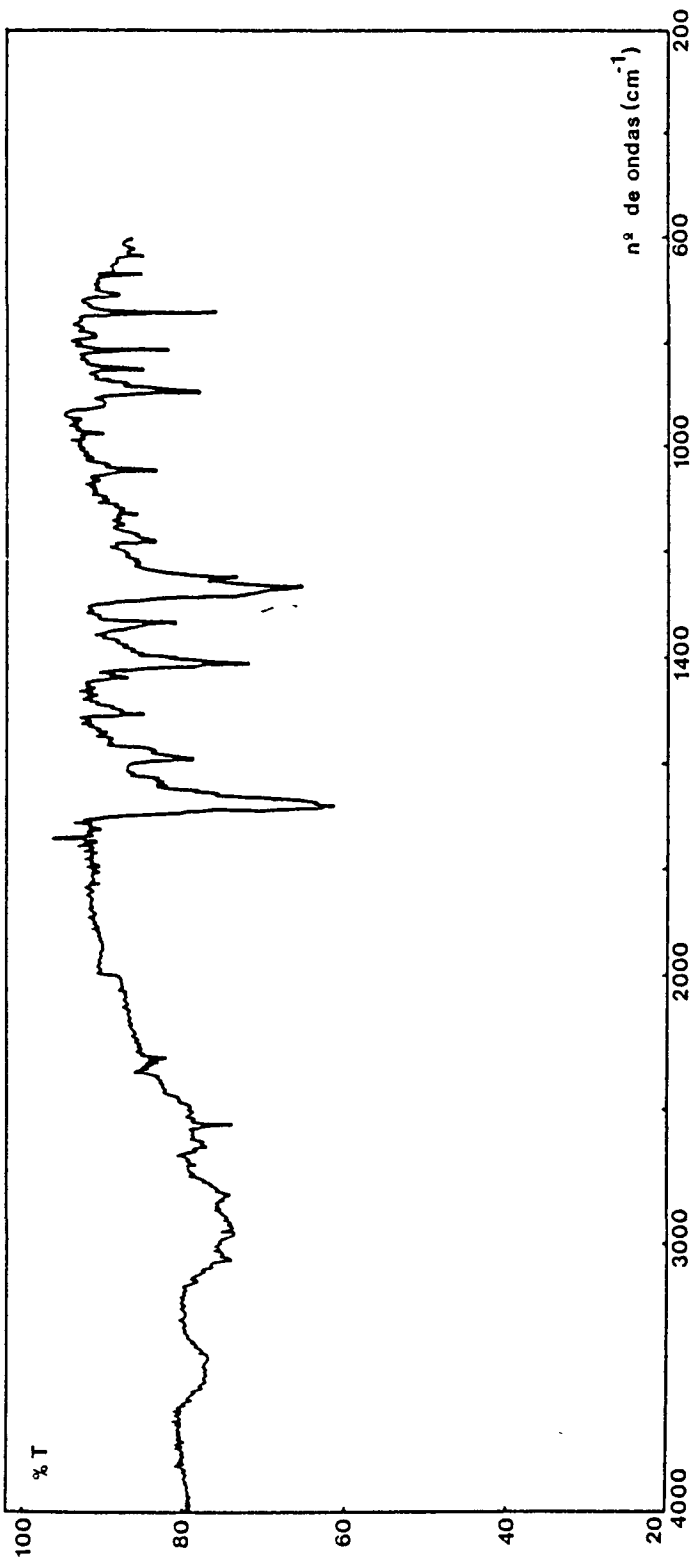


Figura 2.3: espectro infrarrojo del ácido 31N2MP

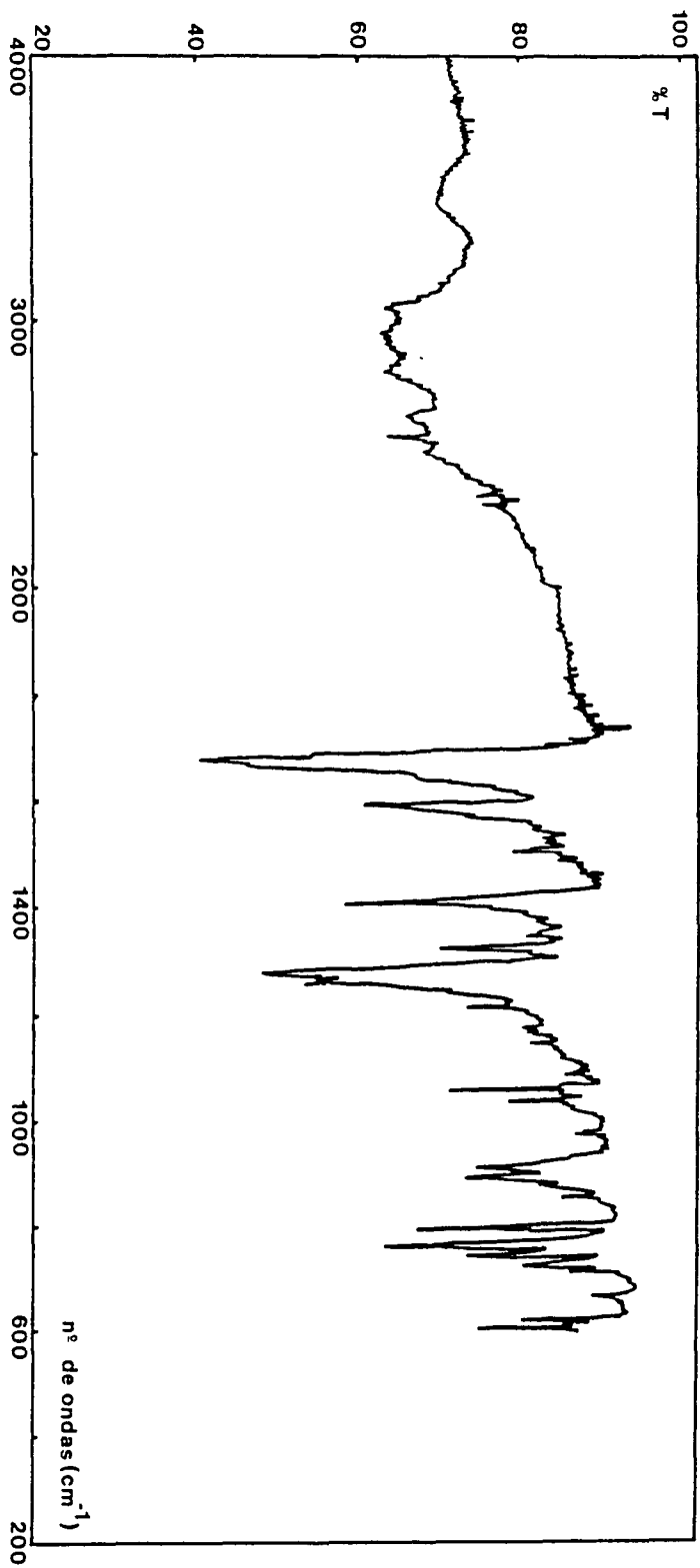


Figura 2.4: espectro infrarrojo del ácido 32N2MP

2.5.2.1. Asignación de bandas

Entre 2800 y 3100 cm^{-1} aparece una banda ancha para los dos mercaptoácidos que se desdobra en tres picos en ambos casos. Esta banda corresponde al stretching del enlace O-H, que normalmente aparece en esa zona.

La banda de tensión del enlace S-H es una banda de poca intensidad, pero lo suficientemente clara para poder ser asignada, apareciendo a 2560 cm^{-1} en el ácido 31N2MP, y a 2555 cm^{-1} en el 32N2MP. No se observa la banda correspondiente al enlace S=C, lo que pone de manifiesto que en estado sólido los mercaptoácidos se encuentran en forma tiol.

Las bandas características del grupo carboxilo, correspondientes al alargamiento del enlace C=O, deformación del enlace O-H y alargamiento del C-O aparecen como bandas fuertes, que en el caso del ácido 31N2MP están situadas a 1680, 1410 y 1270 cm^{-1} , respectivamente. Para el caso del ácido 32N2MP las bandas de alargamiento de los enlaces C=O y C-O aparecen ligeramente desplazadas a 1680 y 1270 cm^{-1} , respectivamente, mientras que la correspondiente a la deformación del enlace O-H aparece a la misma frecuencia (1410 cm^{-1}). Ambos mercaptoácidos presentan una banda solapada a la de deformación del enlace C-O, situada a 1250 cm^{-1} en el ácido 31N2MP, y a 1240 en el 32N2MP.

Los grupos naftaleno presentan unas bandas de intensidad media que aparecen solapadas, situadas a 1590 cm^{-1} en el 31N2MP y a 1580 cm^{-1} en el 32N2MP. Otra banda característica de este grupo aparece a 1500 cm^{-1} en ambos mercaptoácidos. Estas ban-

das corresponden a las vibraciones del esqueleto aromático en el plano (enlaces C=C).

En el ácido 31N2MP aparece una banda a 1320 cm^{-1} (1330 en el 32N2MP) que puede ser debida a la deformación de enlaces C-H.

En la zona de aproximadamente 1000 a 600 cm^{-1} es donde se hacen aparentes las mayores diferencias en el espectro de ambos compuestos, y corresponde a las bandas de absorción de las deformaciones fuera del plano del esqueleto aromático. El ácido 32N2MP presenta bandas claramente definidas a 1040 , 890 , 850 , 810 y 730 cm^{-1} , mientras que en el 31N2MP las bandas aparecen agrupadas en cuatro zonas diferenciadas: en primer lugar tenemos dos bandas situadas a 1050 y 1030 cm^{-1} ; cuatro bandas solapadas a 910 , 890 , 870 y 850 cm^{-1} ; seis bandas a 795 , 775 , 760 , 750 , 730 y 715 cm^{-1} , y finalmente dos bandas en el extremo de espectro, a 620 y 610 cm^{-1} .

2.5.3. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear

Se han realizado los espectros RMN de los mercaptoácidos, disueltos en cloroformo deuterado, en un instrumento Varian XL 200.

Las figuras 2.5 y 2.6 muestran los espectros obtenidos. Su interpretación se ha llevado a cabo mediante la ayuda de tablas (14, 15, 16, 17), estando resumida en las tablas 2.6 y 2.7. Como se observa en los espectros y las tablas de resultados, una de las diferencias más importantes entre ambos mercaptoácidos es el mayor desplazamiento del protón no. 3 en el caso del ácido 31N2MP, además de la diferente forma del espectro de la zona aromática.

Para ambos mercaptoácidos no se observa en el espectro el protón del ácido carboxílico, ya que sufre desplazamientos más altos que los representados. Por otra parte, la señal debida al protón del grupo mercapto es muy débil, aunque su observación depende mucho de las condiciones y de la concentración de muestra (14). Para intentar apreciar el protón de grupo tiol se han llevado a cabo los espectros en acetona deuterada, dada la mayor solubilidad de los reactivos en este disolvente. Aunque en este caso se ha perdido resolución en la zona aromática, el protón del grupo tiol se ha observado perfectamente, presentando un mayor desplazamiento en el ácido 32N2MP que en el 31N2MP.

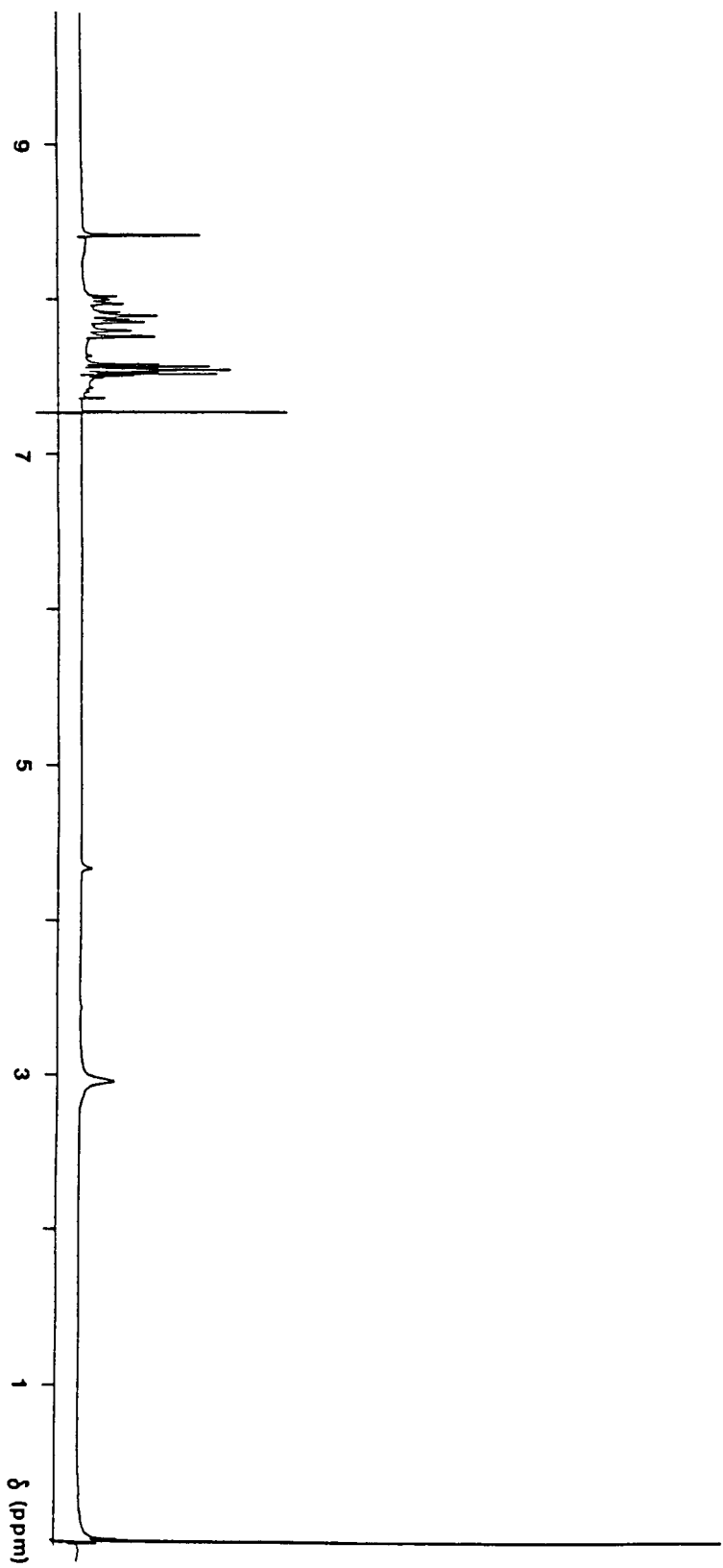


Figura 2.5: espectro RMN del ácido 3IN2MP

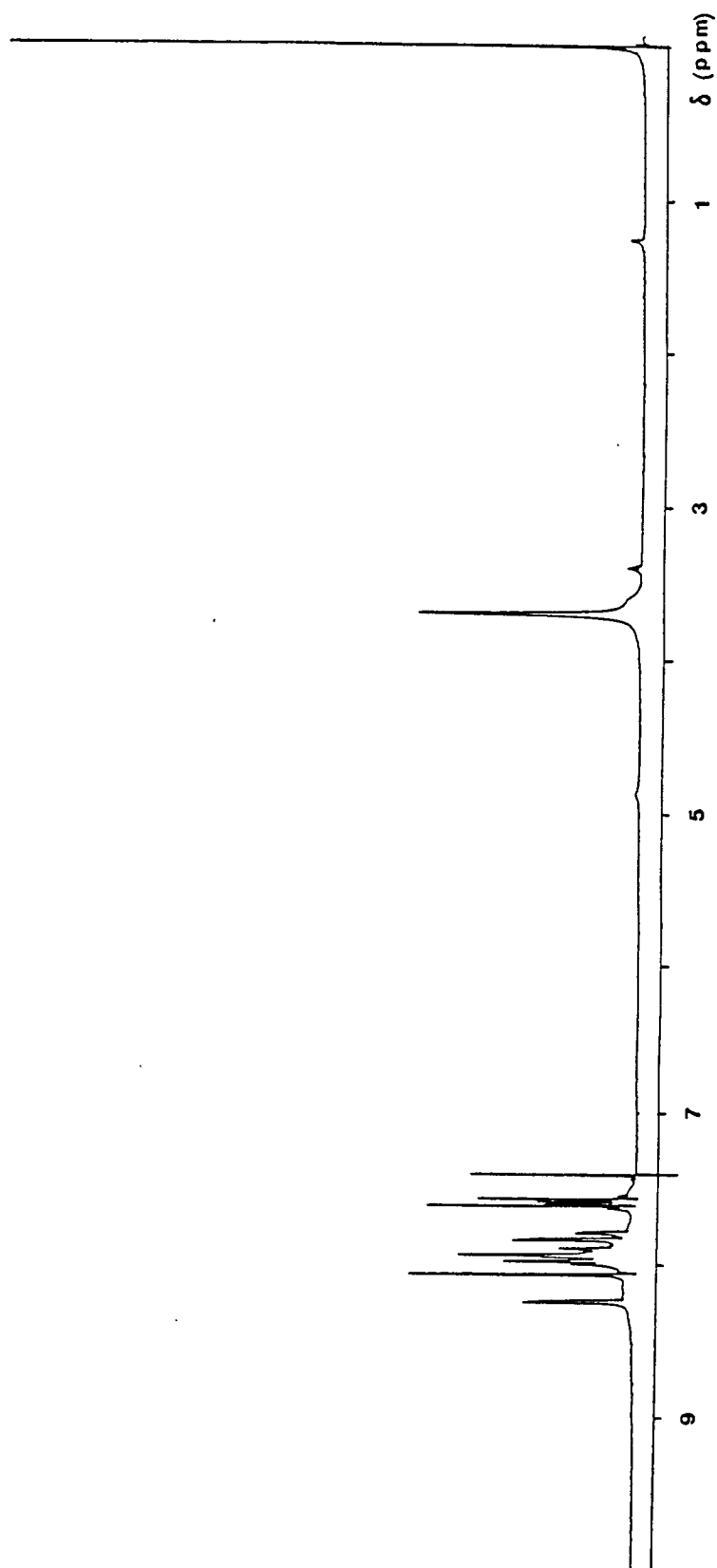
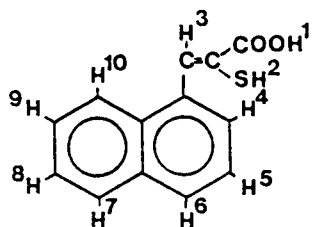


Figura 2.6: espectro RMN del ácido 32N2MP

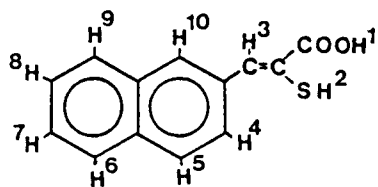
Tabla 2.6: desplazamientos del ácido 31N2MP

(en cloroformo deuterado; s: singulete,
d: doblete, t: triplete)



<u>protón</u>	<u>δ(ppm)</u>
1	-
2	4.27 (acetona)
3	8.42 s
4	7.90 d
5	7.99 t
6	7.80 d
7	7.58 d
8	7.55 t
9	7.57 t
10	7.86 d

Tabla 2.7: desplazamientos del ácido 32N2MP



<u>protón</u>	<u>δ(ppm)</u>
1	-
2	4.70 (acetona)
3	8.17 s
4	7.90 d
5	7.73 d
6	7.76 d
7	7.50 t
8	7.55 t
9	7.86 d
10	7.99 s

2.5.4. Espectros Ultravioleta-Visible

Se han realizado los espectros UV-Visible de los mercaptoácidos en disolución acuosa y a diferentes pH con objeto de estudiar las características espectrales correspondientes a las distintas formas iónicas y molecular de los compuestos.

Este estudio nos permitirá establecer diferencias y/o analogías entre los dos mercaptoácidos en cuanto a su comportamiento en disolución y también servirá como paso previo a la determinación espectrofotométrica de sus equilibrios de disociación ácido-base. Igualmente se han realizado los espectros de los reactivos disueltos en etanol para compararlos con los datos encontrados en la bibliografía (2).

La temperatura de trabajo ha sido de $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$, y la fuerza iónica de 0.1 M, ajustándola con NaClO_4 .

2.5.4.1. Parte experimental

La escasa solubilidad en agua de ambos mercaptoácidos nos ha obligado a trabajar a bajas concentraciones de éstos (del orden de 10^{-5} M) para evitar su precipitación. Por otra parte, se ha procurado evitar en lo posible la oxidación de los mercaptoácidos a estas bajas concentraciones desaireando previamente todas las disoluciones a emplear burbujeando nitrógeno sobre ellas.

Aparatos

Se ha utilizado un espectrofotómetro Beckman, modelo Acta M-VII, de doble haz y con apertura de rendija variable. La zona espectral estudiada ha sido de 500 a 200 nm. Las cubetas de cuarzo utilizadas tenían un camino óptico de 1 cm.

Para la medida del pH se ha empleado un pH-metro Radiometer PHM-84, con electrodo de vidrio Radiometer G 202 B, y de referencia de Ag/AgCl Radiometer K 801.

Disoluciones

Las disoluciones de trabajo se han preparado a partir de una solución stock de los mercaptoácidos en etanol (aproximadamente 0.002-0.005 M), de manera que la concentración final de mercaptoácido sea de 3 a 5×10^{-5} M.

Para conocer los espectros de las especies puras (molecular, monoaniónica y dianiónica) se han disuelto los mercaptoácidos en ácido perclórico 0.1 M, en tampón de fosfatos, y en hidróxido sódico 0.01 M, respectivamente. Para el ajuste de la fuerza iónica a 0.1 M se añade la cantidad necesaria de perclorato sódico.

2.5.4.2. Resultados

En las figuras 2.7 y 2.8 se representan los espectros UV-Visible de los ácidos 31N2MP y 32N2MP, respectivamente, en medio acuoso a diferentes pH y en medio etanólico.

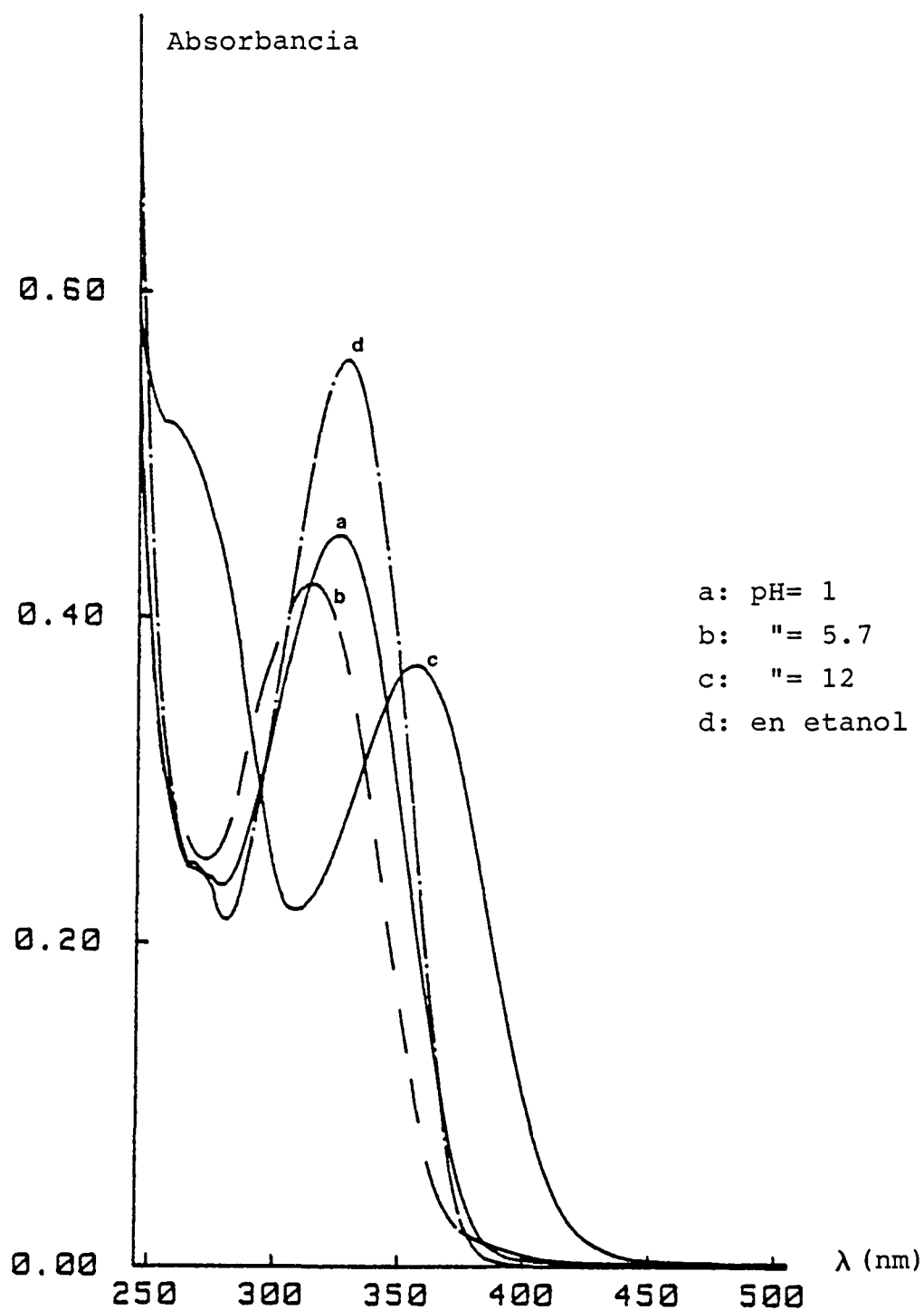


Figura 2.7: espectros UV-visible del ácido
31N2MP ($C_1 = 5.05 \times 10^{-5}$ M)

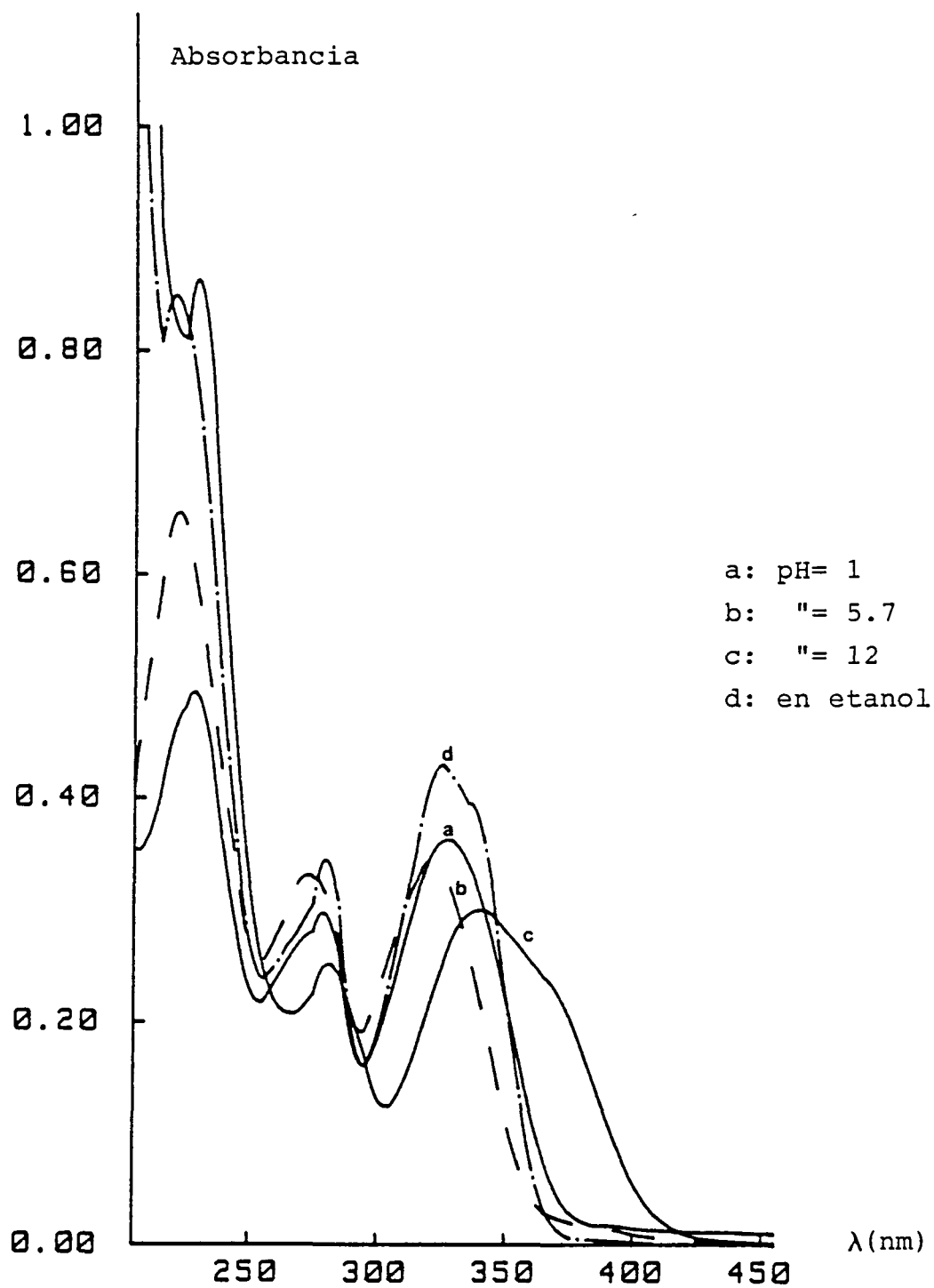


Figura 2.8: espectros UV-visible del ácido
32N2MP ($C_1 = 1.9 \times 10^{-5}$ M)

En medio acuoso, la forma molecular del ácido 31N2MP presenta una banda de absorción situada a 323 nm ($\log \xi = 3.96$), que en la forma monoaniónica, debido a la ionización del grupo carboxilo, sufre un desplazamiento hacia el azul (absorción máxima a 313 nm), y de menor intensidad ($\log \xi = 3.91$) al ionizarse el grupo carboxilo. La disociación completa del grupo tiol (pH=12) da lugar a un desplazamiento de la banda hacia el rojo (máximo a 355 nm, $\log \xi = 3.82$), apareciendo un hombro a 257 nm. Las tres especies presentan una fuerte banda de absorción hacia 250 nm.

El espectro del ácido 31N2MP disuelto en etanol presenta características similares al obtenido en disolución acuosa en medio ácido, con la banda de absorción desplazada ligeramente hacia el rojo, y con un efecto hipercrómico ($\lambda_{\max} = 325$ nm, $\log \xi = 4.03$), presentando un hombro en la misma zona que el correspondiente a la forma completamente disociada (260-265 nm), pero de intensidad mucho menor ($\log \xi = 3.68$).

El espectro del ácido 32N2MP, a diferencia del 1-Naftil, presenta tres bandas de absorción bien definidas. De ellas, la más característica está situada, análogamente al ácido 31N2MP, entre 320-350 nm. Esta banda, en la forma molecular está situada a 328 nm ($\log \xi = 4.28$); la ionización del grupo carboxilo produce un desplazamiento hacia el azul, de manera análoga al ácido 31N2MP ($\lambda_{\max} = 321$ nm, $\log \xi = 4.20$). La ionización del grupo tiol en medio básico produce un desplazamiento del máximo a 340 nm ($\log \xi = 4.13$), y la aparición de un hombro

hacia 370-375 nm. En medio etanólico, esta banda presenta un máximo de absorción cercano al correspondiente de la forma molecular (327 nm) de mayor intensidad ($\log \xi = 4.35$), y que presenta un hombro a 345 nm.

Alrededor de 275 nm, aparece una banda, no observada en el ácido 31N2MP, que en la forma molecular presenta máximo de absorción a 272 nm ($\log \xi = 4.17$). En la forma monoaniónica está ligeramente desplazado hacia el azul (270 nm), con mayor absorción ($\log \xi = 4.23$). En medio básico fuerte esta banda disminuye de intensidad ($\lambda_{\max} = 272$ nm, $\log \xi = 4.10$). En medio etanólico, presenta la máxima absorción a la misma longitud de onda, siendo de mayor intensidad ($\log \xi = 4.21$).

Entre 200-240 nm, el ácido 32N2MP presenta una banda de fuerte absorción, cuya absorción máxima presenta gran variación en los diferentes medios. En medio básico es donde tiene la máxima absorción ($\lambda_{\max} = 230$ nm, $\log \xi = 4.64$), disminuyendo en la especie monoaniónica ($\lambda_{\max} = 222$ nm, $\log \xi = 4.54$), y en la forma molecular ($\lambda_{\max} = 228$ nm, $\log \xi = 4.41$). La disolución etanólica presenta una absorptividad similar a la de la forma dianiónica (a 224 nm, $\log \xi = 4.64$).

Las bandas de absorción comentadas se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 2.8: bandas de absorción en el UV-Visible¹

	31N2MP ²	32N2MP ³
medio acuoso:		
pH=1	323 (3.96)	228 (4.41)
		272 (4.17)
		328 (4.28)
pH=5.7	313 (3.91)	222 (4.54)
		270 (4.23)
		321 (4.20)
pH=12	257 (4.01) ⁴	230 (4.64)
		355 (3.82)
		272 (4.10)
		340 (4.13)
		372 (4.05) ⁴
medio etanólico:		
	265 (3.68) ⁴	224 (4.64)
	325 (4.03)	272 (4.21)
		327 (4.35)
		370 (4.23) ⁴

1: long. de onda en nm., en paréntesis $\log \xi$.

2: Conc.=0.052 mM

3: Conc.=0.019 mM

4: hombro.

2.5.5. Estabilidad en disolución

Debido al carácter reductor del grupo funcional -SH, los mercaptoácidos son sustancias que generalmente son poco estables en disolución, ya que la acción del oxígeno atmosférico provoca su oxidación con el tiempo.

El trabajo planteado en la presente memoria implica tener una certeza de que las disoluciones empleadas en los estudios de reaccionabilidad, equilibrios en disolución, etc., sean afectadas en la menor medida posible por esta oxidación. Por ello se ha realizado un estudio de la estabilidad con el tiempo de las disoluciones de los mercaptoácidos.

Dicho estudio se ha llevado a cabo sobre una disolución etanólica de las sustancias de concentración aproximadamente del 0.1 % (p/v), mediante valoración del grupo -SH en cada momento, con disolución de iodato potásico según el procedimiento descrito en el apartado 2.4.2, por tratarse de un método rápido y sencillo, y de suficiente precisión para nuestros propósitos.

Procedimiento:

Se preparan 250 ml de una disolución de mercaptoácido de concentración entre 3-4 mM en etanol previamente desaireado, de la cual se toman 20 ml a diferentes intervalos de tiempo. Las alícuotas se diluyen con 20-25 ml de agua, se añaden 0.5 gr de ioduro potásico y 5 ml de ácido acético 2 M. Se

valora con solución de iodato potásico 0.05 N utilizando almidón como indicador.

2.5.5.1. Resultados

En la figura 2.9 se representan los resultados obtenidos en forma de porcentaje de grupo -SH en función del tiempo transcurrido desde preparada la disolución.

Para el ácido 31N2MP se observa que la solución permanece estable (menos de un 2 % de oxidación) durante un tiempo de hasta 6 horas. El ácido 31N2MP es ligeramente menos estable (5 horas), aunque para ambos podemos considerar que este tiempo es suficiente para llevar a cabo los estudios de disociación y complejación, así como los de su reaccionabilidad.

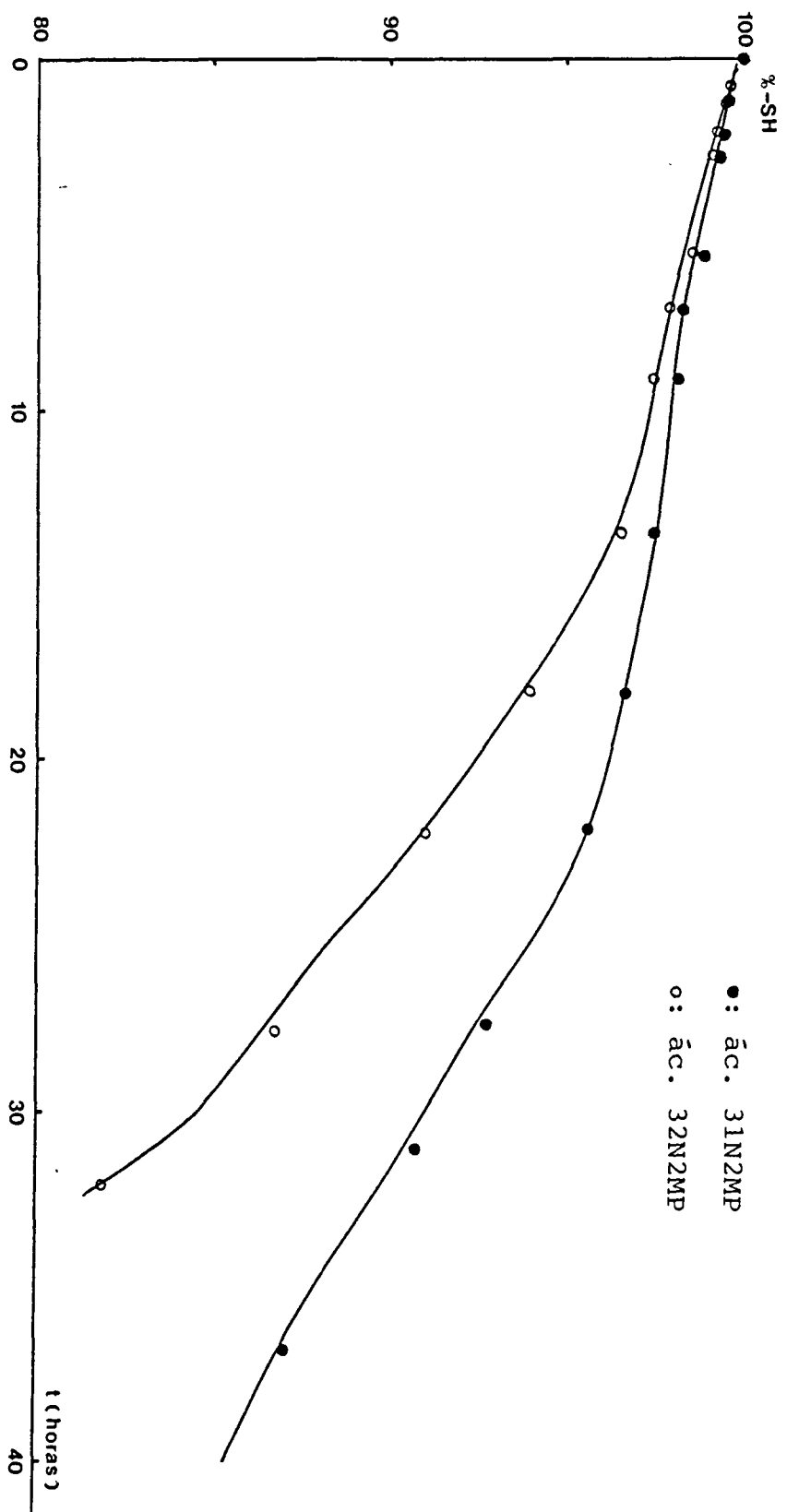


Figura 2.9: estabilidad en disolución de los mercaptoácidos (en etanol al 0.1 %).

2.6. Constantes de ionización en medio acuoso

Se han determinado las constantes de disociación de los grupos ácidos de los reactivos en medio acuoso como una de sus características principales, ya que la mayor o menor acidez de sus grupos funcionales está relacionada con la reaccionabilidad de estas sustancias con los iones inorgánicos y la variación de ésta con el pH del medio.

La técnica seguida en este caso ha sido la espectrofotométrica, ya que permite trabajar a bajas concentraciones de las sustancias, siendo adecuada para estos mercaptoácidos poco solubles en agua. Esta técnica también será empleada posteriormente para la determinación de algunas constantes de formación de complejos con iones metálicos en el mismo medio.

Las determinaciones se han realizado a una fuerza iónica constante de 0.1 M, ajustada con perclorato sódico, y a una temperatura de 25 ± 1 °C.

Para su determinación se ha procedido de dos formas: en primer lugar se ha realizado el cálculo analíticamente, tratando cada pK_a independientemente (18), y posteriormente se han determinado mediante el programa de mínimos cuadrados SQUAD (19, 20).

2.6.1. Método analítico

El cálculo de las constantes de ionización por este método, se basa en la diferencia de absorbancias que presentan las especies en equilibrio a una longitud de onda determinada al variar el pH de la disolución. Aunque este método sólo puede ser utilizado cuando existen sólomente dos especies en disolución (una sólo constante de ionización), en nuestro caso es adecuado para la determinación de las dos constantes, ya que los valores de pK_a de los grupos carboxílico y tiol están lo suficientemente separados como para considerar los equilibrios independientemente.

Las ecuaciones empleadas se pueden deducir considerando el equilibrio de disociación para un ácido monobásico:



$$pK_a = pH + \log \frac{(AH)}{(A^-)} \quad -2-$$

La absorbancia de una disolución a una longitud de onda determinada y a un pH determinado en la que coexistan la forma molecular y disociada de la sustancia será igual a:

$$A = A_{AH} + A_A = A' \cdot \alpha_1 + A'' \cdot \alpha_0 \quad -3-$$

Donde A' y A'' son las absorbancias que tendría la disolución si sólomente existiera la forma molecular o aniónica, res-

pectivamente, y a_1 y a_0 las fracciones molares que les corresponderían, respectivamente, al pH al que se encuentra la disolución, siendo:

$$a_0 = 1/(1+h/Ka) \quad \text{y} \quad a_1 = 1 - a_0 \quad -4-$$

Substituyendo estos valores en la ecuación 3, y reordenando los términos tenemos que:

$$A'' - A = (A - A') \cdot h/Ka \quad -5-$$

Y tomando logaritmos se obtiene finalmente:

$$pKa = pH + \log \frac{A'' - A}{A - A'} \quad -6-$$

La técnica experimental consiste en preparar una serie de disoluciones, de misma concentración y diferente pH, en las que tengamos equilibrio entre las formas molecular y disociada, y otras dos en las que tengamos sólo una especie, para conocer los valores de A'' y A' . A partir del pH de las disoluciones y sus absorbancias a determinadas longitudes de onda (preferiblemente donde haya mayor diferencia en las absorbancias de cada especie) se puede obtener un valor de pK_a para cada disolución. También se puede determinar gráficamente, representando $\log((A''-A')/(A-A'))$ frente al pH de la disolución, obteniendo una línea recta de pendiente unidad, cuya intersección con el eje de abscisas nos da el valor de pK_a .

2.6.2. Programa SQUAD

El funcionamiento de este programa será explicado posteriormente en el capítulo quinto, de estudio espectrofotométrico de equilibrios de complejación.

2.6.3. Parte experimental

Debido a la escasa solubilidad de los reactivos en agua, y en medio ácido, en la determinación del primer pKa, la concentración de mercaptoácido ha sido menor en la determinación del segundo. Por la misma razón, en el caso del ácido 32N2MP las concentraciones de trabajo han sido menores que en las del derivado 1-Naftil.

Para el cálculo de las constantes de disociación estequiométricas (en términos de concentración), los valores de pH de las disoluciones se transforman a valores de concentración de ión hidrógeno libre mediante el coeficiente de actividad del protón calculado según la ecuación de Davies (21):

$$-\log f_1 = \frac{A \cdot z^2 \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,1 \cdot z^2 \cdot I$$

(A = 0.512 a 25°C)

En nuestras condiciones de trabajo (25°C y fuerza iónica 0.1 M), el coeficiente de actividad calculado ha sido de 0.771 .

Procedimiento

Se han preparado varias series de disoluciones, de igual concentración dentro de una misma serie, y a diferentes pH. Las disoluciones se preparan a partir de una solución etanólica de mercaptoácido de concentración entre 1 - 5 mM, que

se diluye 100 veces en una disolución tampón para mantener el pH constante.

Se leen las absorbancias en la zona espectral desde 275 a 415 nm a intervalos de 10 nm, inmediatamente después de preparada la disolución para minimizar el problema de la posible oxidación. Finalmente se lee el pH de la disolución.

Reactivos utilizados

- Soluciones stock de los ácidos 31N2MP y 32N2MP, recién sintetizados y purificados, comprobada su pureza por valoración iodométrica.
- Soluciones tampón transparentes en la zona espectral cubierta, preparados según Perrin y Dempsey (21). Se han utilizado tampones de: ácido perclórico, ácido cloroacético, ácido acético, fosfatos, tris-hidroximetil-aminometano e hidróxido sódico.
- Perclorato sódico (Merck, P.A.) para ajustar la fuerza iónica a 0.1 M.

Aparatos

- Espectrofotómetro de doble haz Beckman, modelo Acta M-VII, equipado con cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

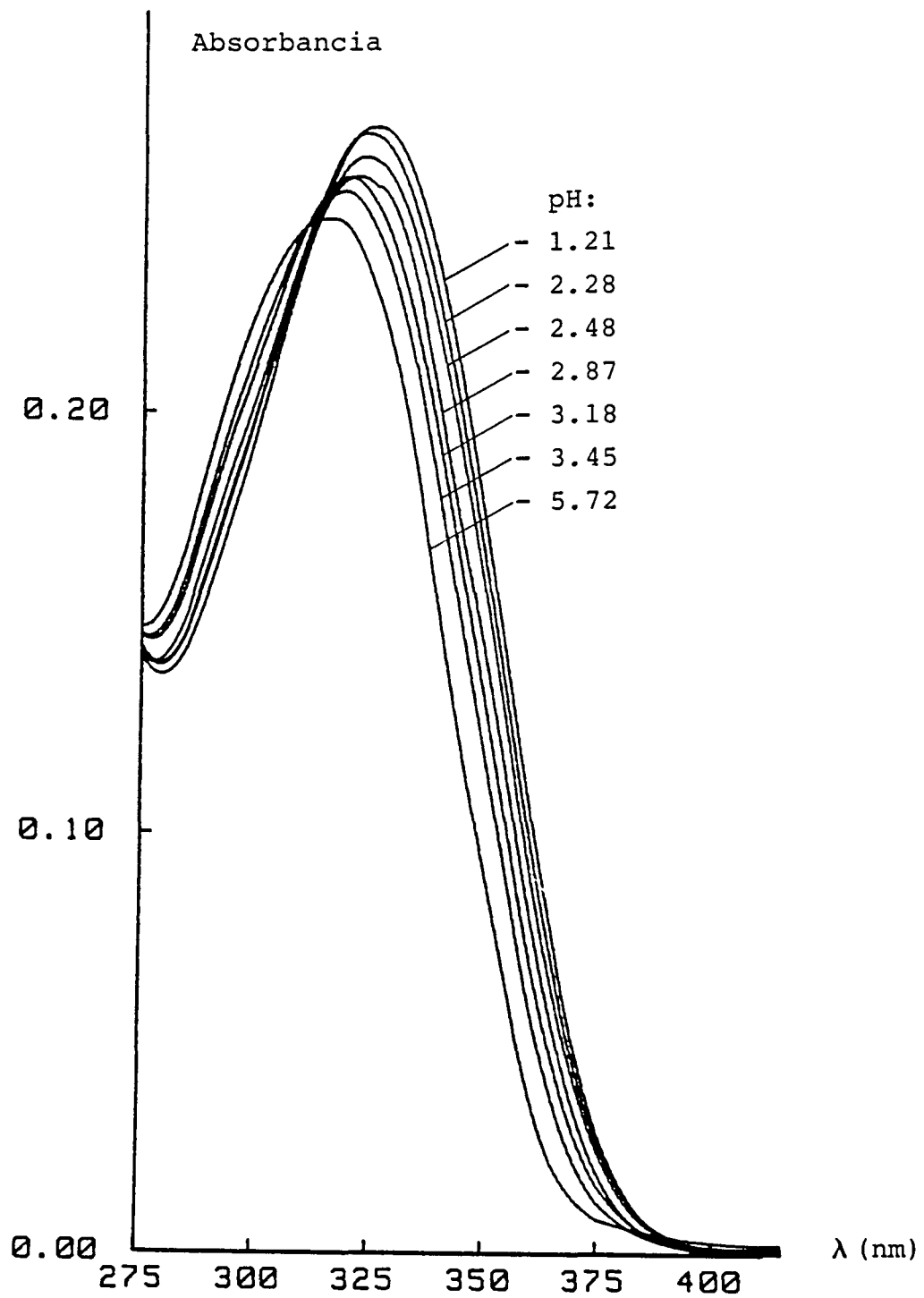


Figura 2.10: espectros para la determinación del pK_{a1} del ácido 31N2MP (serie 1N.1)

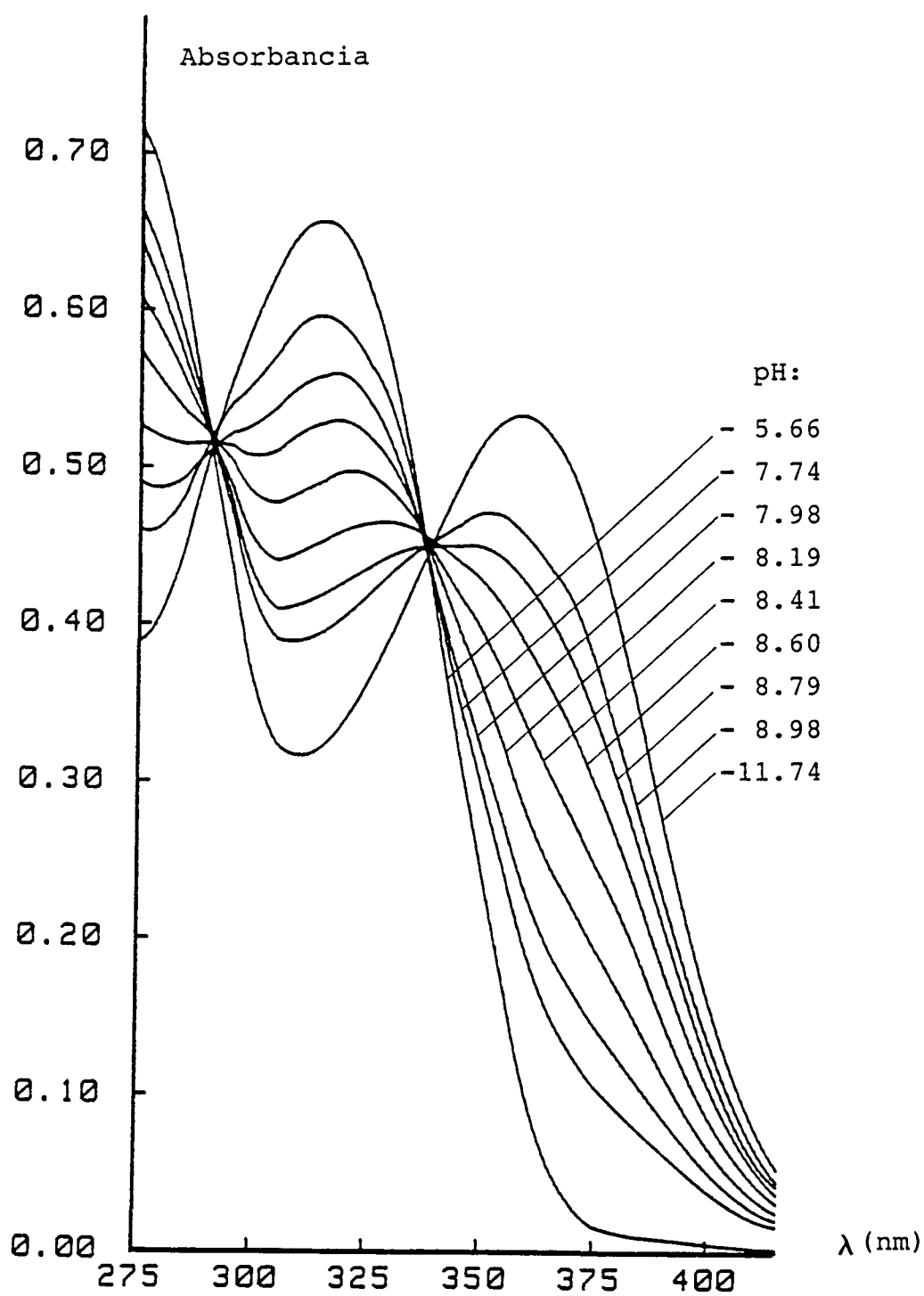


Figura 2.11: espectros para la determinación del pK_{a2} del ácido 31N2MP (serie 1N.4)

- Medidor de pH Radiometer, modelo PHM 84, con electrodos de vidrio Radiometer G 202 B y de referencia de Ag/AgCl K 801. En este último, la solución de KCl sat. había sido reemplazada por NaCl sat. para evitar la interferencia con los iones perclorato de las disoluciones de trabajo. Para la estandarización del pH-metro se han empleado tampones de 4.008, 6.685 y 9.180, según norma DIN 19266.

2.6.4. Resultados

Se han llevado a cabo dos series de experimentos para cada pKa de cada mercaptoácido. Los datos correspondientes a las series de espectros realizados se reseñan en el anexo 2.1 de este capítulo que corresponden a un total de 39 espectros para el ácido 31N2MP, y 38 para el 32N2MP. Por razones de índole práctico se presentan en forma de datos de entrada para el programa SQUAD. En las figuras 2.10 a 2.13 se representan algunos de los espectros realizados, mostrando su variación con el pH de la disolución.

La aplicación de los métodos analítico y gráfico se ha llevado a cabo a tres longitudes de onda para cada pKa, para minimizar posibles errores sistemáticos. Para los pKa correspondientes a los grupos carboxílicos se ha tomado unas longitudes de onda cercanas entre sí, alrededor de 315 a 375 nm, ya que a longitudes de onda más pequeñas las diferencias de absorbancia entre las especies molecular y monaniónica son

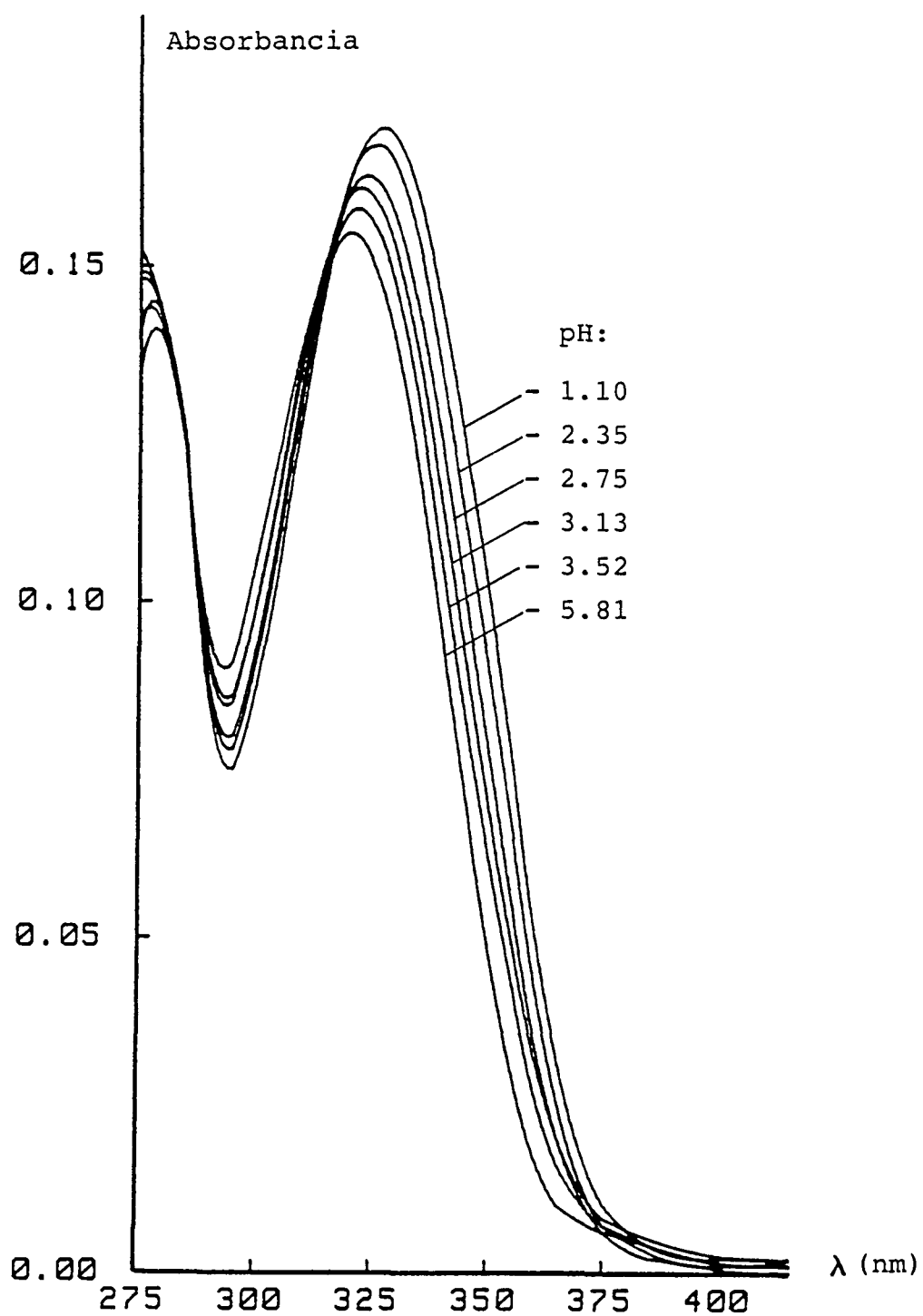


Figura 2.12: espectros de absorción para la determinación del pK_{a1} del ácido 32N2MP (serie 2N.1.)

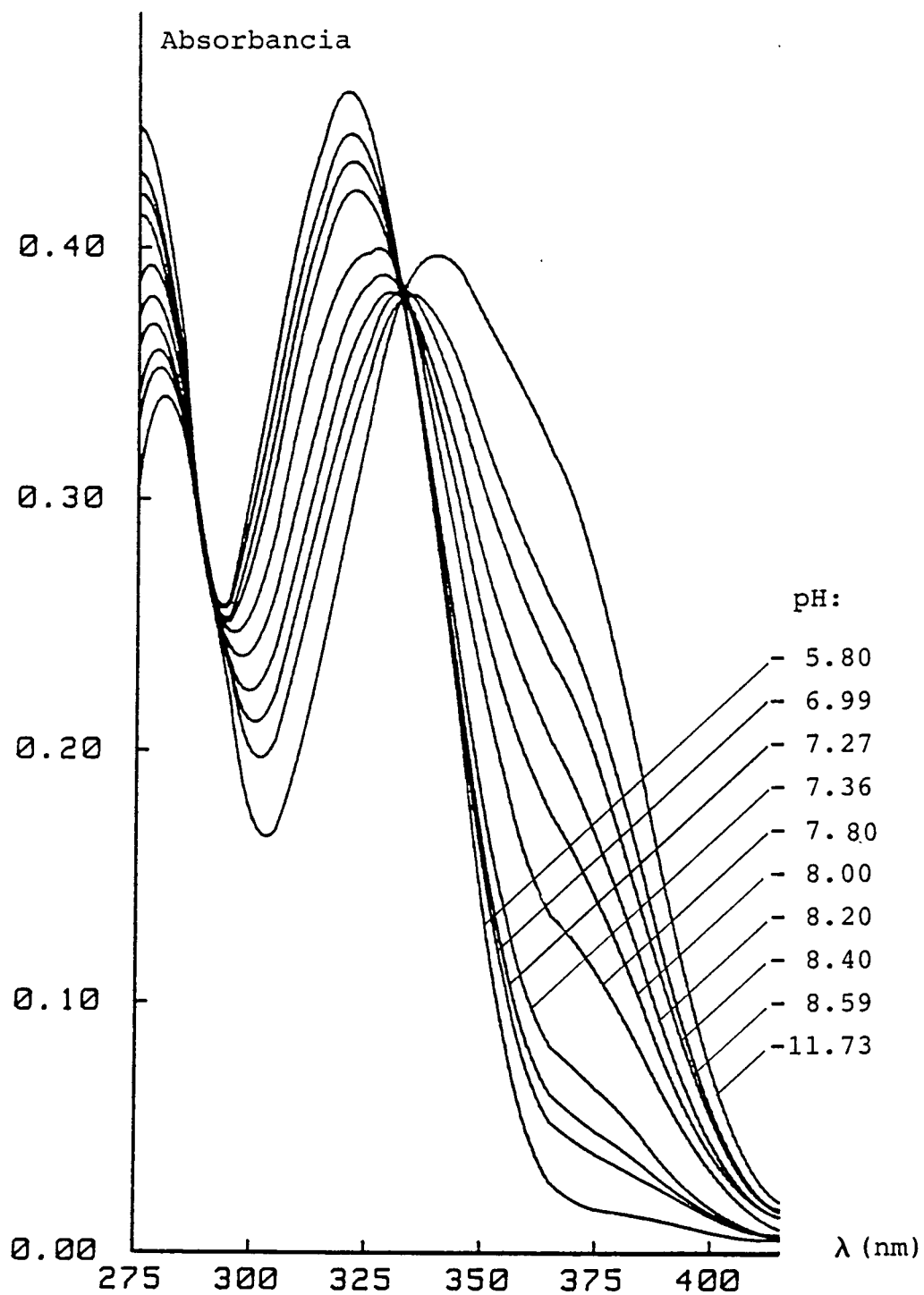


Figura 2.13: espectros para la determinación del pK_{a2} del ácido 32N2MP (serie 2N.4)

menores. Las longitudes de onda analíticas tomadas para la determinación del pKa correspondiente al grupo tiol se han elegido a intervalos más amplios.

En la tabla 2.9 se muestran los resultados obtenidos por ambos métodos, y se observa que los dos han dado lugar a valores similares. Los valores de pKa obtenidos para el ácido 31N2MP han sido de 3.02 y 8.21 (de los grupos carboxílico y tiol, respectivamente), y para el ácido 32N2MP han sido de 3.15 y 7.85. En las figuras 3.14 a 3.17 se representan algunas experiencias realizadas por el método gráfico.

La aplicación del programa SQUAD ha dado lugar a unos valores de 2.98 y 8.22 para el ácido 31N2MP y de 3.14 y 7.87 en el ácido 32N2MP (ver la tabla 2.10), que dan un valor ligeramente distinto para el caso del primer pK del ácido 31N2MP, este hecho puede tener su origen a que, de acuerdo con el valor calculado por el programa, el mercaptoácido no está completamente en la forma molecular en un medio de ácido perclórico 0.1 M, que era el límite dado por la fuerza iónica del medio. De todas maneras, los valores obtenidos de la desviación estándar de los errores calculados en la absorbancia son perfectamente admisibles.

Con los valores calculados de las constantes de disociación se han construido los diagramas de distribución de las especies en función del pH de la disolución, usando el programa DISTR desarrollado en esta memoria. Las figuras 2.18 y 2.19 representan los diagramas para los ácidos 31N2MP y 32N2MP, respectivamente.

Tabla 2.9: determinación espectrofotométrica de los pKa

(en paréntesis las desviaciones estándar en unidades del último dígito)

método	ácido 31N2MP		ácido 32N2MP	
	pK_{a1}^a	pK_{a2}^b	pK_{a1}^c	pK_{a2}^d
analítico	3.02(5)	8.21(6)	3.15(6)	7.85(5)
gráfico	3.03	8.22	3.17	7.88

Valores medios a las longitudes de onda de:

a) 335, 345 y 355 nm

b) 315, 355 y 375 nm

c) 335, 345 y 355 nm

d) 275, 325 y 365 nm

Tabla 2.10: resultados del programa SQUAD

sust.	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	pK_{a1}	pK_{a2}
31N2MP ^a	8.219(5)	11.197(24)	2.980	8.219
32N2MP ^b	7.870(3)	11.009(24)	3.139	7.870

a: s.d. = 0,0038 U.A.

b: s.d. = 0,0043 U.A.

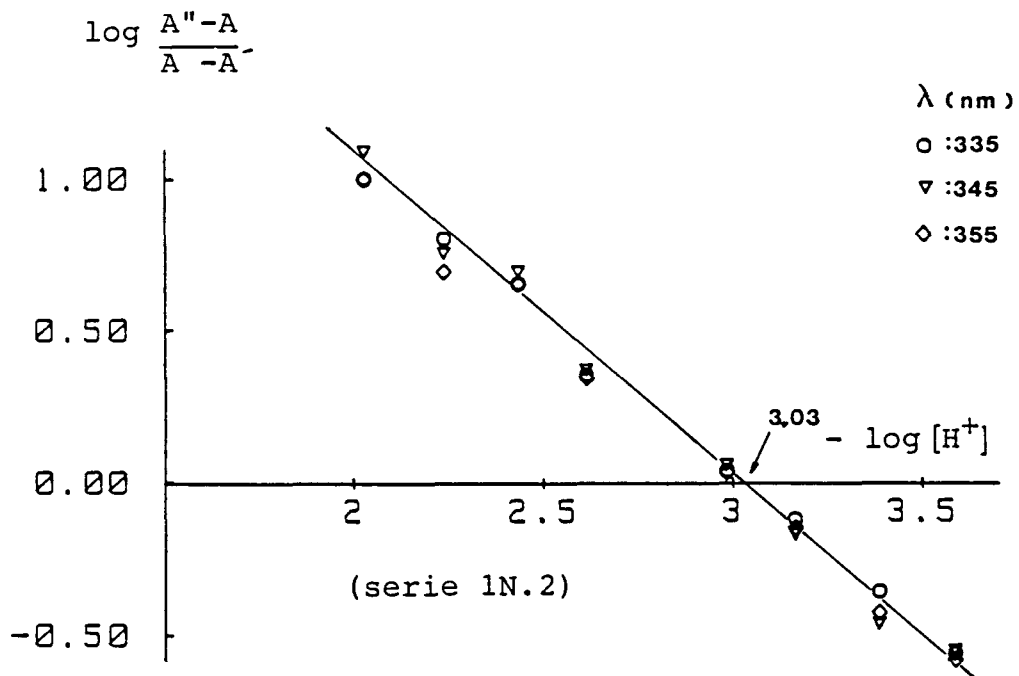


Figura 2.14: determinación gráfica del pK_{a1} del ácido 31N2MP

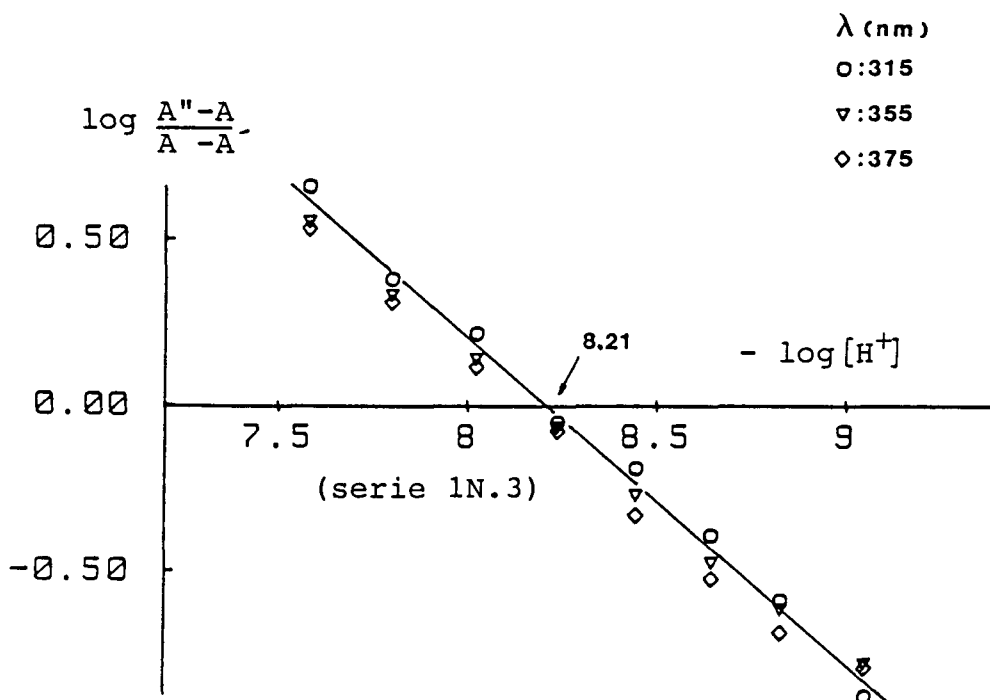


Figura 2.15: determinación gráfica del pK_{a2} del ácido 31N2MP

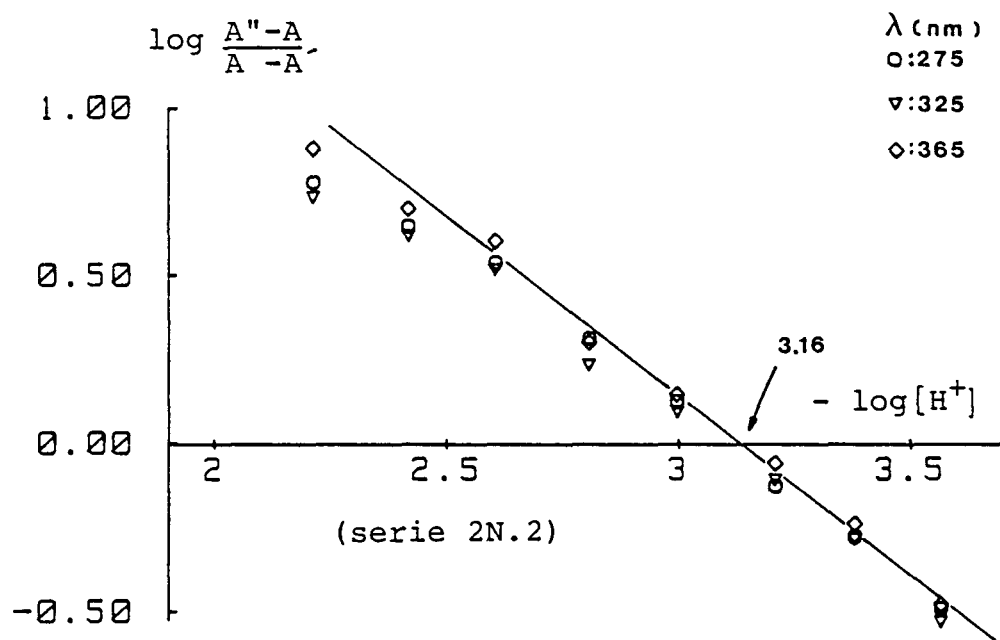


Figura 2.16: determinación gráfica del pK_{a1} del ácido 32N2MP

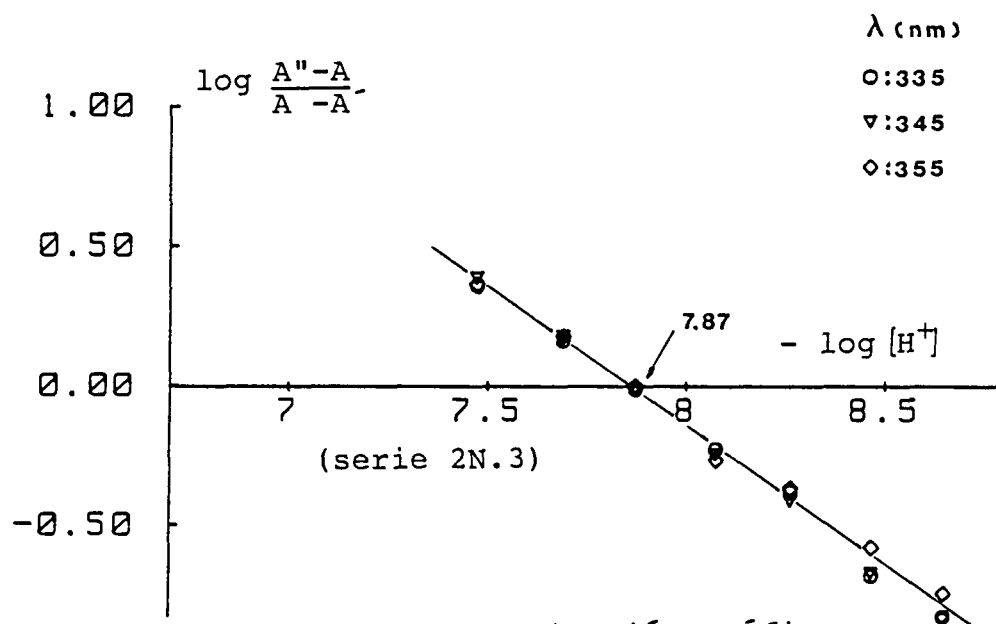


Figura 2.17: determinación gráfica del pK_{a2} del ácido 32N2MP

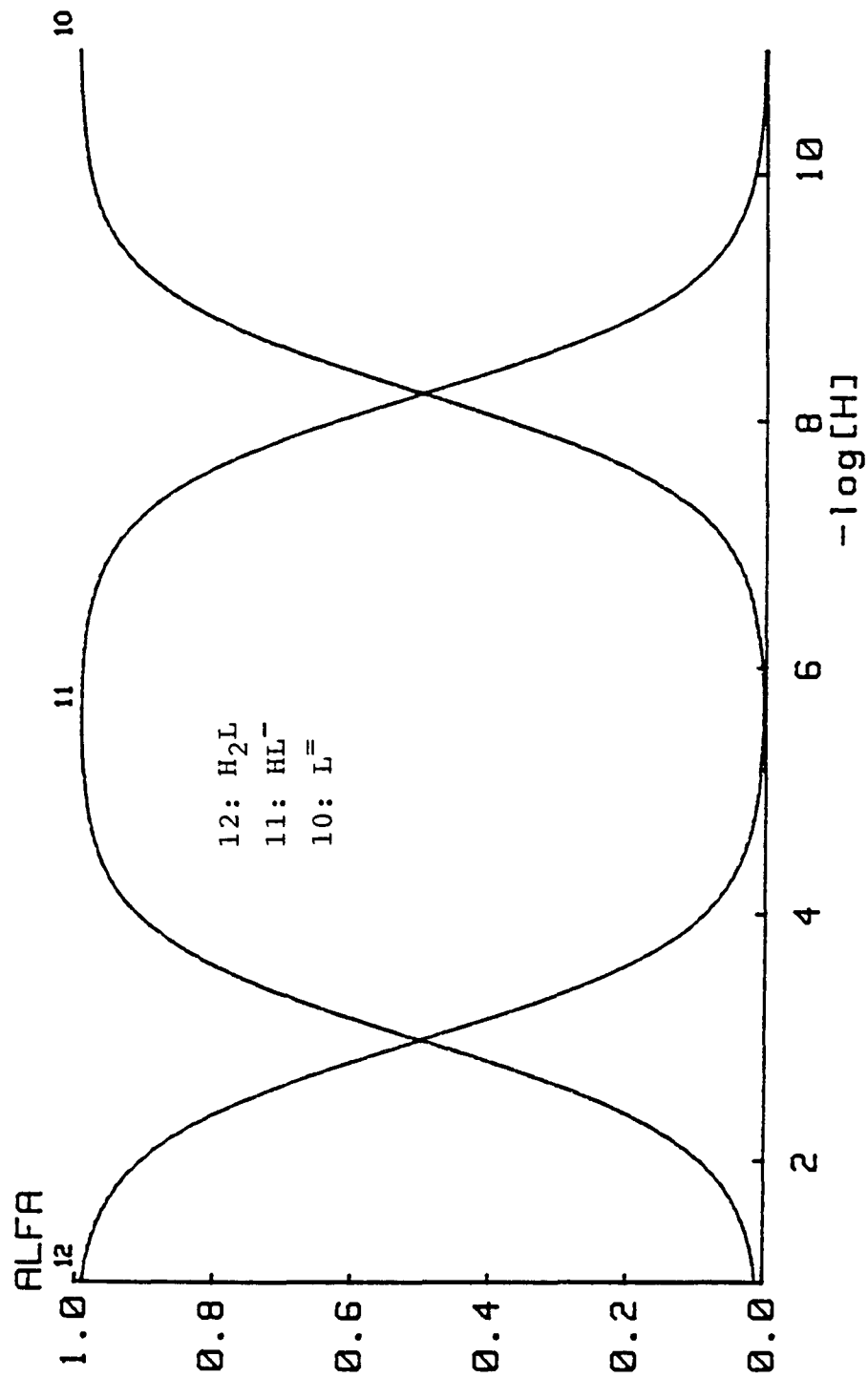


Figura 2.18: distribución de especies del ácido 31N2MP en función del pH

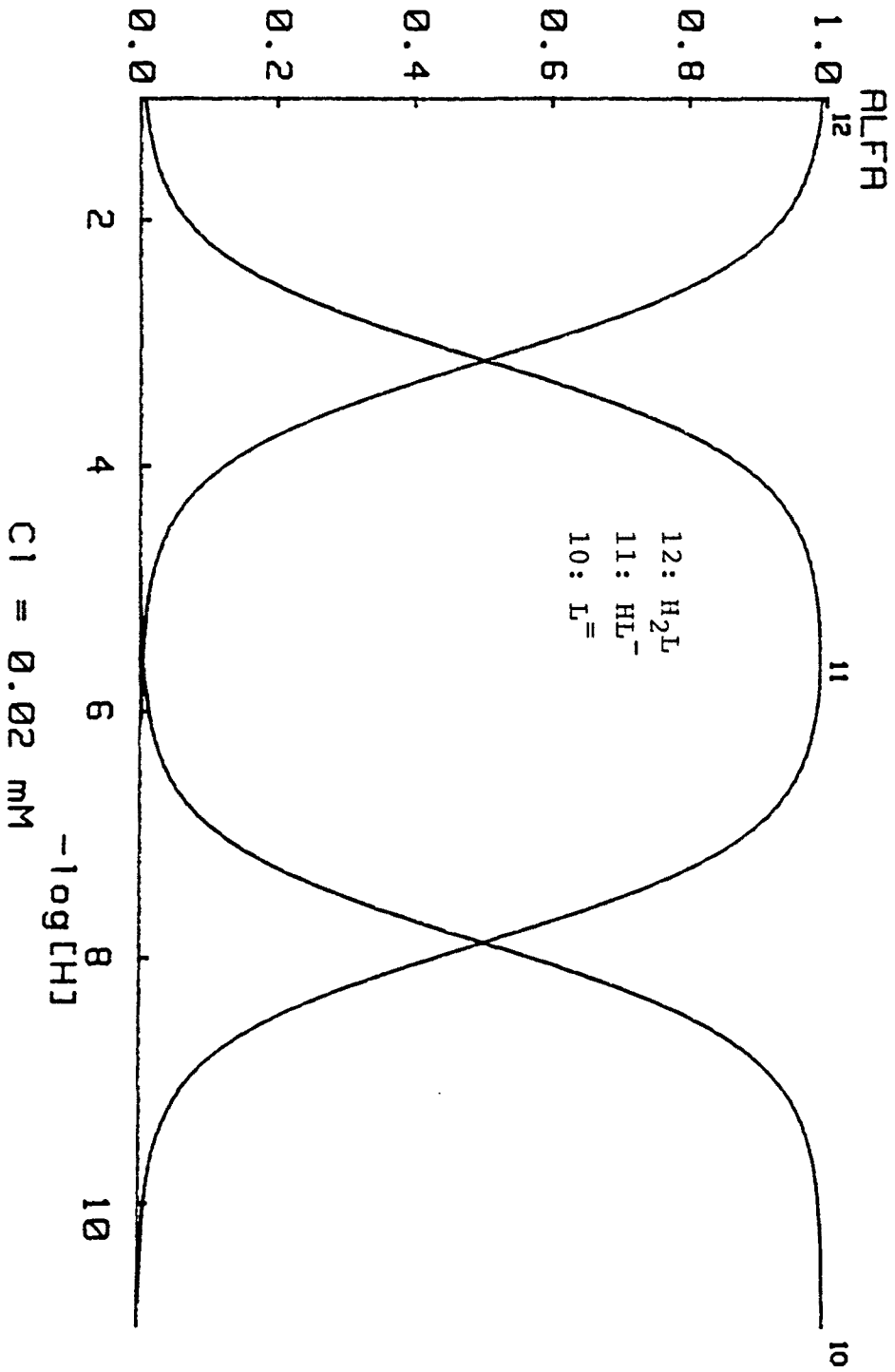


Figura 2.19: distribución de especies del ácido 32N2MP en función del pH

2.7. Bibliografía

1. P.L. Julian, B.M. Sturgis; J. Amer. Chem. Soc., 57(1935)1126.
2. E. Campaigne, R.E. Cline; J. Org. Chem., 21(1956)32.
3. N. Campbell, J.E. McKail; J. Chem. Soc., (1948)1251.
4. T. Ishii, T. Ito; Meiji Shika Kenkyo Nempo, 8(1966)13.
5. C. Granacher, M. Mero, A. Ofner, A. Kloppenstein, E. Schater; Helv. Chim. Acta, 6(1923)458.
6. A.O.A.C. Methods, 11th ed., (1970)44.
7. A. Izquierdo, E. Bosch, J. L. Beltrán; Talanta, 31(1984)475.
8. P.M. Chakrabarti, N.B. Chapman, K. Clarke; Tetrahedron, 25(1969)2781.
9. Y. Okuda; Biochem. J. 5(1925)201.
10. D.L. Leussing, I.M. Kolthoff; J. Electrochem. Soc., 100(1953)334.
11. W. Wittenberger; "Chemische Laboratoriumstechnik", Springer Verlag, Vienna 1963.
12. D.J. Pasto, C.R. Johnson; "Determinación de Estructuras Orgánicas", Ed. Reverté, Barcelona 1974.
13. N. Allinger, M.D. Cava, D.J. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Label, C.L. Stevens; "Química Orgánica", Ed. Reverté, Barcelona 1975.

14. C.J. Creswell, O.A. Runquist, M.M. Campbell; "Spectral Analysis of Organic Compounds", Longman Group Ltd., London 1972.
15. L.M. Jackman, S. Sternhell; "International Series of Monographs in Organic Chemistry; Vol. 5 : Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, London 1969.
16. A.I. Vogel, B.S. Furniss, A.J. Hannaford, V. Rogers, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell; "Textbook of Practical Organic Chemistry", Longman Group Ltd., London 1979.
17. W. Simon, T. Clerc; "Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos" (Tomo I: tablas), Ed. Alhambra, Madrid 1980.
18. A. Albert, E.P. Serjeant; "The Determination of Ionization Constants", Chapman & Hell, London 1971.
19. D.J. Leggett, W.A.E. McBryde; Anal. Chem., 47(1975)1065.
20. D.J. Leggett, S.L. Kelly, L.R. Shiue, Y.T. Wu, D. Chang, K.M. Kadish; Talanta, 30(1983)579.
21. D.D. Perrin, B. Dempsey; "Buffers for pH and Metal Ion Control", Chapman & Hell, London 1974.

Anexo 2.1: Datos espectrofotométricos

La notación empleada para representar los datos espectrales de los pK de los reactivos es la que se ha utilizada como "inputs" para el programa SQUAD.

Cada espectro está representada por tres líneas de datos: en la primera están, en primer lugar, las concentraciones de cada componente: primer y segundo metal (en este caso son ambos igual a cero), y primer y segundo ligando (este último también igual a cero). A continuación se indica el pH de la disolución y el camino óptico de la cubeta (en todos igual a 1 cm). Las siguientes líneas representan las absorbancias a cada longitud de onda, desde 275 a 415 nm a intervalos de 10 nm, y de menor a mayor longitud de onda.

En cada página está representada una serie de datos.

Serie IN.1

0.0	0.0	3.029E-5	0.0	1.132	1.0		
0.142	0.144	0.177	0.217	0.253	0.268	0.251	0.203
0.137	0.073	0.028	0.008	0.001	0.000	0.001	
0.0	0.0	3.029E-5	0.0	2.101	1.0		
0.146	0.149	0.182	0.222	0.256	0.269	0.250	0.195
0.133	0.071	0.028	0.007	0.004	0.002	0.002	
0.0	0.0	3.029E-5	0.0	2.286	1.0		
0.144	0.148	0.183	0.221	0.255	0.266	0.244	0.194
0.129	0.067	0.026	0.008	0.002	0.001	0.001	
0.0	0.0	3.029E-5	0.0	2.482	1.0		
0.144	0.148	0.184	0.220	0.251	0.260	0.237	0.185
0.122	0.061	0.024	0.007	0.002	0.001	0.001	
0.0	0.0	3.029E-5	0.0	2.683	1.0		
0.145	0.151	0.189	0.224	0.255	0.261	0.235	0.182
0.118	0.059	0.022	0.007	0.002	0.001	0.000	
0.0	0.0	3.029E-5	0.0	2.874	1.0		
0.142	0.152	0.189	0.223	0.251	0.254	0.227	0.168
0.110	0.053	0.019	0.005	0.002	0.001	0.001	
0.0	0.0	3.029E-5	0.0	3.064	1.0		
0.150	0.160	0.199	0.230	0.256	0.256	0.224	0.167
0.105	0.050	0.019	0.006	0.003	0.002	0.002	
0.0	0.0	3.029E-5	0.0	3.180	1.0		
0.147	0.159	0.197	0.229	0.253	0.250	0.216	0.159
0.098	0.045	0.016	0.005	0.001	0.000	0.000	
0.0	0.0	3.029E-5	0.0	3.448	1.0		
0.147	0.162	0.201	0.232	0.251	0.244	0.206	0.146
0.086	0.036	0.012	0.004	0.001	0.000	0.000	
0.0	0.0	3.029E-5	0.0	5.723	1.0		
0.149	0.169	0.210	0.237	0.246	0.230	0.183	0.116
0.062	0.021	0.008	0.005	0.002	0.001	0.001	

Serie 1N.2

0.0	0.0	3.085E-5	0.0	1.128	1.0		
0.149	0.148	0.181	0.223	0.251	0.281	0.262	0.210
0.142	0.076	0.030	0.010	0.004	0.002	0.001	
0.0	0.0	3.085E-5	0.0	2.140	1.0		
0.146	0.152	0.183	0.225	0.257	0.271	0.252	0.202
0.135	0.072	0.029	0.009	0.005	0.003	0.003	
0.0	0.0	3.085E-5	0.0	2.350	1.0		
0.150	0.153	0.189	0.227	0.262	0.273	0.251	0.198
0.129	0.068	0.028	0.009	0.004	0.002	0.002	
0.0	0.0	3.085E-5	0.0	2.546	1.0		
0.149	0.152	0.188	0.228	0.260	0.267	0.246	0.194
0.128	0.067	0.027	0.010	0.004	0.003	0.003	
0.0	0.0	3.085E-5	0.0	2.726	1.0		
0.148	0.153	0.191	0.230	0.257	0.265	0.237	0.193
0.118	0.060	0.023	0.008	0.003	0.002	0.002	
0.0	0.0	3.085E-5	0.0	3.095	1.0		
0.151	0.162	0.202	0.236	0.262	0.261	0.227	0.163
0.105	0.051	0.019	0.007	0.003	0.002	0.002	
0.0	0.0	3.085E-5	0.0	3.276	1.0		
0.153	0.165	0.208	0.237	0.264	0.257	0.222	0.160
0.097	0.044	0.017	0.006	0.003	0.002	0.002	
0.0	0.0	3.085E-5	0.0	3.498	1.0		
0.152	0.166	0.209	0.241	0.261	0.252	0.211	0.148
0.086	0.036	0.012	0.004	0.001	0.000	0.000	
0.0	0.0	3.085E-5	0.0	3.677	1.0		
0.155	0.170	0.214	0.243	0.260	0.248	0.206	0.141
0.081	0.034	0.011	0.004	0.002	0.001	0.001	
0.0	0.0	3.085E-5	0.0	5.770	1.0		
0.156	0.177	0.220	0.248	0.258	0.241	0.192	0.122
0.065	0.022	0.008	0.005	0.003	0.002	0.002	

Serie 1N.3

0.0	0.0	4.752E-5	0.0	5.706	1.0		
0.210	0.254	0.330	0.367	0.336	0.363	0.292	0.194
0.104	0.036	0.011	0.006	0.004	0.002	0.002	
0.0	0.0	4.752E-5	0.0	7.693	1.0		
0.267	0.290	0.318	0.337	0.351	0.338	0.290	0.220
0.154	0.098	0.069	0.050	0.032	0.018	0.010	
0.0	0.0	4.752E-5	0.0	7.911	1.0		
0.285	0.297	0.312	0.315	0.329	0.320	0.587	0.250
0.176	0.126	0.095	0.069	0.044	0.024	0.016	
0.0	0.0	4.752E-5	0.0	8.135	1.0		
0.308	0.309	0.309	0.302	0.313	0.310	0.285	0.242
0.199	0.155	0.122	0.091	0.058	0.032	0.016	
0.0	0.0	4.752E-5	0.0	8.349	1.0		
0.331	0.321	0.302	0.275	0.284	0.288	0.276	0.251
0.223	0.187	0.153	0.115	0.074	0.041	0.022	
0.0	0.0	4.752E-5	0.0	8.559	1.0		
0.355	0.327	0.295	0.259	0.269	0.278	0.279	0.269
0.253	0.221	0.183	0.134	0.084	0.045	0.025	
0.0	0.0	4.752E-5	0.0	8.759	1.0		
0.376	0.334	0.286	0.245	0.249	0.262	0.273	0.276
0.272	0.247	0.209	0.154	0.097	0.053	0.029	
0.0	0.0	4.752E-5	0.0	8.943	1.0		
0.392	0.341	0.280	0.230	0.233	0.250	0.268	0.260
0.285	0.265	0.224	0.166	0.106	0.060	0.029	
0.0	0.0	4.752E-5	0.0	9.165	1.0		
0.399	0.347	0.277	0.215	0.216	0.234	0.259	0.231
0.292	0.278	0.238	0.177	0.112	0.065	0.031	
0.0	0.0	4.752E-5	0.0	11.843	1.0		
0.424	0.360	0.262	0.193	0.193	0.218	0.257	0.297
0.323	0.318	0.277	0.208	0.133	0.072	0.035	

Serie 1N.4

0.0	0.0	7.979E-5	0.0	5.657	1.0		
0.389	0.450	0.556	0.527	0.656	0.611	0.488	0.317
0.166	0.054	0.016	0.009	0.006	0.003	0.002	
0.0	0.0	7.979E-5	0.0	7.741	1.0		
0.460	0.483	0.541	0.573	0.596	0.564	0.482	0.350
0.240	0.150	0.105	0.076	0.050	0.028	0.016	
0.0	0.0	7.979E-5	0.0	7.975	1.0		
0.490	0.494	0.522	0.539	0.558	0.540	0.469	0.365
0.271	0.190	0.143	0.104	0.067	0.037	0.020	
0.0	0.0	7.979E-5	0.0	8.189	1.0		
0.526	0.514	0.513	0.511	0.528	0.518	0.470	0.395
0.320	0.244	0.192	0.140	0.088	0.048	0.025	
0.0	0.0	7.979E-5	0.0	8.410	1.0		
0.571	0.534	0.503	0.477	0.491	0.494	0.465	0.417
0.366	0.303	0.245	0.183	0.113	0.062	0.031	
0.0	0.0	7.979E-5	0.0	8.602	1.0		
0.506	0.552	0.487	0.440	0.453	0.464	0.460	0.439
0.408	0.358	0.296	0.220	0.139	0.076	0.037	
0.0	0.0	7.979E-5	0.0	8.790	1.0		
0.641	0.564	0.478	0.409	0.419	0.436	0.449	0.450
0.440	0.401	0.338	0.252	0.161	0.085	0.042	
0.0	0.0	7.979E-5	0.0	8.978	1.0		
0.662	0.577	0.470	0.390	0.395	0.419	0.446	0.464
0.468	0.434	0.373	0.273	0.176	0.096	0.045	
0.0	0.0	7.979E-5	0.0	11.743	1.0		
0.714	0.606	0.438	0.323	0.322	0.364	0.427	0.491
0.531	0.518	0.449	0.334	0.208	0.113	0.053	

Serie 2N.1

0.0	0.0	9.075E-6	0.0	1.003	1.0		
0.135	0.121	0.075	0.106	0.148	0.170	0.159	0.122
0.076	0.031	0.010	0.004	0.002	0.001	0.002	
0.0	0.0	9.075E-6	0.0	2.351	1.0		
0.137	0.120	0.076	0.107	0.147	0.167	0.154	0.116
0.070	0.028	0.009	0.003	0.002	0.001	0.001	
0.0	0.0	9.075E-6	0.0	2.572	1.0		
0.141	0.123	0.078	0.110	0.151	0.169	0.155	0.116
0.070	0.028	0.009	0.004	0.002	0.002	0.002	
0.0	0.0	9.075E-6	0.0	2.752	1.0		
0.141	0.123	0.078	0.110	0.150	0.168	0.152	0.111
0.066	0.025	0.007	0.003	0.001	0.001	0.001	
0.0	0.0	9.075E-6	0.0	2.939	1.0		
0.141	0.121	0.079	0.110	0.148	0.164	0.146	0.106
0.061	0.023	0.007	0.003	0.001	0.001	0.001	
0.0	0.0	9.075E-6	0.0	3.130	1.0		
0.142	0.121	0.080	0.112	0.150	0.163	0.142	0.100
0.055	0.020	0.006	0.002	0.001	0.000	0.000	
0.0	0.0	9.075E-6	0.0	3.515	1.0		
0.149	0.122	0.085	0.118	0.152	0.160	0.135	0.091
0.049	0.020	0.008	0.005	0.003	0.002	0.002	
0.0	0.0	9.075E-6	0.0	3.699	1.0		
0.148	0.122	0.086	0.117	0.150	0.156	0.128	0.082
0.043	0.016	0.007	0.004	0.002	0.002	0.001	
0.0	0.0	9.075E-6	0.0	5.814	1.0		
0.152	0.122	0.091	0.123	0.150	0.150	0.113	0.070
0.030	0.010	0.006	0.004	0.002	0.001	0.001	

Serie 2N.2

0.0	0.0	9.865E-6	0.0	1.008	1.0		
0.151	0.134	0.084	0.118	0.164	0.187	0.177	0.135
0.085	0.033	0.011	0.007	0.002	0.002	0.002	
0.0	0.0	9.865E-6	0.0	2.325	1.0		
0.152	0.134	0.085	0.118	0.162	0.184	0.170	0.128
0.077	0.031	0.010	0.005	0.003	0.002	0.002	
0.0	0.0	9.865E-6	0.0	2.530	1.0		
0.154	0.136	0.086	0.120	0.164	0.183	0.168	0.125
0.075	0.031	0.011	0.004	0.003	0.002	0.002	
0.0	0.0	9.865E-6	0.0	2.717	1.0		
0.155	0.135	0.087	0.122	0.164	0.182	0.166	0.123
0.073	0.030	0.011	0.006	0.004	0.002	0.003	
0.0	0.0	9.865E-6	0.0	2.919	1.0		
0.156	0.136	0.087	0.121	0.162	0.179	0.161	0.115
0.066	0.026	0.008	0.003	0.001	0.000	0.000	
0.0	0.0	9.865E-6	0.0	3.109	1.0		
0.159	0.135	0.089	0.124	0.165	0.178	0.156	0.110
0.062	0.024	0.009	0.003	0.002	0.001	0.001	
0.0	0.0	9.865E-6	0.0	3.321	1.0		
0.159	0.135	0.091	0.126	0.164	0.174	0.149	0.103
0.056	0.022	0.009	0.005	0.003	0.002	0.001	
0.0	0.0	9.865E-6	0.0	3.492	1.0		
0.164	0.133	0.093	0.126	0.162	0.172	0.145	0.097
0.051	0.020	0.009	0.005	0.003	0.002	0.002	
0.0	0.0	9.865E-6	0.0	3.677	1.0		
0.162	0.132	0.095	0.129	0.163	0.169	0.140	0.090
0.045	0.016	0.008	0.004	0.003	0.002	0.001	
0.0	0.0	9.865E-6	0.0	5.802	1.0		
0.166	0.131	0.097	0.133	0.164	0.164	0.128	0.075
0.033	0.012	0.008	0.005	0.003	0.002	0.002	

Serie 2N.3

0.0	0.0	4.318E-5	0.0	5.788	1.0		
0.732	0.593	0.424	0.582	0.720	0.730	0.567	0.348
0.139	0.051	0.029	0.022	0.017	0.010	0.007	
0.0	0.0	4.318E-5	0.0	7.585	1.0		
0.668	0.572	0.403	0.493	0.626	0.671	0.589	0.431
0.269	0.184	0.145	0.105	0.059	0.031	0.018	
0.0	0.0	4.318E-5	0.0	7.802	1.0		
0.638	0.568	0.399	0.463	0.590	0.652	0.591	0.458
0.312	0.234	0.187	0.133	0.078	0.035	0.019	
0.0	0.0	4.318E-5	0.0	7.984	1.0		
0.615	0.560	0.391	0.429	0.555	0.632	0.601	0.494
0.358	0.285	0.231	0.162	0.095	0.042	0.019	
0.0	0.0	4.318E-5	0.0	8.188	1.0		
0.587	0.549	0.381	0.392	0.514	0.603	0.609	0.530
0.412	0.345	0.283	0.190	0.110	0.052	0.026	
0.0	0.0	4.318E-5	0.0	8.377	1.0		
0.569	0.543	0.380	0.356	0.485	0.593	0.615	0.550
0.452	0.384	0.320	0.226	0.124	0.059	0.027	
0.0	0.0	4.318E-5	0.0	8.582	1.0		
0.541	0.538	0.375	0.334	0.454	0.575	0.622	0.582
0.499	0.432	0.356	0.255	0.144	0.062	0.029	
0.0	0.0	4.318E-5	0.0	8.764	1.0		
0.531	0.534	0.370	0.312	0.435	0.564	0.630	0.597
0.519	0.455	0.382	0.268	0.145	0.065	0.029	
0.0	0.0	4.318E-5	0.0	11.725	1.0		
0.501	0.530	0.360	0.272	0.387	0.534	0.640	0.638
0.582	0.515	0.430	0.300	0.172	0.080	0.035	

Serie 2N.4

0.0	0.0	2.647E-5	0.0	5.799	1.0		
0.448	0.362	0.260	0.359	0.442	0.447	0.346	0.211
0.084	0.028	0.017	0.014	0.010	0.006	0.005	
0.0	0.0	2.647E-5	0.0	6.992	1.0		
0.430	0.352	0.258	0.343	0.423	0.435	0.347	0.217
0.107	0.052	0.039	0.029	0.019	0.010	0.007	
0.0	0.0	2.647E-5	0.0	7.270	1.0		
0.421	0.350	0.253	0.329	0.411	0.427	0.349	0.223
0.116	0.063	0.048	0.035	0.021	0.011	0.006	
0.0	0.0	2.647E-5	0.0	7.363	1.0		
0.413	0.344	0.251	0.315	0.397	0.418	0.350	0.236
0.135	0.082	0.065	0.046	0.025	0.012	0.005	
0.0	0.0	2.647E-5	0.0	7.797	1.0		
0.387	0.346	0.247	0.287	0.368	0.398	0.366	0.272
0.187	0.134	0.111	0.079	0.046	0.022	0.009	
0.0	0.0	2.647E-5	0.0	7.998	1.0		
0.373	0.339	0.241	0.263	0.339	0.386	0.368	0.295
0.219	0.174	0.140	0.098	0.055	0.027	0.014	
0.0	0.0	2.647E-5	0.0	8.203	1.0		
0.361	0.332	0.235	0.241	0.317	0.374	0.371	0.313
0.247	0.203	0.164	0.114	0.063	0.029	0.014	
0.0	0.0	2.647E-5	0.0	8.403	1.0		
0.342	0.331	0.233	0.223	0.299	0.362	0.379	0.334
0.278	0.235	0.194	0.134	0.077	0.035	0.017	
0.0	0.0	2.647E-5	0.0	8.589	1.0		
0.332	0.329	0.234	0.204	0.280	0.350	0.381	0.351
0.300	0.258	0.214	0.150	0.083	0.037	0.016	
0.0	0.0	2.647E-5	0.0	11.732	1.0		
0.306	0.324	0.222	0.168	0.239	0.329	0.392	0.390
0.355	0.318	0.266	0.186	0.104	0.047	0.020	

CAPITULO TERCERO:

REACCIONABILIDAD DE LOS ACIDOS 3-NAFTIL-2-MERCAPTOPROPEOICOS

Se ha estudiado la reaccionabilidad de los mercaptoácidos frente a los iones metálicos con el objeto de conocer cualitativamente su capacidad complejante, y compararla con la de otros ácidos aril-mercaptopropenoicos estudiados en este Departamento, y ver si el aumento de aromaticidad en el β -sustituyente ejerce influencia sobre la sensibilidad y selectividad de dichas reacciones.

El estudio se ha llevado a cabo sobre 57 iones metálicos, a diferentes pH desde medio ácido mineral hasta medio fuertemente alcalino, observando la formación de precipitados y/o complejos solubles coloreados. En los casos de reacción positiva se ha determinado su sensibilidad, y se ha estudiado la posible extracción de los complejos formados con disolventes orgánicos inmiscibles en agua de diferente polaridad.

3.1. Disoluciones empleadas

Disoluciones de reactivo:

Se ha trabajado con soluciones etanólicas, del orden del

1 % para el ácido 31N2MP, y del 0.5 % para el 32N2MP, recién preparadas.

Disoluciones de los iones ensayados:

Se han utilizado disoluciones que contenían 1 gr. de ión metálico por litro, preparadas a partir de las sales indicadas en la tabla 3.1.

Disoluciones modificadoras del medio:

El pH de las disoluciones de trabajo se ha ajustado por la adición de: ácido nítrico o clorhídrico, ácido acético, acetato sódico, hidróxido amónico e hidróxido sódico, todas ellas de concentración 2 N.

La extracción de los complejos formados se ha ensayado con: éter de petróleo, benceno, cloroformo, éter etílico, metil-isobutil-cetona y alcohol isoamílico.

3.2. Técnica de ensayo

Los ensayos se han realizado sobre un microtubo de ensayo, en el que a 1 ml de la disolución de ión metálico se le añaden unas 5 gotas de disolución de reactivo (0.20-0.25 ml), y finalmente unas 10 gotas de la solución modificadora del medio. En los ensayos efectuados en medio ácido se añaden 0.5

ml de etanol previamente a la adición de reactivo para prevenir la precipitación de éste. Las reacciones observadas se comparan con los correspondientes ensayos en blanco.

En la determinación de la sensibilidad de las reacciones se emplea la misma técnica, pero disminuyendo progresivamente la concentración de ión metálico hasta que la reacción de precipitación o coloración no es observable. Los resultados de la sensibilidad se indican como el "pD", es decir, el logaritmo cambiado de signo de la máxima dilución de metal a la que la reacción es positiva.

En el estudio de extracción se emplea la misma técnica, añadiendo al final 1 ml del disolvente orgánico empleado y agitando la mezcla, observando si el precipitado se disuelve o la coloración del complejo es extraída. En caso positivo también se indica su sensibilidad.

Tabla 3.1: sales de los iones metálicos empleados

	<u>Grupo I</u>		
AgNO ₃	Hg ₂ (NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	TlCl
	<u>Grupo II</u>		
HgCl ₂	CuSO ₄ ·5H ₂ O	BiONO ₃ ·H ₂ O	
Cd(CH ₃ -COO) ₂ ·H ₂ O	As ₂ O ₃	Na ₃ HAsO ₄ ·7H ₂ O	
SbCl ₃	KSb(OH) ₆	SnCl ₂ ·2H ₂ O	
SnCl ₄ ·5H ₂ O	PdCl ₂	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	
AuCl ₃	PtCl ₄	NaHSeO ₃	
H ₂ SeO ₄ ·2H ₂ O	GeO ₂	K ₂ TeO ₄ ·2H ₂ O	
Ru (RuO ₄ ²⁻)			
	<u>Grupo III</u>		
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	FeCl ₃ ·6H ₂ O	
(NH ₄)Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	MnCl ₂ ·4H ₂ O	Be(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	
NH ₄ VO ₃	TiCl ₄	UO ₂ (NO ₃) ₂	
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	In ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	
Tl ₂ O ₃	Ce ₂ (SO ₄) ₃	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	
Ga ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Y(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Pr(NO ₃) ₄ ·6H ₂ O	NdCl ₄ ·6H ₂ O	
RhCl ₃ ·4H ₂ O	SmCl ₃ ·6H ₂ O	Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O	
	<u>Grupo IV</u>		
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Ba(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	
	<u>Grupo V</u>		
Mg(NO ₂) ₂ ·6H ₂ O	NH ₄ Cl	NaCl	KCl

3.3. Ensayos cualitativos de los ácidos 31N2MP y 32N2MP

Los resultados de la reaccionabilidad se presentan condensados en las tablas 3.2 y 3.3 (ácidos 31N2MP y 32N2MP, respectivamente), para los distintos iones metálicos y en los diferentes medios estudiados, en la que se indica si se observa precipitación o coloración, y su límite de sensibilidad. En la extracción con disolventes orgánicos se ha seguido el mismo esquema. En los casos en los que el complejo se puede extraer con varios disolventes, se indica solamente el "pD" de los que ofrecen mayor sensibilidad.

Algunas de las reacciones que han destacado por su sensibilidad se describen más ampliamente en el siguiente apartado, como posibles aplicaciones cualitativas. Dada la similitud entre las reacciones de los dos ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos, se comentan conjuntamente, indicando la sensibilidad como "pD" para los derivados 1-Naftil y 2-Naftil, respectivamente.

3.3.1. Descripción de las reacciones más características

Reacción con el Cu(II)

La adición de reactivo a una solución de Cu(II) provoca, en todo el intervalo de pH estudiado, un precipitado de color

verde a concentraciones mayores de 0.2 g/l. A mayores diluciones da una coloración verdeamarillenta, presentando la máxima sensibilidad en medios acético y acetato (pD=6 y 5.4).

El complejo formado es extraíble preferentemente en alcohol isoamílico y metil-isobutil-cetona, aumentando la sensibilidad (pD=6.3 y 5.7).

Reacción con Pd(II)

La adición de reactivo a una disolución de Pd(II) origina un precipitado de color rojizo en todo el intervalo de pH, a una concentración de metal mayor de 50 mg/l.

A menores concentraciones de Pd(II) se observa una coloración roja que al ir diluyendo el metal pasa a amarillenta. La mayor sensibilidad de esta reacción es en medio ácido (acético o clorhídrico, pD=6.3 y 6.5).

Mediante extracción con MIBK ó alcohol isoamílico se aumenta su sensibilidad, con un pD=6.5-6.6.

Reacción con Mo(VI)

Este metal reacciona dando lugar a un precipitado de color rojo-anaranjado en medio clorhídrico, hasta una concentración de 0.25 g/l. Es extraíble con alcohol isoamílico y MIBK, y parcialmente en cloroformo y éter etílico.

A mayores diluciones de Mo(VI) se produce una coloración rojo-naranja, apreciable hasta un pD=6.3-6.5 en medio clorhídrico y acético.

Reacción con Fe(II)-Fe(III)

Por adición de reactivo a una disolución de hierro se obtiene un precipitado de color verde en medio amoniacal, hasta una concentración de 0.25 g/l. A menores concentraciones de metal se obtiene una coloración verdeazulada, que es más sensible en el caso del Fe(II) (pD=6.7 y 6.5).

El complejo formado se extrae preferentemente con alcohol isoamílico.

Reacción con Co(II)

El ión cobalto reacciona dando un precipitado de color verde en todo el intervalo de pH. Las concentraciones a las que se obtiene dicho precipitado varían desde 0.5 g/l en medio ácido hasta 0.1 g/l en medio acetato. En medio amoniacal y fuertemente alcalino precipita hasta unos 0.2 g/l.

A menores concentraciones presenta una coloración verde que pasa a amarillenta cuando está muy diluido. La mayor sensibilidad de esta reacción tiene lugar en medio acetato y de hidróxido sódico (pD=6.3 y 6.6).

La sensibilidad de esta reacción aumenta apreciablemente si el complejo se extrae con alcohol isoamílico o MIBK en medio acetato y básico fuerte (pD=6.9 y 6.8), dando una coloración amarillenta.

Reacción con Ni(II)

Este metal da lugar a un precipitado de color verde desde medio acético hasta medio básico fuerte, cuando está a concentraciones mayores que 40 mg/l. Este precipitado es parcialmente extraíble en cloroformo, y totalmente con MIBK y alcohol isoamílico.

A mayores diluciones presenta una coloración verde, de gran sensibilidad en medio acetato (pD=6.7 y 6.8). Por extracción con alcohol isoamílico o MIBK la reacción es apreciable hasta una concentración de 0.1 mg/l con ambos mercaptoácidos.

Reacción con Mn(II)

En medios acetato y amoniacal se obtiene un precipitado verde o verdeazulado, hasta una concentración de 0.2-0.5 g/l.

A menores concentraciones de metal se obtiene una coloración verde fugaz, que vuelve a aparecer si se añade reactivo en exceso (pD=6 y 6.6).

Reacción con Ti(IV)

La adición de reactivo da lugar a un precipitado rojo en medio acetato, hasta una concentración de Ti(IV) de 50 mg/l. a mayores diluciones presenta una coloración roja muy sensible (pD=6.6 y 6.3).

El complejo formado es fácilmente extraíble con éter etílico, alcohol isoamílico, cloroformo y MIBK, presentando una gran sensibilidad (pD=7 y 6.5).

Tabla 3.2: reaccionabilidad del ácido 31N2MP

Metal	HCl	HAcO	NaAcO	NH ₄ OH	NaOH
Ag(I)	p. am. (4.0) ext: A, B, C c. am. (4.3)	p. am. (4.0) ext: A, B, C c. am. (4.3)	p. am. (3.3) ext: A, B, C	----	----
Pb(II)	----	p. am. (4.0) ext: A, B, C c. am. (4.3)	p. am. (3.3) ext: A, B, C c. am. (4.0)	p. am. (3.0) ext: A, B, C	----
Hg(I)	p. grisáceo por reducción a Hg ⁰			----	----
Hg(II)	p. va. (3.3) c. am. (4.3)	p. va. (3.3) c. am. (4.3)	p. va. (3.0)	----	----
Cu(II)	p. v. (3.0) c. va. (5.7) ext: A(5.3) B(6.3)	p. v. (3.5) c. va. (6.0) ext: A(6.3) B(6.3)	p. v. (3.7) c. va. (6.0) ext: A(6.3) B(6.3)	p. v. (3.5) c. va. (5.3) ext: A(5.7) B(5.7)	p. v. (3.5) c. va. (4.7) ext: A(6.0) B(6.3)
Bi(III)	p. am. (3.8)	p. am. (3.7)	p. am. (3.5)	----	----
Cd(II)	----	p. va. (4.3)	p. va. (3.7)	----	----
As(III)	p. am. (3.7) ext: B	c. am. (3.3)	----	----	----
Sn(II)	p. ap. (4.3)	p. ap. (4.3)	p. ap. (4.5)	----	----
Pd(II)	p. r. (4.3) c. r. (6.3) ext: A(6.5) B(6.5) D(6.3) C	p. r. (4.3) c. r. (6.3) ext: A(6.5) B(6.5) C, D	p. r. (4.3) c. r. (6.0) ext: A(6.5) B(6.5)	p. r. (4.3) c. r. (5.5) ext: A(6.2) B(6.2)	p. r. (4.3) c. r. (5.5) ext: A(6.2) B(6.2)
Mo(VI)	p. rn. (3.6) c. rn. (6.3) ext: A(6.5) B(6.5) D(6.3) C	c. rn. (6.3) ext: A(6.5) B(6.5) C, D	c. rn. (6.2) ext: A(6.2) B, C, D	c. na. (5.0) (fugaz)	----
Au(III)	p. pr. (3.3) c. r. (5.3) ext: D(5.2)	p. pr. (3.3) c. r. (5.3) ext: D(5.2)	p. pr. (3.3) c. r. (5.2)	----	----

Tabla 3.2 (continuación)

Fe(II)	---	----	c. vz. (6.7) ext: A(6.7) C, D	p. v. (3.6) c. v. (6.6) ext: A(6.6) C, D	----
Fe(III)	p. va. (3.7)	p. va. (3.7)	p. vz. (3.7) c. vz. (5.4) ext: A(6.2) (c. v.)	p. vz. (3.7) c. vz. (5.4)	----
Co(II)	p. v. (3.3) c. v. (5.5)	p. v. (3.3) c. v. (5.5)	p. v. (4.0) c. v. (6.3) ext: A(6.8) B(6.8) (c. v.)	p. v. (3.7) c. v. (5.7) ext: A(6.3) B(6.3) (c. v.)	p. v. (3.7) c. v. (6.3) ext: A(6.9) B(6.9) (c. v.)
Ni(II)	----	c. v. (4.4) ext: D	p. v. (3.0) c. va. (6.7) ext: A(6.8) B(6.6) C	p. va. (3.7) c. va. (6.5) ext: A(6.7) B(6.7)	p. va. (3.5) c. va. (6.5) ext: A(6.9) B(6.9)
Mn(II)	----	----	p. vz. (3.7) c. v. (6.0) (fugaz) ext: A(6.0) C	p. v. (3.7) c. v. (6.0) (fugaz) ext: A(6.0) C	----
Zn(II)	----	----	p. ap. (3.7)	----	----
V(V)	----	----	----	c. v. (5.2) ext: A(5.2) B(5.2)	----
Ti(IV)	----	----	p. r. (4.3) c. r. (6.6) ext: A(6.9) B(6.8) C(7.0) D(6.6)	----	----
W(VI)	p. v. (4.3)	----	----	----	----
UO ₂ (II)	----	c. am. (4.3)	c. pr. (5.4)	c. rn. (4.7)	----
La(III)	p. bl. (4.4)	p. bl. (4.4)	p. bl. (4.4)	----	----
Zr(IV)	p. va. (4.4) ext: A, B	p. va. (4.4) ext: A, B	p. va. (4.3) ext: A, B	----	----
Ce(III)	p. bl. (4.2) ext: A, B	p. bl. (4.2) ext: A, B	p. bl. (4.2) ext: A, B	----	----

Tabla 3.2 (continuación)

Nd(V)	----	----	p. ap. (4.0)	p. ap. (3.9)	----
Pr(III)	p. am. (4.1)	p. am. (4.1)	p. am. (4.2)	p. am. (3.5)	----
Th(IV)	----	----	p. ap. (4.4)	----	----
Sm(III)	----	p. ap. (4.0)	p. ap. (4.2)	----	----
Y(III)	----	p. ap. (4.2)	p. ap. (4.2)	p. ap. (4.0)	----
Tl(III)	p. am. (4.4) c. am. (5.3) ext: A(5.3) B(5.3)	p. am. (4.4) c. am. (5.3) ext: A(5.3) B(5.3)	p. am. (4.7) c. am. (5.1) ext: A(5.1) B(5.1)	----	----
Rh(III)	----	----	p. na. con el tiempo	p. na. con el tiempo	c. r. p. pr. con el tiempo

Abreviaturas:

c.: coloración , p.: precipitado

colores: am., amarillo; ap., amarillo pálido; v., verde;
va., verdeamarillento; vz., verdeazulado; r., rojo;
na., naranja; rn., rojonaranja; pr., pardorrojizo;
bl., blanquecino.

disolventes: A, alcohol isoamílico; B, metil-isobutil-cetona;
C, éter etílico; D, cloroformo.

Tabla 3.3: reaccionabilidad del ácido 32N2MP

Metal	HCl	HAcO	NaAcO	NH ₄ OH	NaOH
Ag(I)	p. am. (3.7) ext: A, B c. am. (4.3)	p. am. (3.7) ext: A, B c. am. (4.3)	p. am. (3.3) ext: A, B c. am. (4.6)	p. ap. (3.3)	----
Pb(II)	----	p. am. (4.0) ext: A, B, D	p. am. (4.2) ext: A, B, D c. am. (4.7)	p. am. (4.0) ext: A, B, D	----
Hg(I)	p. grisáceo por reducción a Hg ⁰			----	----
Tl(I)	----	p. am. (3.7)	p. am. (3.7) ext: B	p. am. (3.7) ext: B	----
Hg(II)	p. am. (3.5)	p. am. (3.5)	p. am. (3.0)	----	----
Cu(II)	----	p. v. (4.0) c. v. (5.4) ext: B(5.7) A, D	p. v. (4.0) c. v. (5.4) ext: B(5.7) A, D	c. v. (5.0) ext: B(5.0) A, D	c. v. (4.7) ext: A(5.7) B(5.7) D
Bi(III)	p. am. (3.6) ext: A, B	p. am. (4.0) ext: A, B	p. am. (4.0) ext: A, B	c. am. (4.4) ext: A(4.4) B	----
Cd(II)	----	p. bl. (4.4)	p. bl. (4.2)	p. bl. (4.0)	p. bl. (4.0)
As(III)	p. bl. (3.3)	p. bl. (3.3)	p. bl. (4.0)	----	----
Pd(II)	p. r. (4.3) c. r. (6.5) ext: A(6.6) B(6.6) D(6.3) C	p. r. (4.3) c. r. (6.5) ext: A(6.5) B(6.5) C, D	p. r. (4.3) c. r. (6.3) ext: A(6.6) B(6.6)	p. r. (4.0) c. r. (6.0) ext: A(6.2) B(6.3)	p. r. (4.0) c. r. (6.0) ext: A(6.2) B(6.3)
Mo(VI)	c. r. (6.2) ext: A(6.5) B(6.5) C, D	c. r. (6.2) ext: B(6.3) A(6.3) C, D	c. r. (6.2) ext: B(6.3) A, B, C	color rojizo que pasa a azulado (reducción)	
Au(III)	p. rn. (3.5) c. am. (5.3) ext: A, B	p. rn. (3.5) c. am. (5.3) ext: A, B	p. rn. (3.3) c. am. (5.6)	----	----

Tabla 3.3 (continuación)

Fe(II)	---	----	p. vz. (4.0) c. v. (6.3) ext: B(6.7) A(6.5) D	p. v. (3.3) c. v. (6.5) ext: A(6.3) B(6.3) D	----
Fe(III)	p. va. (3.7) c. v. (4.0) ext: C	p. va. (3.7) c. v. (4.0) ext: C	p. vz. (4.0) c. v. (5.3) ext: A(5.3) B(5.3)	p. v. (3.5) c. v. (5.0)	----
Co(II)	p. v. (3.3) c. v. (5.3) ext: A(5.5)	p. v. (3.3) c. v. (6.0) ext: A(6.0)	p. v. (4.3) c. v. (6.6) ext: A(6.8) B(6.7)	p. v. (4.0) c. v. (6.3) ext: A(6.6) B(6.3)	p. v. (4.0) c. v. (6.5) ext: A(6.8) B(6.7)
Ni(II)	----	p. v. (3.7) c. v. (4.3) ext: B	p. v. (3.5) c. va. (6.8) ext: A(7.0) B(7.0)	p. va. (3.3) c. va. (6.3) ext: A, B	p. va. (3.3) c. va. (6.6) ext: A(6.8) B(6.8)
Mn(II)	----	----	p. v. (3.7) c. v. (6.3) ext: A(6.6) B, C	p. va. (3.3) c. v. (6.6) ext: A(6.6) B	----
Zn(II)	----	----	p. ap. (3.7) ext: A, B	----	----
V(V)	----	----	----	c. v. (5.0)	----
Ti(IV)	----	----	p. r. (4.5) c. r. (6.3) ext: B(6.5) A(6.3) C, D	----	----
W(VI)	p. v. (4.7)	----	----	----	----
UO ₂ (II)	----	c. ap. (3.7)	c. v. (5.5)	c. va. (5.3)	----
La(III)	p. bl. (3.3)	p. bl. (3.3)	p. bl. (3.7)	----	----
Zr(IV)	----	p. am. (3.7)	p. ap. (4.0) ext: B	----	----
Ce(III)	p. bl. (3.0)	p. bl. (3.0)	p. ap. (3.9) ext: B	----	----

Tabla 3.3 (continuación)

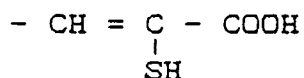
Nd(V)	----	----	p. bl. (4.0)	p. bl. (3.9)	----
Pr(III)	p. ap. (4.3)	p. ap. (4.5)	----	----	----
Th(IV)	----	----	p. ap. (3.9)	----	----
Sm(III)	----	----	p. bl. (4.2)	----	----
Tl(III)	p. am. (4.3) c. am. (5.0) ext: A(5.0) D	p. am. (4.3) c. am. (5.0) ext: A(5.0) D	p. am. (4.6) c. am. (5.0) ext: A(5.0) D	----	----
Rh(III)	----	----	p. na. con el tiempo	p. na. con el tiempo	c. rn. p. pr. con el tiempo

(Abreviaturas como en Tabla 3.2)

3.4. Comentarios a la reaccionabilidad

Los ensayos cualitativos de ambos ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos muestran que los dos compuestos dan lugar a prácticamente las mismas reacciones (ver tablas 3.2 y 3.3), siendo totalmente similares a las que han presentado otros ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos, con diferentes sustituyentes aromáticos estudiados en este Departamento (2 - 5).

Esta similitud de reacciones confirma que la gran reactividad de estos compuestos frente a los iones metálicos es debida fundamentalmente a la agrupación:



Mientras que el sustituyente arílico tiene una menor influencia sobre su reaccionabilidad. Sin embargo, se ha demostrado que las reacciones son más sensibles cuando el β -sustituyente es aromático que cuando es alifático (6).

Igualmente, las reacciones son todavía menos sensibles cuando no existe el doble enlace intermedio entre la agrupación ácido carboxílico-tiol y el sustituyente armático (6).

La importancia del grupo mercapto en la reaccionabilidad de estos compuestos ha sido demostrada por Guasch (7), con el estudio del ácido 3-(2-furil)-2-metilmercaptopropenoico y los ésteres metílico y etílico del ácido 3-(2-Furil)-2-mercapto-

propenoico, donde se ha puesto de manifiesto la analogía entre las reacciones de estos dos últimos y las del ácido 3-(2-Furil)-2-mercaptopropenoico, mientras que con el grupo -SH bloqueado, sólo reacciona con pocos iones metálicos, sin dar las reacciones características del grupo mercapto.

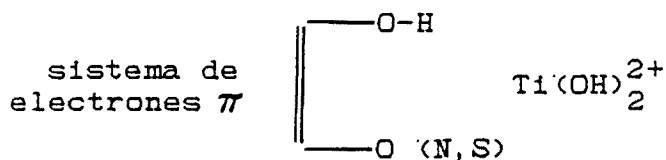
En general, los ácidos 3-aryl-2-mercaptopropenoicos reaccionan con los iones metálicos del primer y segundo grupo de la marcha analítica clásica, dando lugar a precipitados amarillentos, de poca sensibilidad, y parcialmente solubles en disolventes orgánicos oxigenados. Dentro del segundo grupo, destacan el Cu(II), Pd(II) y Mo(VI), pues dan lugar a precipitados de intensa coloración, verde en el caso del cobre y rojo en los otros dos, y a complejos solubles a concentraciones más diluidas de metal, con gran sensibilidad.

Los metales de transición son los elementos que presentan mayor capacidad de reacción con los 3-aryl-2-mercaptoácidos, dando lugar a precipitados a concentraciones altas de metal, y complejos solubles intensamente coloreados cuando están más diluidos. Reacciones características tienen lugar con Ti(IV) (color rojo) en medio acético-acetato, Fe(II-III) (color verdeazulado) en medio neutro ó con Ni(II) y Co(II) (color verdeamarillento y verde, respectivamente) en un amplio intervalo de pH, y de gran sensibilidad en medio fuertemente alcalino. Los complejos formados con los metales de este grupo son fácilmente extraíbles en disolventes orgánicos oxigenados y de cierta polaridad, como el alcohol isoamílico o la

metil-isobutil-cetona; en disolventes menos polares, como el éter etílico o cloroformo, la extracción es menor que con los anteriores disolventes, aunque en los casos de extracción del complejo formado con Mo(VI) en medio ácido, ó el de Ti(IV) en medio neutro, los complejos se extraen con éter y cloroformo, dando una coloración roja muy sensible.

Adicionalmente, los ácidos 3-aryl-2-mercaptopropenoicos dan lugar a precipitados, en general blancos o blancoamarillentos con los elementos del grupo de las tierras raras, de poca sensibilidad.

Una de las reacciones más características de los ácidos 3-aryl-2-mercaptopropenoicos es la formación de un complejo de color rojo intenso con el ión Ti(IV), reacción que no tiene lugar con los ácidos 3-aryl-2-mercaptopropanoicos (6, 7) ó con los 2-mercaptoácidos alifáticos (8, 9). Dicha reacción está de acuerdo con la estructura propuesta por Sommer (10, 11, 12) de un grupo analítico universal para el titanio:



En el que se puede sustituir el grupo -OH por un -SH, siempre y cuando este último sea lo suficientemente ácido para compensar la menor tendencia que tiene el titanio para dar reacción con el azufre (13). Esta suposición se ve comprobada, además

de los ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos, en la reacción con $Ti(IV)$ de los ésteres del ácido 3-(2-Furil)-2-mercaptopropenoico (14), mientras que los ésteres de los ácidos 3-aril-3-mercaptopropenoicos no reaccionan con $Ti(IV)$ (15, 16) a pesar de que éstos presentan otras reacciones análogas a las de los ácidos 3-aril-2-mercaptopropenoicos. Esta falta de reacción con el $Ti(IV)$ puede ser atribuible, en este caso, a una menor acidez del grupo mercapto en la posición 3-, o a su falta de conjugación con el anillo aromático.

Aparte de las reacciones de precipitación y de formación de complejos con los iones metálicos, los ácidos 3-Naftil-2-mercaptopropenoicos han dado lugar a reacciones de oxidación-reducción, debidas al carácter reductor del grupo mercapto. De éstas podemos destacar, la reducción a mercurio metálico de una disolución de ión mercurioso en medios ácido y neutro. Igualmente, el ión $Mo(VI)$ da lugar a un complejo soluble de color rojo, que en medio básico es inestable, pasando a una coloración azulada típica de los compuestos de reducción de molibdeno. También parece ser que el complejo insoluble que forma el ión cobre es debido a un paso previo de reducción a $Cu(I)$ (17), dada la estequiometría de la reacción y la similitud de los espectros I.R. de los compuestos obtenidos con $Cu(II)$ y $Cu(I)$. La reacción con $Fe(II-III)$ podría ser debida a una reducción de $Fe(III)$ a $Fe(II)$, ya que da lugar al mismo color verdeazulado en medio neutro, mientras que en medio ácido el $Fe(III)$ da lugar a un precipitado amarillo no observado en la reacción con $Fe(II)$.

3.5. Bibliografía

1. A. Benedetti, A. Pichler; "Microtechnique of Inorganic Analysis", Wiley, New York 1950.
2. A. Izquierdo, J. Calmet; Quím. Anal., 28(1974)148.
3. A. Izquierdo, M. Giné; An. Quím., 74(1978)53.
4. A. Izquierdo, L. García; *ibid.*, 79B(1983)254.
5. A. Izquierdo, E. Bosch, J. L. Beltrán; Talanta, 31(1984)475.
6. A. Izquierdo, N. Garriga; Talanta, 32(1985)669.
7. A. Izquierdo, J. Guasch, M.P. Callao; Quím. Anal., (1983)174.
8. F. Buscarons, E. Casassas; An. Real Soc. Esp. Fis. Quím., 51B(1955)331.
9. F. Buscarons, E. Casassas; *ibid.*, 55B(1959)655.
10. L. Sommer; Talanta, 9(1962)439.
11. L. Sommer; Z. Anal. Chem., 187(1962)7.
12. L. Sommer; *ibid.*, 187(1962)263.
13. M. Giné; Tesis Doctoral, Barcelona 1978.
14. J. Guasch; Tesis Doctoral, Barcelona 1980.
15. H. Tanaka, A. Yokoyama; Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 9(1961)66.
16. H. Tanaka, A. Yokoyama; *ibid.*, 10(1962)19.
17. J.L. Beltrán; Trabajo no publicado.

CAPITULO CUARTO:

ESTUDIO POTENCIOMETRICO DE EQUILIBRIOS EN DISOLUCION

Los métodos potenciométricos han sido y son los más ampliamente usados para la determinación de constantes de estabilidad en los estudios de equilibrios iónicos en disolución debido a su alta exactitud y precisión. El método potenciométrico permite la medida directa y exacta de una ó varias de las especies presentes en el equilibrio.

El método más utilizado es el basado en la medida potenciométrica de la concentración libre del ión hidrógeno mediante un electrodo de vidrio, aunque también ha adquirido gran difusión el uso de electrodos de metal, amalgama ó bien ión específicos (1), para la determinación de la concentración libre de iones metálicos.

En este capítulo se estudian los equilibrios de disociación y los de complejación con iones metálicos de los aril-mercaptoácidos objeto de la presente tesis por métodos potenciométricos. La totalidad de este estudio se ha basado en las medidas realizadas mediante un electrodo de vidrio, siguiendo la concentración de ión hidrógeno libre, debido a las propiedades ácido-base de los mercaptoácidos.

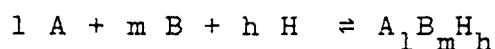
El estudio se ha llevado a cabo en medio agua-etanol (50/50 % v/v) debido a la escasa solubilidad en agua de los ácidos aril-mercaptopropenoicos (2,3,4). La fuerza iónica se ha mantenido constante a 1.00 mol.l^{-1} con perclorato sódico como electrolito inerte, y la temperatura de trabajo ha sido de 25°C .

4.1. INTRODUCCION

Debido a las condiciones experimentales encontradas en el estudio de equilibrios iónicos en disolución cuando se trabaja en disolventes mixtos (en nuestro caso de agua-etanol) se hace difícil encontrar "auténticas" constantes de equilibrio (es decir, termodinámicas) debido al desconocimiento en general de los coeficientes de actividad de las diferentes especies reaccionantes. Esta falta de información es normal que también ocurra cuando se estudian sistemas en medio acuoso, ya que si bien ciertos parámetros concretos son conocidos y constantes con las temperaturas de trabajo, existe la incertidumbre en la determinación del radio iónico de las especies.

Este hecho es una de las razones principales por las que generalmente no se determinan constantes de equilibrio termodinámicas en términos de actividad, sino que normalmente se calculan constantes "estequiométricas", en función de las concentraciones de las especies en equilibrio de forma que estas constantes se refieren por lo general a una temperatura determinada y a un medio iónico concreto.

La constante global de equilibrio estequiométrica de la reacción de complejación (omitiendo las cargas para mayor claridad):



viene dada por:

$$\beta_{1mh} = \frac{[A_1 B_m H_h]}{[A]^1 \cdot [B]^m \cdot [H]^h}$$

Donde 'A' representa el ligando (mercaptoácido) en su forma dianiónica, 'B' un ión metálico y 'H' el ión hidrógeno.

Para determinar correctamente una constante de equilibrio estequiométrica se deben mantener constantes los coeficientes de actividad, para ello se debe cumplir, primero, que la fuerza iónica de la disolución permanezca constante, y segundo, que las especies reaccionantes representen una fracción muy pequeña del total de electrolito en disolución. En nuestro caso se ha escogido como medio iónico el perclorato sódico debido a que el perclorato es un anión que, exceptuando algún caso particular, prácticamente no forma complejos con los iones metálicos, siendo por ello usualmente un anión más útil que cualquier otro, pudiéndose desprestigiar las reacciones parásitas.

La fuerza iónica de la disolución ha sido de 1 M , y las concentraciones de las especies reaccionantes del orden de 0.5-3 mM.

En la determinación experimental de las constantes de equilibrio se ha seguido la técnica de Calvin-Wilson (5), consistente en valorar una solución ácida de las especies reaccionantes con hidróxido sódico, siendo la variable principal la concentración de ión hidrógeno libre seguida mediante un electrodo de vidrio.

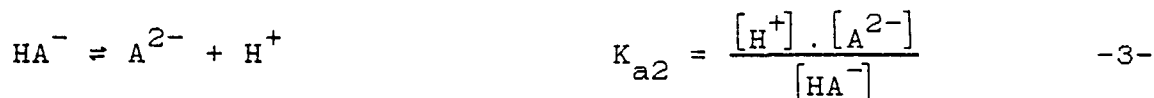
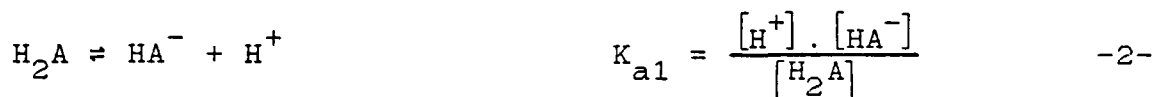
Cuando ha sido posible se han efectuado las valoraciones potenciométricas con un sistema automatizado de recogida de datos compuesto de un microordenador Hewlett-Packard modelo HP 9816 S y una unidad de toma de datos HP 3421 A. El sistema

completo se describe posteriormente en el apéndice I de esta memoria. Por otra parte, aprovechando la capacidad de cálculo del citado ordenador, se ha diseñado un programa que permita el tratamiento de los datos almacenados por el ordenador y otro programa para el cálculo de la distribución de las diferentes especies presentes en el equilibrio en función del $p(H)$ de la disolución. Estos programas, con los que se han calculado las constantes de equilibrio y la distribución de especies de los sistemas estudiados, se encuentran igualmente detallados en los apéndices II y III.

4.1.1. Equilibrios de disociación de los reactivos.

Los aril-mercaptoácidos poseen dos grupos ácidos, el del grupo $-\text{COOH}$ y el $-\text{SH}$, que deben ser determinados en las mismas condiciones experimentales que posteriormente se tomarán en los estudios de equilibrios de complejación.

En el caso de ácidos dipróticos, se tienen los siguientes equilibrios protolíticos:



Donde K_{a1} y K_{a2} son las constantes de disociación ácida de los reactivos, y β_{101} y β_{102} son las constantes globales de formación de los reactivos a partir de sus bases conjugadas y el ión hidrógeno, siendo ésta la notación normalmente empleada. La relación entre las constantes es:

$$K_{a1} = \beta_{101} \cdot \beta_{102}^{-1} \quad -6-$$

$$K_{a2} = \beta_{101}^{-1} \quad -7-$$

$$\text{p}K_{a1} = \log \beta_{102} - \log \beta_{101} \quad -8-$$

$$\text{p}K_{a2} = \log \beta_{101} \quad -9-$$

En las deducciones siguientes llamaremos 'h' a la concentración de hidrógeno libre y 'a' a la concentración de ligando libre, prescindiendo de las cargas para simplificar.

Una vez definido el sistema podemos escribir las ecuaciones de los balances de materia para las concentraciones totales de ligando y protón:

$$[A_{total}] = A_t = a + [HA] + [H_2A] \quad -10-$$

$$[H_{total}] = H_t = h + [HA] + 2 \cdot [H_2A] - [OH^-] \quad -11-$$

y sustituyendo ahora en las ecuaciones 10 y 11 por los valores de las constantes de formación de las ecuaciones 4 y 5 se obtiene:

$$A_t = a + a \cdot h \cdot \beta_{101} + a \cdot h^2 \cdot \beta_{102} \quad -12-$$

$$H_t = h + a \cdot h \cdot \beta_{101} + 2 \cdot a \cdot h^2 \cdot \beta_{102} - Kw \cdot h^{-1} \quad -13-$$

Donde 'Kw' es la constante de autoprotólisis del disolvente.

La variable ' \bar{j} ', definida como el número medio de protones unido a una molécula de la base 'A' (6) puede ser escrita:

$$\bar{j} = \frac{H_t + Kw \cdot h^{-1} - h}{A_t} \quad -14-$$

Sustituyendo en las ecuaciones 12 y 13 se obtiene:

$$\bar{j} = \frac{a \cdot h \cdot \beta_{101} + 2 \cdot a \cdot h^2 \cdot \beta_{102}}{a + a \cdot h \cdot \beta_{101} + a \cdot h^2 \cdot \beta_{102}} = \frac{h \cdot \beta_{101} + h^2 \cdot \beta_{102}}{1 + h \cdot \beta_{101} + h^2 \cdot \beta_{102}} \quad -15-$$

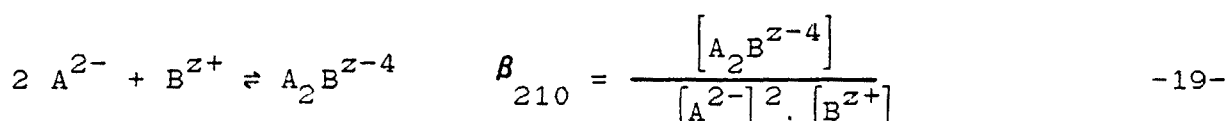
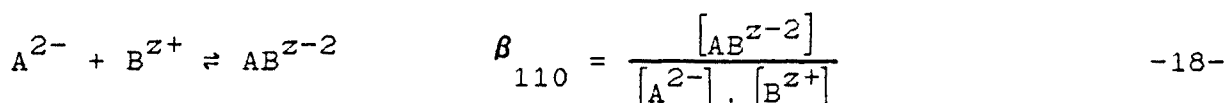
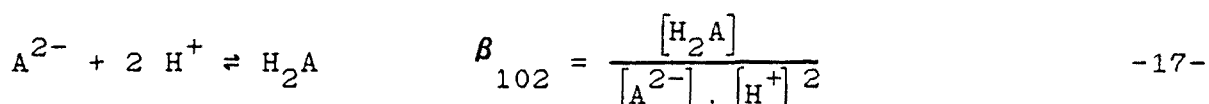
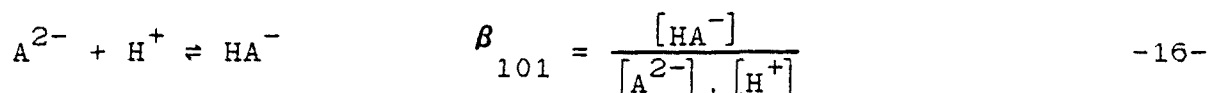
Expresión que muestra que la función ' \bar{j} ' sólo depende de la concentración de ión hidrógeno libre.

Estas ecuaciones relacionan los pares de valores experimentales de (\bar{j} , h) con las constantes de disociación de los reactivos. Por ser una relación totalmente similar a la que obtendremos posteriormente en el estudio de la complejación con iones metálicos, más adelante se expone el tratamiento de estos datos.

4.1.2. Equilibrios de complejación

Las constantes de formación de complejos de los reactivos con los iones metálicos se han determinado por el método competitivo (7). Este método está basado en que un ligando AH_2 con propiedades de ácido débil puede interaccionar de dos formas : en primer lugar con el ión hidrógeno para dar lugar a la forma protonada del reactivo (en este caso el protón actúa como ligando , y la base A^{2-} como ión central) y en segundo lugar también actúa como ligando para formar un complejo de coordinación con el ión metálico B^{z+} . Si se conocen exactamente las constantes de disociación ácida del ligando (los mercaptoácidos en nuestro caso), se puede establecer la interacción entre el ión metálico y el ligando en estudio a partir de la medida de la concentración de ión hidrógeno libre de una serie de disoluciones en las que se encuentran los tres componentes (metal, ligando e hidrógeno) en concentración conocida.

Estas interacciones entre los componentes del sistema en equilibrio estan relacionadas con las constantes globales de formación de los equilibrios simultáneos siguientes:



... etc.

Como en el caso anterior , consideraremos los balances de masa de las concentraciones totales del ligando, metal y protón . Para mayor sencillez, se verá sólomente el caso en que se forman dos complejos de composición AB y A_2B :

$$A_t = a + [H_2A] + [HA] + [AB] + 2. [A_2B] \quad -21-$$

$$B_t = b + [AB] + [A_2B] \quad -22-$$

$$H_t = h + [HA] + 2. [H_2A] - Kw.h^{-1} \quad -23-$$

En estos balances se han omitido las posibles constantes de hidrólisis de los iones metálicos dado que en el intervalo de pH estudiado no tienen mayor significancia.

Si se sustituyen las concentraciones de cada especie por sus valores según las ecuaciones 16-19 se obtiene:

$$A_t = a + \beta_{102} \cdot a \cdot h^2 + \beta_{101} \cdot a \cdot h + \beta_{110} \cdot a \cdot b + 2 \cdot \beta_{210} \cdot a^2 \cdot b \quad -24-$$

$$B_t = b + \beta_{110} \cdot a \cdot b + \beta_{210} \cdot a^2 \cdot b \quad -25-$$

$$H_t = h - Kw.h^{-1} + \beta_{101} \cdot a \cdot h + 2 \cdot \beta_{102} \cdot a \cdot h^2 \quad -26-$$

Reordenando las ecuaciones 24 y 26 se tiene que:

$$A_t - (\beta_{110} \cdot a \cdot b + 2 \cdot \beta_{210} \cdot a^2 \cdot b) = a + \beta_{101} \cdot a \cdot h + \beta_{102} \cdot a \cdot h^2 \quad -27-$$

$$H_t - (h - Kw/h) = 2 \cdot \beta_{101} \cdot a \cdot h + \beta_{102} \cdot a \cdot h^2 \quad -28-$$

Dividiendo la ecuación 28 por la 27 obtenemos la función \bar{j} definida anteriormente en la ecuación 15:

$$\bar{j} = \frac{\beta_{101} \cdot a \cdot h + 2 \cdot \beta_{102} \cdot a \cdot h^2}{a + \beta_{101} \cdot a \cdot h + \beta_{102} \cdot a \cdot h^2} =$$

$$= \frac{H_t - (h - Kw/h)}{A_t - (\beta_{110} \cdot a \cdot b + 2 \cdot \beta_{210} \cdot a^2 \cdot b)} \quad -29-$$

Y despejando:

$$\beta_{110} \cdot a \cdot b + 2 \cdot \beta_{210} \cdot a^2 \cdot b = A_t - (H_t - (h - Kw/h)) / \bar{j} \quad -30-$$

Dividiendo la ecuación 30 por la 25 podemos definir una nueva función, que llamaremos ' \bar{n} ', y que representa el número medio de moles de ligando unido a un mol de átomo central:

$$\bar{n} = \frac{A_t - (H_t - (h - Kw/h)) / \bar{j}}{B_t} = \frac{\beta_{110} \cdot a \cdot b + 2 \cdot \beta_{210} \cdot a^2 \cdot b}{b + \beta_{110} \cdot a \cdot b + \beta_{210} \cdot a^2 \cdot b} \quad -31-$$

$$\bar{n} = \frac{\beta_{110} \cdot a + 2 \cdot \beta_{210} \cdot a^2}{1 + \beta_{110} \cdot a + \beta_{210} \cdot a^2} \quad -32-$$

La función ' \bar{n} ' así definida es totalmente similar a la función ' \bar{j} ' que se ha obtenido en las ecuaciones 14 y 15. Por otra parte, para la resolución de estas funciones es necesario conocer la concentración de ligando libre 'a', dato que puede ser hallado sustituyendo el valor de \bar{n} en la ecuación 24:

$$\begin{aligned}
 A_t &= a + \beta_{101} \cdot a \cdot h + \beta_{102} \cdot a \cdot h^2 + \bar{n} \cdot B_t = \\
 &= a \cdot (1 + \beta_{101} \cdot h + \beta_{102} \cdot h^2) + \bar{n} \cdot B_t
 \end{aligned}
 \tag{-33-}$$

De donde:

$$a = \frac{A_t - \bar{n} \cdot B_t}{\beta_{101} \cdot h + \beta_{102} \cdot h^2}
 \tag{-34-}$$

Que nos muestra que cada par de valores experimentales (\bar{n}, a) están relacionados con las constantes de formación de los complejos correspondientes.

4.1.3. Cálculo de las constantes.

La determinación de las constantes de formación a partir de las ecuaciones 14-15 y 32-34 puede efectuarse mediante métodos gráficos de ajuste de curvas, por linealización de las ecuaciones citadas o bien mediante métodos numéricos de cálculo.

En este apartado vamos a tratar de los dos métodos gráficos. Los métodos numéricos se comentan en el apéndice II.

Para simplificar las ecuaciones, consideraremos a continuación el caso de formación de dos únicos complejos (1:1 y 2:1) a partir de pares de valores (\bar{n}, a) .

4.1.3.1. Métodos de linealización

A partir de la ecuación 32 se tiene que:

$$\bar{n} + \bar{n} \cdot a \cdot \beta_{110} + \bar{n} \cdot a^2 \cdot \beta_{210} = \beta_{110} \cdot a + 2 \cdot a^2 \cdot \beta_{210} \quad -35-$$

$$\bar{n} = \beta_{110} \cdot a \cdot (1 - \bar{n}) + \beta_{210} \cdot a^2 \cdot (2 - \bar{n}) \quad -36-$$

Dividiendo esta ecuación por $a \cdot (1 - \bar{n})$ nos queda:

$$\frac{\bar{n}}{a \cdot (1 - \bar{n})} = \beta_{110} + \beta_{210} \cdot \frac{a \cdot (\bar{n} - 2)}{1 - \bar{n}} \quad -37-$$

Correspondiente a la ecuación de una recta, por lo que si se representa gráficamente $\bar{n}/a \cdot (1 - \bar{n})$ frente a $a \cdot (\bar{n} - 2)/(1 - \bar{n})$ resulta una línea recta cuya ordenada en el origen es igual a β_{110} , y de pendiente igual a β_{210} (método de linealización de Irving-Rossotti, ref. 8).

Por otra parte, si dividimos ambos miembros de la ecuación 36 por \bar{n} y β_{210} se tiene la ecuación lineal (método de Speakman, ref. 9):

$$\frac{a^2 \cdot (2 - \bar{n})}{\bar{n}} = \frac{1}{\beta_{210}} + \frac{\beta_{110}}{\beta_{210}} \cdot a \cdot \frac{(\bar{n} - 1)}{\bar{n}} \quad -38-$$

En este caso, la representación de $a^2(2 - \bar{n})/\bar{n}$ frente a $a(\bar{n} - 1)/\bar{n}$ produce una recta cuya pendiente es β_{110}/β_{210} y de ordenada en el origen $1/\beta_{210}$.

En este trabajo se ha empleado el primer método de linealización, de Irving y Rossotti.

En la determinación de las constantes de ionización de los reactivos se ha seguido el método gráfico descrito, además también se han calculado considerando los dos equilibrios de disociación como independientes, ya que los valores de pKa de los grupos carboxílico y tiol están lo suficientemente separados (más de 4 unidades de pK).

En el caso de considerar los dos equilibrios de disociación de los mercaptoácidos independientemente, la ecuación 29 queda reducida a:

$$\bar{j} = a \cdot \beta_{101} / (1 + h \cdot \beta_{101}) \quad -39-$$

de donde se obtiene:

$$\bar{j} + \bar{j} \cdot h \cdot \beta_{101} = h \cdot \beta_{101} \quad -40-$$

$$\beta_{101} \cdot h \cdot (1 - \bar{j}) = \bar{j} \quad -41-$$

y dividiendo por $(1 - \bar{j})$:

$$\bar{j} / (1 - \bar{j}) = h \cdot \beta_{101} \quad -42-$$

Al representar ' $\bar{j}/(1-\bar{j})$ ' frente a ' h ' resulta una recta que pasa por el origen, y de pendiente igual a β_{101} . Por otra parte, se puede calcular directamente β_{101} para cada par de valores (\bar{j}, h) , ya que $\beta_{101} = \bar{j}/h \cdot (1-h)$.

Como otra alternativa, la ecuación 42 se puede poner en forma logarítmica, quedando en la forma:

$$\log\left(\frac{\bar{j}}{1-\bar{j}}\right) = \log(h) + \log(\beta_{101}) \quad -43-$$

La representación gráfica del primer miembro de esta última ecuación frente a ' $\log(h)$ ' será una línea recta de pendiente igual a la unidad, que interseca con el eje de abscisas cuando $\log(h)$ sea igual a $-\log(\beta_{101})$, lo cual es útil para contrastar la consistencia de los datos.

Los valores de las constantes de disociación ácida obtenidos mediante el método independiente y tratando los dos equilibrios simultáneamente ha dado lugar a resultados equivalentes.

4.1.3.2. Métodos gráficos de ajuste de curvas

En el presente trabajo se ha empleado el método de ajuste de curvas según Sillén (10), que consiste en transformar la ecuación 32 mediante unas variables normalizadas definidas por las siguientes ecuaciones, en las que para simplificar la

nomenclatura consideraremos sólomente dos constantes que llamaremos β_1 y β_2 :

$$\phi = \beta_1 / \beta_2^{1/2} \quad -44-$$

$$\rho = a \cdot \beta_2^{1/2} \quad -45-$$

Sustituyendo estas variables en la ecuación 32 resulta:

$$\bar{n} = \frac{\phi \cdot \rho + 2 \cdot \rho^2}{1 + \phi \cdot \rho + \rho^2} \quad -46-$$

Al representar \bar{n} vs. $\log(\rho)$ se obtiene una familia de curvas normalizadas cuya forma depende del parámetro ϕ . En las figuras 4.1 (a y b) se representan dos series de estas curvas, donde vemos cómo varía su forma al cambiar dicho parámetro para diferentes valores de ϕ . En la determinación de las constantes de formación de complejos en un determinado caso, se compara la curva de formación obtenida experimentalmente (\bar{n} vs. $\log(a)$) con las curvas normalizadas. La curva normalizada que tenga la misma forma que la obtenida experimentalmente da el valor de ϕ , es decir, la relación entre β_1 y β_2 . Por otra parte, al superponer las dos curvas, el valor de $\log(a)$ que nos de el punto donde $\log(\rho) = 0$ nos dará β_2 , ya que:

$$\log(\rho) = \log(a) + 1/2 \cdot \log(\beta_2) \quad -47-$$

Si $\log(\rho) = 0$, entonces: $\log(\beta_2) = -2 \cdot \log(a)$.

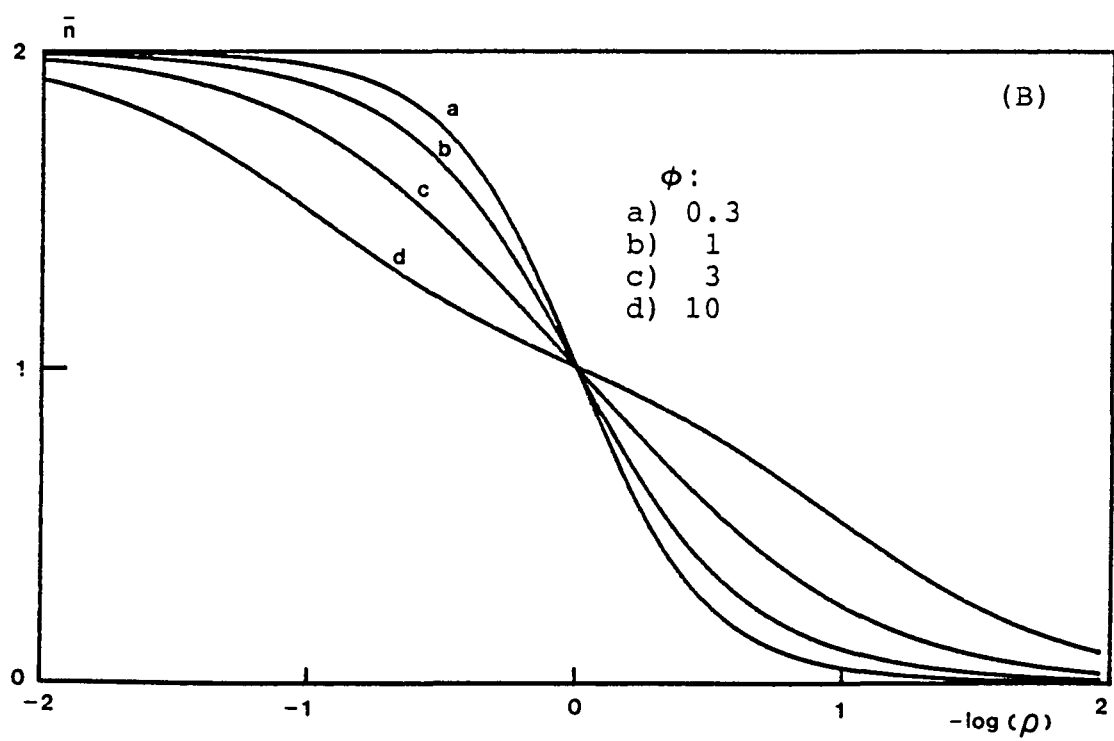
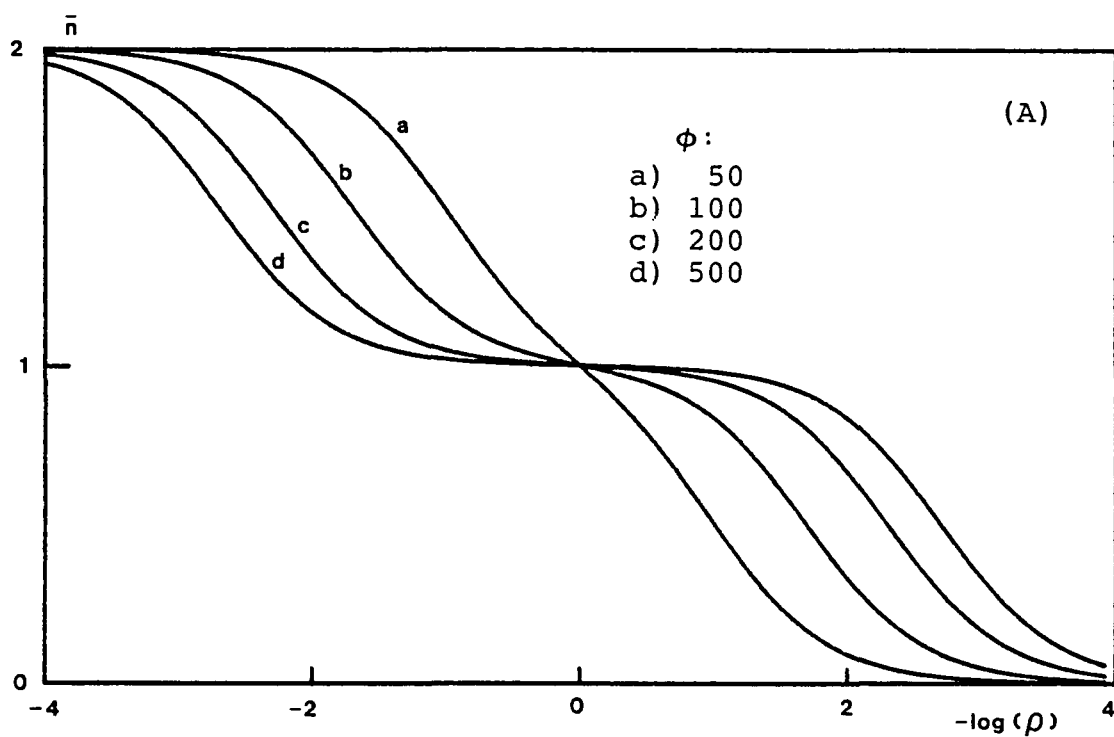


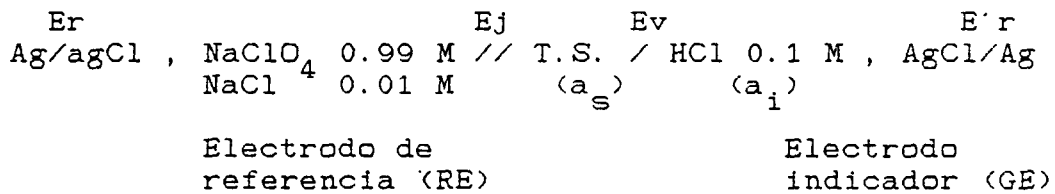
Figura 4.1: conjunto de curvas normalizadas

4.2. METODO OPERATIVO

4.2.1. Descripción de la célula de valoración.

Funciones de Gran

La célula potenciométrica empleada viene representada por el siguiente esquema:



Donde 'T.S.' indica la solución que estamos valorando, 'Er' el potencial que adquiere el electrodo de referencia 'RE', 'Ej' es el potencial de unión líquida entre la célula de referencia y la de valoración y 'Ev' el potencial adquirido por el electrodo de vidrio 'GE'. El potencial Ev de la célula será igual a:

$$E_v = K + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{a_s}{a_i}$$

-48-

Siendo 'a_s' y 'a_i' la actividad de los iones hidrógeno en la solución problema y en el interior del electrodo de vidrio, respectivamente, y 'K' una constante característica de cada electrodo en la cual está incluido el potencial de referencia interno 'E'r'. Como el valor de a_i permanece constante, se puede escribir esta última ecuación como:

$$E_v = K' + \frac{R.T.2,303}{F} \cdot \log(a_s) \quad -49-$$

Llamaremos 'g' al producto $R.T.2,303/F$, que tiene un valor de 59.157 mV a 25°C ; por tanto se obtiene:

$$E_v = K' + g \cdot \log(a_s) \quad -50-$$

La diferencia de potencial entre RE y GE (la magnitud medida por el potenciómetro) será igual a:

$$E = E_v - E_r + E_j \quad -51-$$

Donde 'Ej' es el potencial de unión líquida. De las ecuaciones 50 y 51 obtenemos:

$$E = E_j - E_r + K' + g \cdot \log(a_s) \quad -52-$$

Sustituyendo el valor de a_s por el producto de la concentración de ión hidrógeno y su coeficiente de actividad 'f', se tiene finalmente la expresión:

$$E = E_j - E_r + K' + g \cdot \log(f) + g \cdot \log(h) \quad -53-$$

Trabajando en condiciones experimentales en las que el potencial de unión líquida y el coeficiente de actividad f permanezcan constantes, y si el electrodo GE no tiene error alcalino, la ecuación anterior queda simplificada a:

$$E = E_0 + g \cdot \log(h) \quad -54-$$

Siendo $E_0 = E_j - E_r + K' + g \cdot \log(f)$.

Se ha utilizado el método de Gran (11) para el calibrado de los electrodos y comprobar que los potenciales de unión líquida permanecen constantes. Dicho método permite el cálculo de E_0 y de la constante de autoprotólisis del disolvente K_w .

4.2.2. Deducción de las funciones de Gran

Para la deducción de las funciones de Gran consideremos la valoración de una disolución de ácido fuerte de concentración ' H_0 ' y volumen inicial ' V_0 ', con una base fuerte de concentración ' H_t '. Si llamamos ' V_e ' al volumen de equivalencia, se cumplirá:

$$V_0 \cdot H_0 = H_t \cdot V_e \quad -55-$$

y la concentración de ión hidrógeno libre antes del punto de equivalencia será:

$$h = \frac{H_0 \cdot V_0 - H_t \cdot V_t}{V_0 + V_t} = \frac{H_t \cdot V_e - H_t \cdot V_t}{V_{tot}} = \frac{(V_e - V_t) \cdot H_t}{V_{tot}} \quad -56-$$

Sustituyendo el valor de 'h' en la ecuación 54 se obtiene:

$$E = E_0 + g \cdot \log \left(\frac{(V_e - V_t) \cdot H_t}{V_{tot}} \right) \quad -57-$$

y reordenando esta última ecuación:

$$\frac{E - E_0}{g} = \log \left(\frac{(V_e - V_t) \cdot H_t}{V_{tot}} \right) \quad -58-$$

de donde tomando antilogaritmos:

$$H_t \cdot \frac{(V_e - V_t)}{V_{tot}} = \frac{10^{E/g}}{10^{E_0/g}} \quad -59-$$

Finalmente obtenemos:

$$10^{E/g} \cdot V_{tot} = (V_e - V_t) \cdot H_t \cdot 10^{E_0/g} \quad -60-$$

Al término de la izquierda de esta última ecuación le llamaremos 'G(E)', y representa la función de Gran para la zona ácida de la valoración. Si se representa la función G(E) frente al volumen de valorante añadido V_t se obtiene una recta cuya pendiente nos da el valor medio de E_0 , y que corta al eje de abscisas en el punto de equivalencia, ya que para $G(E)=0$ se debe cumplir que $V_t=V_e$.

Por otra parte, también se puede conocer el valor de E_0 en cada punto de la valoración a partir de la ecuación 57:

$$E_0 = E - g \cdot \log\left(\frac{(V_e - V_t) \cdot H_t}{V_{tot}}\right) \quad -61-$$

Una vez conocido el valor de E_0 y comprobado que permanece constante, la concentración de ión hidrógeno libre se deduce de la ecuación 54:

$$h = 10^{(E-E_0)/g} \quad -62-$$

En la zona básica de la valoración, es decir, una vez pasado el punto de equivalencia, se cumplirá que:

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_t \cdot H_t - H_0 \cdot V_0}{V_{\text{tot}}} = \frac{H_t \cdot (V_t - V_e)}{V_{\text{tot}}} \quad -63-$$

Además sabemos que : $K_w = h \cdot [\text{OH}^-]$. Despejando de aquí el valor de h y sustituyendo en la ecuación 54:

$$E = E_0 + g \cdot \log(K_w) - g \cdot \log[\text{OH}^-] \quad -64-$$

Se define ahora un potencial 'E''₀', tal que: $E''_0 = E_0 + g \cdot \log(K_w)$. Sustituyendo este valor en la ecuación 64 y combinándola con la 63 se tiene que:

$$\frac{E''_0 - E}{g} = \log\left(\frac{H_t \cdot (V_t - V_e)}{V_{\text{tot}}}\right) \quad -65-$$

Finalmente, tomando antilogaritmos y reordenando la ecuación, queda:

$$V_{\text{tot}} \cdot 10^{-E/g} = H_t \cdot (V_t - V_e) \cdot 10^{-E''_0/g} \quad -66-$$

Se obtiene así una nueva función de Gran , que llamaremos $G'(E)$. La representación de esta función frente a V_t es una línea recta que corta al eje de abcisas en el punto de equivalencia , y cuya pendiente será igual a: $H_t \cdot 10^{-E''_0/g}$. Igual que en el caso anterior, nos permite conocer el valor de

E''_o en cada punto de la valoración mediante:

$$E''_o = E + g \cdot \log \left(\frac{H_t \cdot (V_t - V_e)}{V_{tot}} \right) \quad -67-$$

Una vez conocidos E_o y E''_o, se puede calcular Kw a partir de la definición de E''_o:

$$\log(Kw) = \frac{E''_o - E_o}{g} = -pKw \quad -68-$$

4.2.3. Desviaciones de la linealidad de las funciones de Gran.

Fundamentalmente son debidas a los potenciales de unión líquida, que tienen lugar cuando estamos en zonas muy ácidas o básicas de la curva de valoración. Ello es debido a la gran movilidad de los iones hidronio e hidroxilo, que es mucho mayor que la del resto de los posibles iones existentes en la disolución. Por otra parte, dicho potencial de unión líquida es proporcional a la concentración de los iones H⁺ y OH⁻ (12), y para una célula como la utilizada vienen representados por:

$$E_{j_h} = -j_h \cdot h \quad ; \quad E_{j_{oh}} = j_{oh} \cdot [OH^-] \quad -69-$$

Donde 'j_h' y 'j_{oh}' son los factores de proporcionalidad para los medios ácido y básico, respectivamente.

En este caso, el potencial será igual a:

$$E = E_0 + g \cdot \log(h) - j_h \cdot h + j_{oh} \cdot [OH^-] \quad -70-$$

Para hallar los valores de j_h y j_{oh} se representan, en la zona ácida 'E-g.log(h)' frente a 'h', obteniendo una recta de ordenada en el origen E_0 y pendiente j_h . En la zona básica se hace el cambio: $E''_0 = E_0 + g \cdot \log(K_w)$, quedando:

$$E = E''_0 - g \cdot \log([OH^-]) + j_{oh} \cdot [OH^-]; \text{ representando ahora:}$$

$E + g \cdot \log([OH^-])$ frente a $[OH^-]$ se obtiene nuevamente una línea recta cuya pendiente es j_{oh} y de ordenada en el origen E''_0 .

En nuestro caso se ha encontrado un valor de $j_h = 14 \pm 3$ mV/mol, aproximadamente, mientras que en la zona básica no se han apreciado desviaciones significativas atribuibles a la unión líquida.

De todas maneras, en el intervalo de pH estudiado en la determinación de los pKa de los reactivos y las constantes de estabilidad de los complejos ($2 < \text{pH} < 11$) prácticamente son despreciables los potenciales de unión líquida, ya que las variaciones de potencial leído debidas a la unión líquida están dentro del intervalo de error de lectura del potenciómetro empleado.

4.3. MATERIALES Y METODO DE TRABAJO

El estudio potenciométrico de equilibrios iónicos en disolución es una técnica de alta precisión; el obtener buenos resultados exige partir de reactivos de alto grado de pureza y libres en lo posible de cualquier tipo de impureza (ya sea ácida o básica) que pueda interferir en las medidas de potencial del sistema electródico o por reacciones parásitas con los componentes de la disolución en equilibrio. Por supuesto, también es necesario conocer exactamente las concentraciones de dichos componentes.

En el presente trabajo se ha tenido un especial cuidado, ya que si bien estas premisas son fundamentales para cualquier trabajo de análisis químico en general, son particularmente críticas en este tipo de estudios, con la dificultad adicional que presenta el trabajar en un medio con mezcla de disolventes.

4.3.1. Reactivos utilizados

Mercaptoácidos

Las disoluciones de los mercaptoácidos han sido preparadas por pesada y disolución en etanol inmediatamente antes de cada valoración. Se ha utilizado siempre producto recristalizado dos veces en benceno según el método indicado en los ca-

pítulos anteriores.

La pureza de estos compuestos ha sido comprobada periódicamente mediante valoración iodométrica del grupo tiol.

Acido perclórico

Se han empleado disoluciones "stock" en medio acuoso de ácido perclórico (Merck, P.A.) de concentración aproximada 0.05 - 0.1 M, a las cuales se añadía la cantidad necesaria de perclorato sódico para que la fuerza iónica de esta solución stock sea de 5 M. Diluyendo ésta con la cantidad necesaria de agua y etanol se obtenía una disolución hidroalcohólica (50 % v/v) de fuerza iónica 1 M y de concentración de ácido perclórico entre 0.01 - 0.02 M.

Las soluciones de ácido perclórico se han estandarizado frente a carbonato sódico (Merck P.A.) ó bórax (Carlo Erba P. A.) (ref. 14). En general se ha preferido éste último, estando doblemente recristalizado y guardado en una atmósfera de humedad controlada (sobre una solución saturada de sacarosa y cloruro sódico) según se indica en la bibliografía (15). Con ambos tipos de patrones se ha empleado rojo de metilo como indicador.

Hidróxido sódico

Las disoluciones de hidróxido sódico como valorante han sido preparadas directamente en el medio hidroalcohólico y de fuerza iónica 1 M en perclorato sódico. La concentración del valorante ha sido entre 0.05 y 0.1 M.

Estas disoluciones se han obtenido a partir de hidróxido

sódico en forma de lentejas (Merck P.A.), y previa a su disolución se ha procedido a su lavado (varias veces con agua bidestilada) para eliminar la capa exterior de carbonato sódico. Inicialmente se había preparado a partir de una solución stock de hidróxido sódico en agua al 50 %, pero el primer método citado ha dado lugar a mejores resultados en general. La comprobación de la ausencia de carbonatos en la solución final de hidróxido sódico se ha llevado a cabo mediante la adición de BaCl_2 0.5 M. En el caso que precipite carbonato de bario, la disolución de hidróxido sódico es rechazada. En la preparación de la disolución final siempre se ha utilizado agua bidestilada recientemente hervida, y mientras se mezclan las soluciones previas se ha mantenido siempre un barboteo de nitrógeno para evitar su posible contaminación por el dióxido de carbono del aire.

La estandarización de esta solución valorante ha sido llevada a cabo frente a ftalato ácido de potasio (14) bajo atmósfera de nitrógeno y con fenolftaleína como indicador.

Perclorato de sodio

Como se ha indicado anteriormente, el uso del perclorato sódico como electrolito de fondo para mantener constante la fuerza iónica de las disoluciones es recomendable por su escasa capacidad de formación de complejos con los iones metálicos. Sin embargo, el hecho de ser utilizado a una alta concentración (comparada con el resto de iones en la disolución) implica un control riguroso de su pureza.

En el presente trabajo el perclorato de sodio se ha pre-

parado según el método descrito en la bibliografía (16), y su obtención se realiza mediante el siguiente esquema: se neutraliza una disolución de ácido perclórico concentrado (70%) añadiendo lentamente carbonato sódico sólido. La disolución así obtenida se hierve para la eliminación del dióxido de carbono, y posteriormente se alcaliniza ligeramente con hidróxido sódico. Se deja en reposo para que precipiten los posibles iones metálicos contaminantes como hidróxidos. Se filtra con un embudo filtrante (tamaño de poro No. 4) ; la disolución resultante se acidifica con ácido perclórico y se hierve. A continuación se neutraliza con hidróxido sódico y se continua la ebullición para concentrar la disolución por evaporación. El perclorato sódico obtenido por precipitación y posterior filtrado se seca en un desecador de vacío. Por una segunda recristalización se obtiene un producto de elevado grado de pureza. El posible contaminante en estos pasos puede llegar a ser el cloruro sódico obtenido por descomposición del perclorato a alta temperatura; si llega a aparecer se hace necesaria una nueva recristalización.

Alternativamente también se ha empleado producto comercial (Merck P.A.), no apreciándose diferencia con el preparado según el método descrito.

Con el perclorato sódico obtenido se prepara una disolución stock (aproximadamente 7 M) cuya concentración se determina evaporando una alícuota (2 ml.) en la estufa a 110-120°C.

Perclorato de Ni(II)

Aunque se puede obtener comercialmente, por razones de disponibilidad se ha preparado esta sal en el propio labora-

torio. Se ha partido de nitrato de Ni(II) (Merck), del cual se ha precipitado el níquel como carbonato. Este producto, una vez secado en la estufa se ha disuelto en HClO_4 (1:1), de manera que este último estuviera en defecto. La disolución de perclorato de níquel así obtenida se filtra para eliminar el exceso de carbonato, y se acidifica ligeramente con ácido perclórico. El perclorato de níquel se separa por precipitación dejando evaporar la disolución así preparada en un baño de agua a 100°C .

Del producto sólido obtenido se prepara una disolución stock en agua de concentración aproximada 0.05 M, la cual se acidifica ligeramente con ácido perclórico para su conservación. Esta disolución es estandarizada por precipitación de níquel con dimetilglioxima (14). El exceso de acidez se controla mediante valoración potenciométrica según el método de Gran.

Perclorato de Zn(II)

Se ha preparado de manera análoga al de níquel, pero en este caso partiendo de ZnO (Probus P.A.), el cual se disuelve directamente en ácido perclórico. La recristalización se realiza de manera totalmente similar al apartado anterior.

Con el perclorato de zinc se ha preparado una disolución stock acuosa de concentración alrededor de 0.05 M ligeramente acidificada. Se estandariza por valoración complexométrica con EDTA con N.E.T. como indicador (17).

En la preparación de las disoluciones stock y de trabajo se ha empleado siempre agua bidestilada y recientemente hervida. Se utiliza etanol absoluto (Merck P.A.) para obtener el medio hidroalcohólico.

4.3.2. Aparatos utilizados

El instrumental empleado para las valoraciones potenciométricas ha sido el siguiente:

pH-metros

Se han empleado indistintamente los medidores de pH-mV Radiometer PHM-84 y CRISON Digilab 517. Ambos instrumentos tienen una resolución de lectura de 0.1 mV. El primero de los citados ha sido el que se ha usado cuando se utilizaba el sistema automático de adquisición de datos.

Electrodo indicador

El electrodo de vidrio que se ha utilizado en estas valoraciones ha sido el Radiometer G 202 B, de bajo error alcalino. Su uso es recomendable cuando la disolución que va a ser medida contiene una alta concentración de iones sodio, que interfieren en la zona básica.

Electrodo de referencia

El electrodo de referencia ha sido de Ag/AgCl, en un medio cuya concentración de iones Cl^- era de 0.01 M. Se ha cons-

truido según Brown (18), mediante electrodeposición de Ag^0 sobre un hilo de platino de una disolución de $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ al 1% durante 3 horas a una intensidad de corriente de 0.1 mA. Posteriormente el recubrimiento de plata se oxida anódicamente en una disolución de HCl 0.1 M a una intensidad de corriente de 0.3 mA durante 15 minutos para pasar a AgCl.

Puente salino

Es conocido el hecho del envenenamiento de los electrodos de referencia normales cuando son usados en disoluciones que contienen mercaptoácidos (19) a causa de la reacción de éstos con los iones plata o mercurioso que contienen dichos electrodos, ya que parte del mercaptano de la disolución se difunde por la placa porosa del puente salino. Por supuesto, este envenenamiento no es inmediato y se puede evitar parcialmente cambiando periódicamente la disolución que contiene el electrodo de referencia, pero esto no nos asegura que la respuesta del electrodo sea siempre la misma.

Para evitar este tipo de problemas, en este estudio se ha empleado un puente salino de tipo "Wilhelm" (20), que se representa en la figura 4.2. Este tipo de puentes presenta la particularidad de poder renovar de una manera sencilla las disoluciones en el interior del electrodo de referencia. Una ventaja adicional es que la composición de la disolución del electrodo es la misma que en la disolución problema de la que se mide el pH (en nuestro caso, a fuerza iónica 1 M, y al 50% en agua-etanol). El conjunto así diseñado de puente salino-electrodo de referencia mantiene además los potenciales de unión

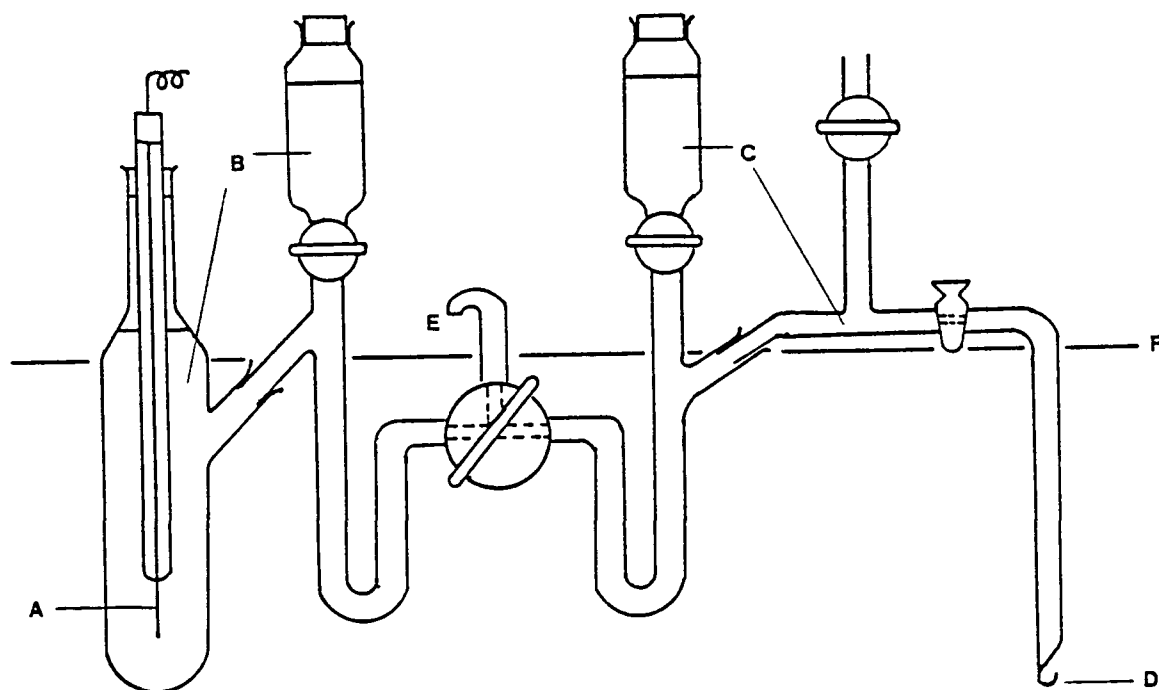


Figura 4.2: esquema del puente de Wilhelm

A: electrodo de referencia (Ag/AgCl)

B: solución del electrodo

C: solución del puente salino

D: unión líquida

E: purga

F: nivel del baño termostático

líquida constantes.

El puente salino empleado en esta memoria estaba provisto de llaves de P.T.F.E. para un manejo más cómodo, y estando permanentemente introducido dentro de un baño termostático para mantener su temperatura constante a $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Autoburetas

Las buretas automáticas que se han empleado han sido la Metrohm E 415, y la Radiometer ABU 12. La primera se utilizó con un cilindro de 10 ml de capacidad, mientras que en el otro modelo su capacidad era de 2.5 ml.

Termostato

Para mantener la disolución de trabajo y el puente de Wilhelm a temperatura constante se ha empleado un termostato de inmersión SBS modelo TFB. La temperatura a la que se ha trabajado ha sido de $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

4.3.3. Técnica de trabajo

Las constantes de protonación de los mercaptoácidos y las de formación de los complejos metálicos se han determinado mediante valoraciones potenciométricas a 25°C , y a una fuerza iónica de 1.00 M en NaClO_4 .

En la determinación de las constantes de protonación de los ligandos se han valorado soluciones que contienen ligando

y ácido perclórico, en las que se varía la concentración de ión hidrógeno libre mediante la adición de una solución de hidróxido sódico de la misma fuerza iónica. Las curvas de protonación se han obtenido para diferentes concentraciones iniciales de mercaptoácido.

Para la determinación de las constantes de formación de complejos se ha seguido el mismo sistema, partiendo de disoluciones que contienen ligando, metal y ácido perclórico. La concentración de ión hidrógeno libre se varía por la adición de la solución valorante de hidróxido sódico. Análogamente, se han obtenido las curvas de formación para diferentes concentraciones iniciales de ión metálico y ligando.

Las soluciones de trabajo se han preparado inmediatamente antes de proceder a la valoración potenciométrica. Las soluciones stock de ácido perclórico, metal, medio iónico, y el agua bidestilada y el etanol se mantienen siempre dentro del baño termostático para evitar variaciones de volumen por diferencias de temperatura.

Hay otro tipo de factores que hay que tener en cuenta cuando se preparan disoluciones de disolventes mixtos, y en el caso particular de agua/etanol hay dos que son de especial importancia: en primer lugar, los volúmenes de agua y etanol no son aditivos, ya que al mezclarlos hay una disminución de volumen (aproximadamente un 3% según nuestra experiencia) y esto es una posible fuente de error cuando se preparan las disoluciones para valorar. Si no se tiene en cuenta este factor, las disoluciones preparadas no siempre tendrán la mis-

ma proporción de agua/etanol. Por otra parte, al mezclar agua con etanol se produce un desprendimiento de calor que eleva la temperatura de la disolución y hace aumentar ligeramente su volumen. Para minimizar estos errores, se ha tenido siempre la precaución de enrasar las disoluciones preparadas en los matraces aforados correspondientes no con agua (técnica común), sino con una mezcla ya preparada de agua/etanol al 50% ; por otra parte, antes de enrasar los aforados se llevaban a temperatura constante por inmersión en el baño termostático.

Para mantener una atmósfera inerte en la cubeta de valoración se hace burbujear una corriente de nitrógeno libre de oxidantes. Estos son eliminados por el paso previo sobre dos disoluciones de catión vanadilo en medio ácido (21); posteriormente se burbujea por una disolución concentrada de hidróxido sódico para retener las impurezas ácidas que pueda arrastrar, y después sobre agua. Antes de pasar el nitrógeno a la disolución que se está valorando, burbujea sobre un frasco lavador que contiene el mismo medio iónico que la solución a valorar, y a la misma temperatura. De esta manera se evita la oxidación de los mercaptoácidos, que de otra forma en medio alcalino sería importante.

La solución de trabajo se encontraba en un vaso de valoración provisto de doble pared, termostaticado a 25°C por recirculación de agua del baño termostático. El vaso estaba cerrado con un tapón de plástico por donde pasaban los electrodos, la cánula de la bureta, y la entrada y salida de nitrógeno. Incidentalmente se ha introducido también un termómetro

para comprobar la estabilidad de la temperatura dentro del vaso de valoración.

Además del barboteo de nitrógeno, la solución del vaso de valoración es homogeneizada mediante un agitador magnético construido por nosotros; este agitador mantiene una velocidad siempre constante gracias a un motor síncrono de corriente alterna.

Para optimizar el tiempo de respuesta y estabilidad del electrodo de vidrio utilizado, se conserva siempre a la temperatura de trabajo (25°C) y en una disolución tampón de pH 4 (ftalato ácido de potasio 0.05 M).

Cuando ha sido posible, las valoraciones potenciométricas han sido llevadas a cabo con el sistema automático de valoración descrito en el apéndice I.

4.4. PARTE EXPERIMENTAL

4.4.1. Estudio del medio iónico

Se han estudiado las características propias del medio iónico en que se ha trabajado como paso previo a los estudios de disociación y complejación de los reactivos.

La técnica experimental seguida para la determinación del producto iónico del medio y la comprobación de los potenciales de unión líquida ha sido la comentada en el apartado anterior, y los cálculos se han efectuado según las funciones de Gran y posteriormente aplicando el programa de cálculo MINIGLASS.

Se ha realizado inicialmente una serie de tres valoraciones potenciométricas para el calibrado de los electrodos, y posteriormente se han efectuado ocasionalmente durante la realización de los siguientes estudios de protonación y complejación de los reactivos para la comprobación de la respuesta del sistema electródico.

En el anexo 4.1 se presentan algunas de las valoraciones potenciométricas llevadas a cabo, de concentración inicial de ácido perclórico entre 0.01 y 0.02 M, siendo la concentración de la disolución valorante de aproximadamente 0.1 M de hidróxido sódico. Las condiciones iniciales de estas valoraciones se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Condiciones experimentales

Valoración	V_o (ml)	H_o (M)	H_t (M)
M.1	20	0.0102	-0.1061
M.2	20	0.0215	-0.1061
M.3	20	0.0163	-0.1141

En la figura 4.3 se representan las funciones de Gran correspondientes a las valoraciones M.1 a M.3, observándose una buena linealidad en las dos zonas. Los volúmenes equivalentes de las zonas ácida y básica prácticamente son coincidentes. No obstante, para la zona ácida de las curvas se aprecia una ligera irregularidad, que podría ser debida a un pequeño efecto de unión líquida en esta zona.

Al efectuar el tratamiento de los datos obtenidos mediante las funciones de Gran por regresión lineal se ha visto que siempre existían unos errores sistemáticos al calcular el punto de equivalencia de la valoración, que normalmente eran de aproximadamente un 1 % mayor de lo esperado a partir de las concentraciones analíticas determinadas por estandarización de la solución valorante de NaOH y la de $HClO_4$ en la cubeta de valoración. Sin embargo, calculando el punto de equivalencia sobre el gráfico de los diagramas de Gran directamente, esta discrepancia era mínima si se despreciaban los primeros puntos de la valoración.

En las tablas del anexo 4.1 se dan los valores calculados de $E-g.\log(h)$; se observa que presentan una ligera tendencia a disminuir al aumentar la acidez. La representación de $E-g.\log(h)$ frente a la concentración de ión hidrógeno libre

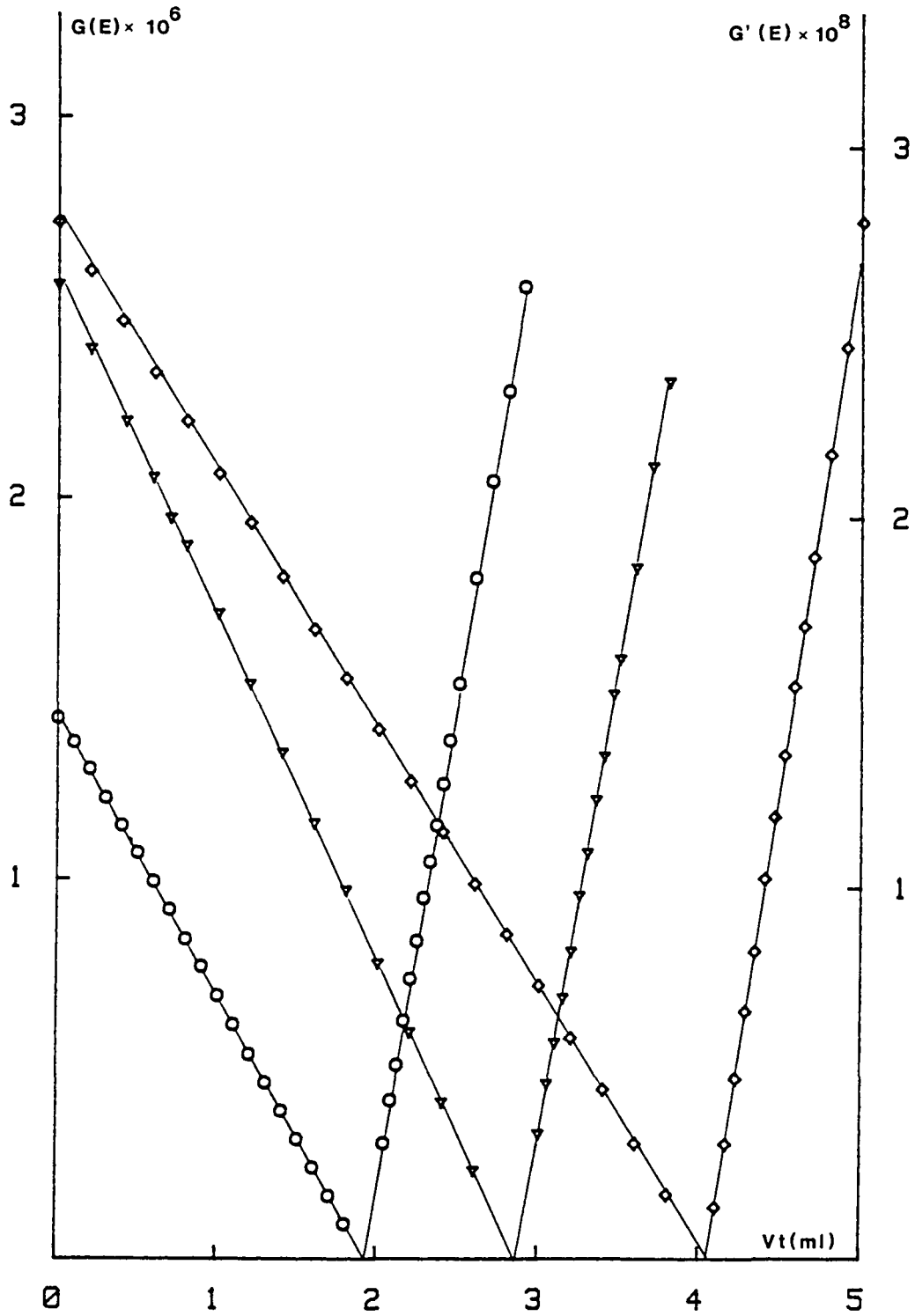


Figura 4.3: diagramas de Gran de las valoraciones
 O:M.1 , \diamond :M.2 y ∇ :M.3

(figura 4.4) nos confirma que realmente existe esta tendencia, y que a concentraciones de ácido mayores que 0.01-0.03 M puede llegar a ser importante, ya que su efecto daría lugar a desviaciones de potencial mayores que el error del instrumento de medida.

El cálculo del potencial de unión líquida mediante regresión lineal (simple y ponderada) no ha dado lugar a resultados concluyentes, ya que las diferencias de potencial a que da lugar son muy similares al propio error del medidor de pH empleado. Sin embargo, a partir de la gráfica de la figura 4.4 se ha deducido que dicho potencial tiene un valor aproximado de entre -15 y -20 mV/mol.

Para la zona básica se ha efectuado el mismo tratamiento (ver figura 4.5) y se ha visto que, si bien la precisión de los resultados es menor que para la zona ácida (ver el anexo 4.1), las desviaciones no muestran ser significativas. El valor medio del pKw para las tres valoraciones ha sido de 14.25.

En la tabla 4.2 se resumen los resultados obtenidos mediante las funciones de Gran.

Posteriormente se ha efectuado el tratamiento numérico de los resultados mediante el programa MINIGLASS, primero tratando cada curva independientemente y después las tres simultáneamente para refinar el valor del pKw y establecer el valor del potencial de unión líquida.

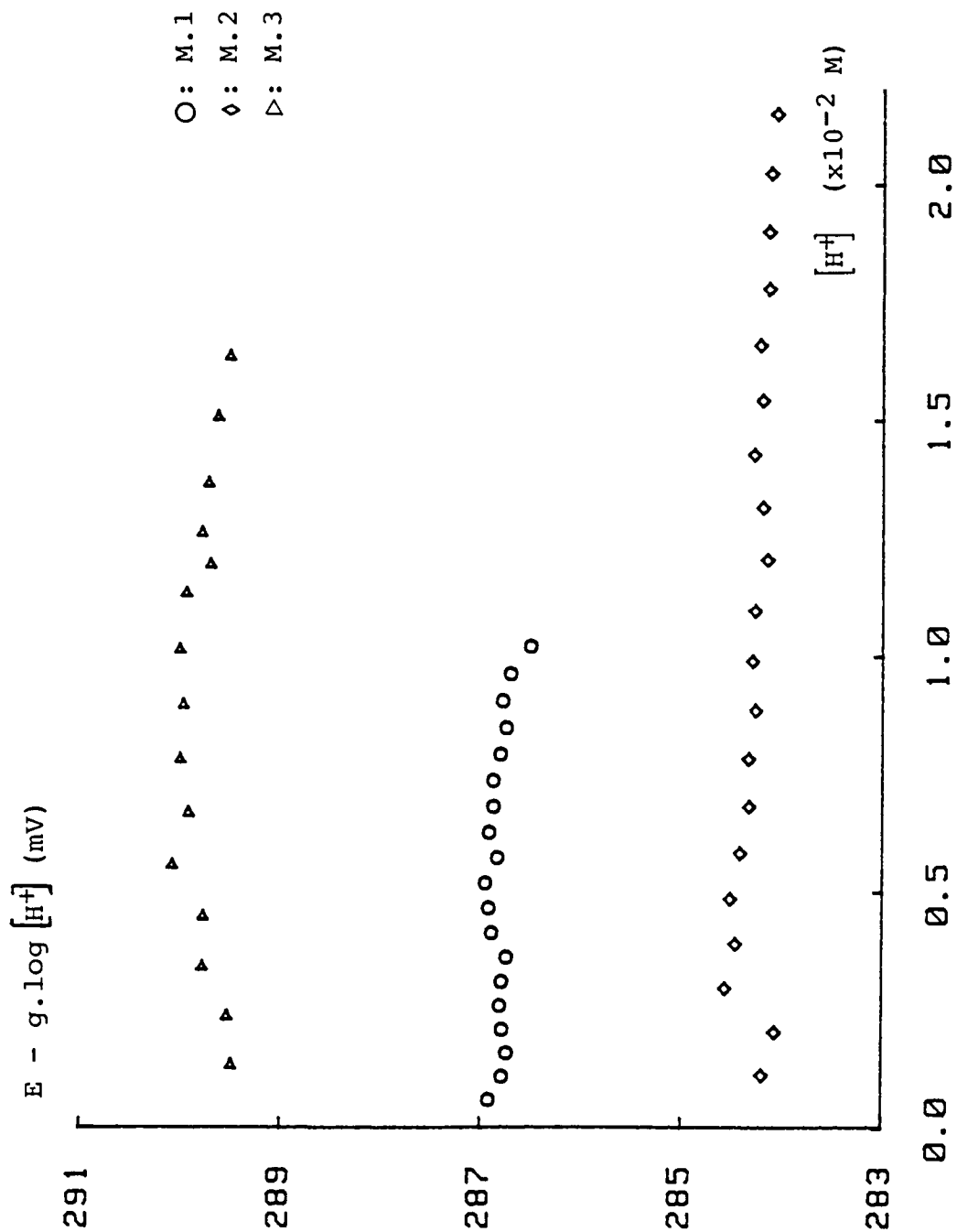


Figura 4.4: determinación de E_0 (zona ácida)

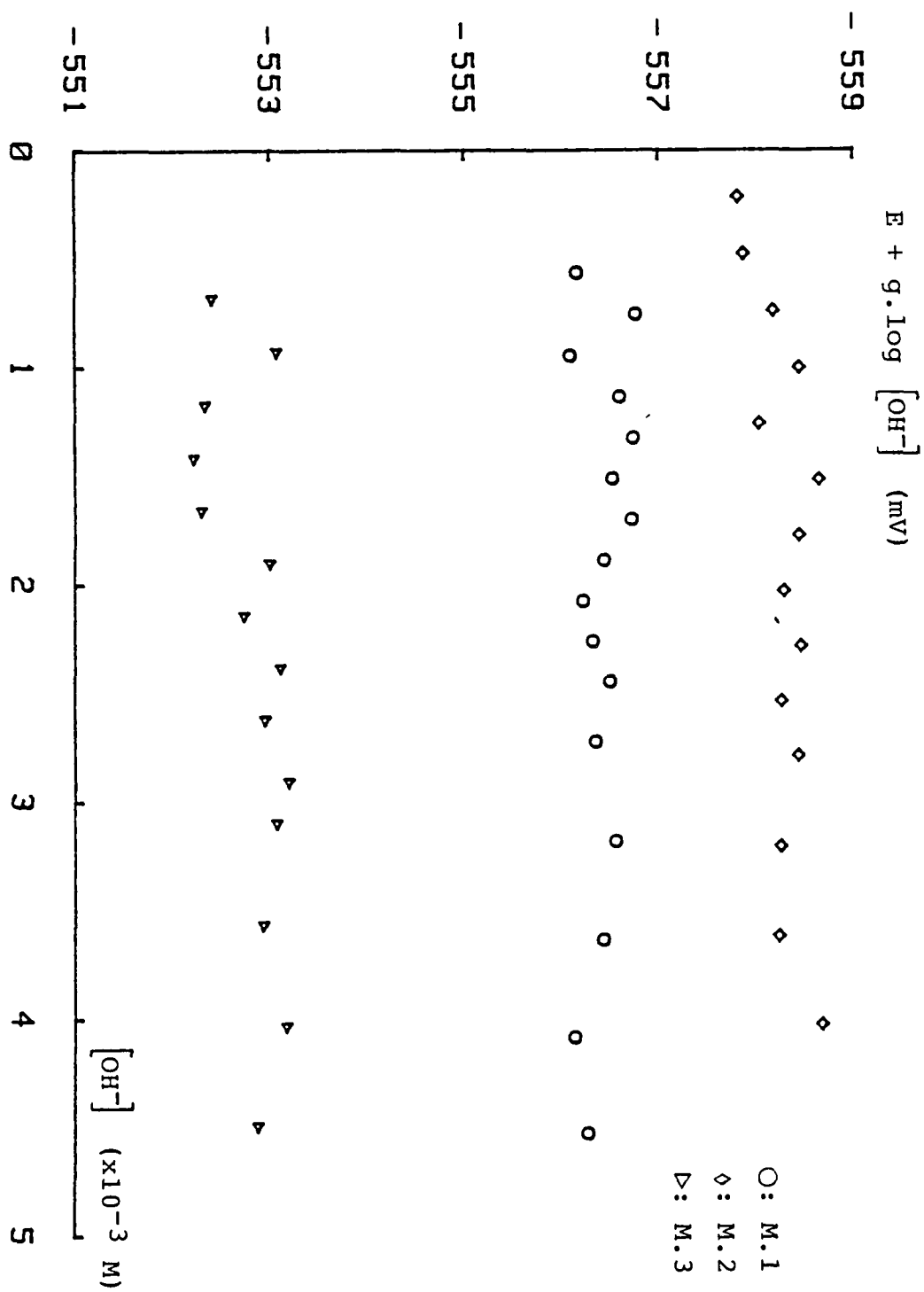


Figura 4.5: determinación de E° (zona básica)

Tabla 4.2: Valores obtenidos por las funciones de Gran

Valoración	Eó	E''o	pKw
M.1	286.8	556.4	14.254
M.2	284.3	558.3	14.243
M.3	289.9	552.6	14.241
$\overline{\text{pKw}} = 14.245 \pm 0.007$			

Los valores obtenidos por el programa se resumen en la tabla 4.3, siendo los valores refinados de pKw para cada valoración prácticamente coincidentes con los obtenidos mediante las funciones de Gran (las diferencias son del orden de dos milésimas en las unidades de pKw), mientras que los valores del potencial normal del electrodo (Eó) presentan una pequeña diferencia (del orden de 0.1 mV), debido a la inclusión del término correspondiente a la unión líquida. El hecho de tener en cuenta la unión líquida al efectuar los cálculos numéricos mejora apreciablemente el ajuste de la zona ácida.

Tabla 4.3: Resultados del programa MINIGLASS

Val.	$-j_h$	Eó	pKw	$U(x10^{-4})^a$	$s(x10^{-3})^b$
M.1	13.8	286.9	14.255	2.56	2.74
M.2	13.7	284.4	14.245	3.13	3.08
M.3	14.3	289.0	14.246	6.19	4.70
M.1-M.3	13.7		14.248	27.32	5.31

Valores finales: $\text{pKw} = 14.248 \pm 0.005$

$$j_h = -13.7 \pm 3.6$$

a: suma de cuadrados de los residuales

b: desviación estándar de los residuales

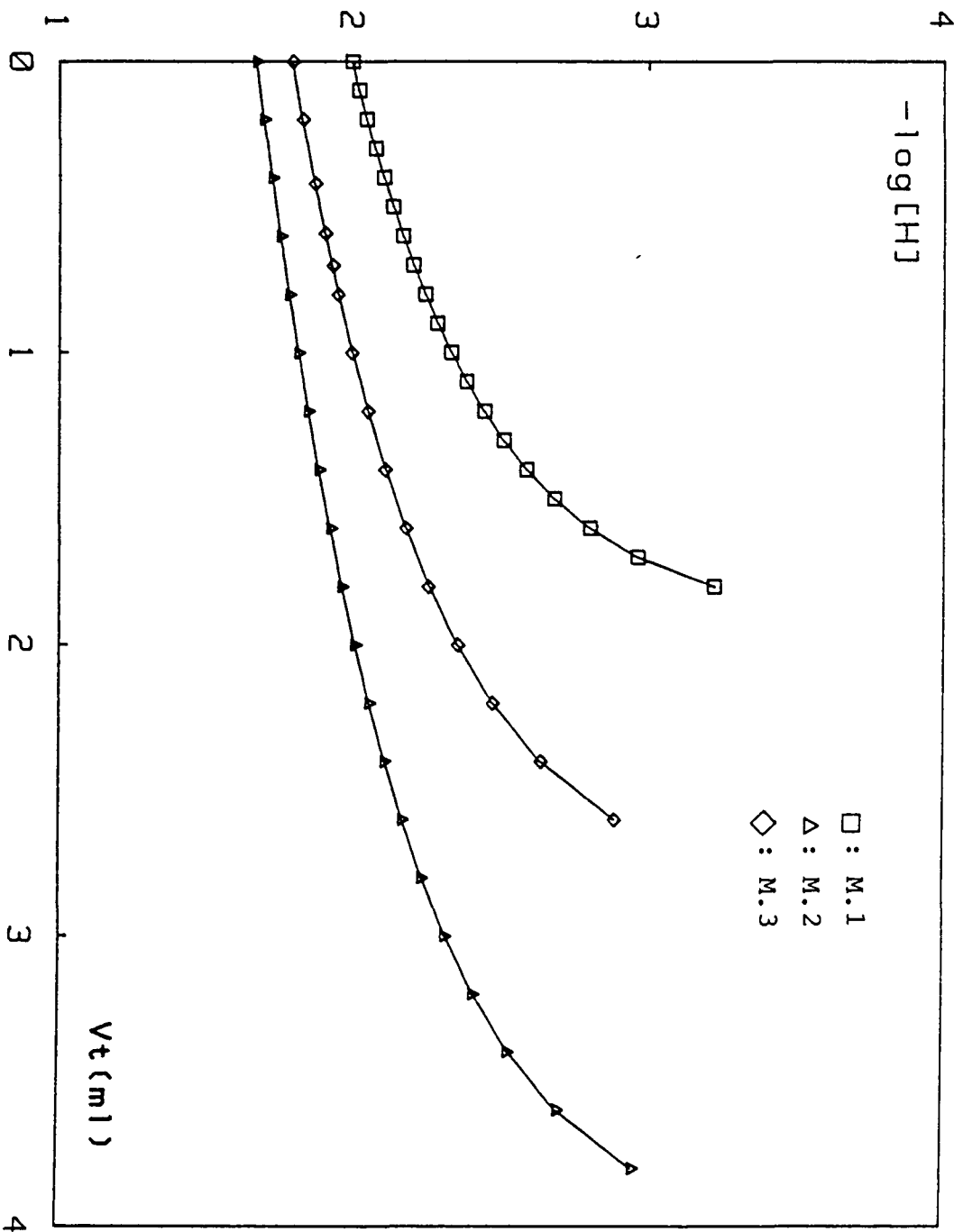


Figura 4.6: valoraciones del medio iónico calculadas y experimentales (zona ácida)

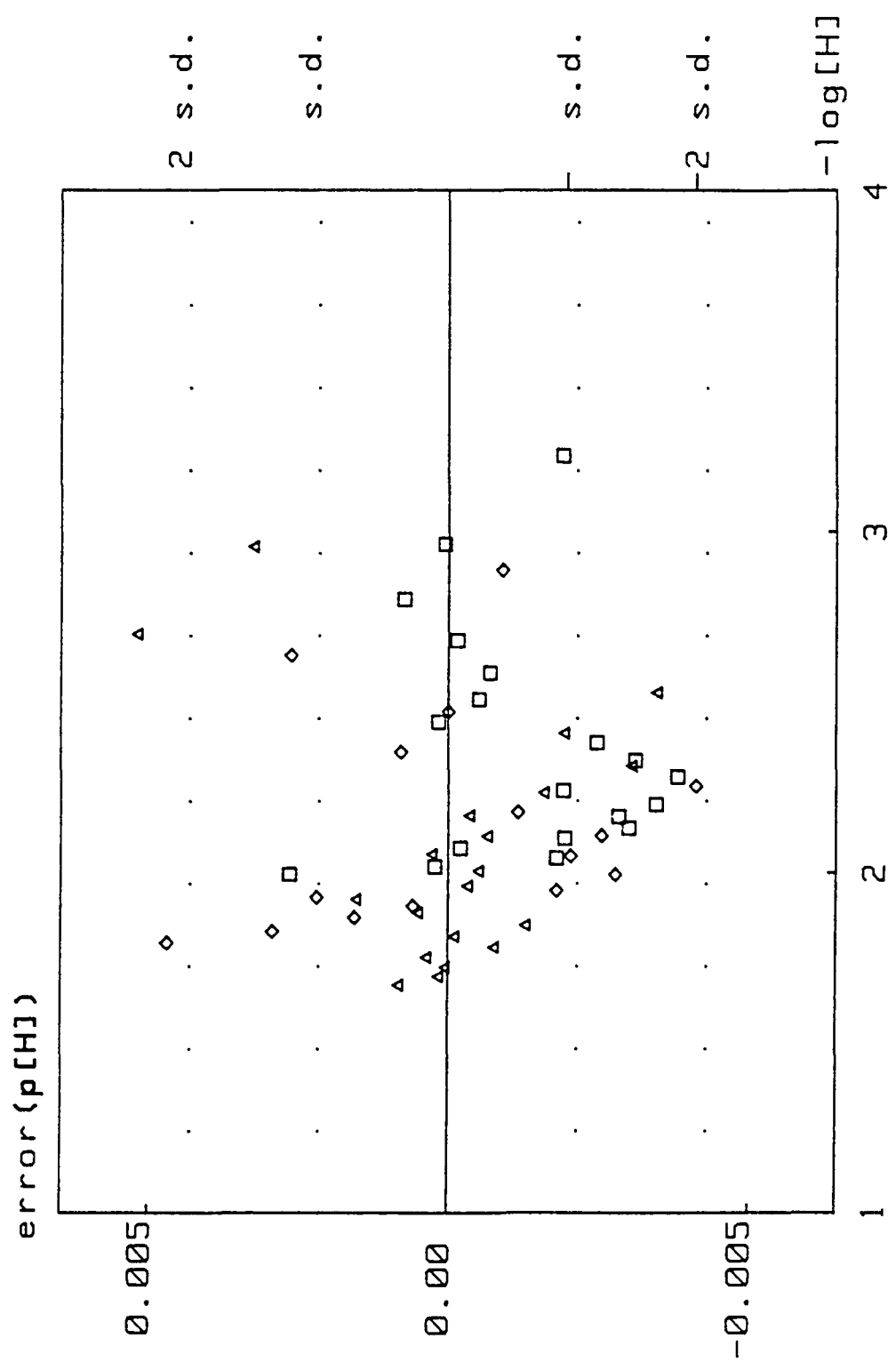


Figura 4.7: distribución de errores de la zona ácida (símbolos como en Fig. 4.6)

En las figuras 4.6 y 4.7 se representan las curvas de valoración obtenidas con el programa MINIGLASS para las zonas ácida y básica, respectivamente, donde se aprecia el buen ajuste entre las curvas experimentales y las teóricas. La distribución de los errores para las dos zonas está representada en las figuras 4.8 y 4.9, respectivamente, en base a los resultados finales obtenidos de pK_w y j_h . En estas representaciones, igual que los resultados de las funciones de Gran, se aprecia un mejor ajuste en la zona ácida de la curva de valoración, ya que el valor obtenido para la desviación estándar de los residuales de la zona ácida es aproximadamente de 0.002 unidades de pH (aproximadamente 0.12 mV), mientras que en la zona básica es del orden de 0.007-0.008 unidades de pH (alrededor de 0.4 mV); sin embargo, estas desviaciones no parecen ser de tipo sistemático, sino más bien debido a que la respuesta del electrodo de vidrio es ligeramente de menor "calidad" en la zona básica. Por su parte, se ha comprobado que este error no es debido a unión líquida correspondiente a la zona básica.

Como comentario final diremos que el tiempo de respuesta del electrodo ha sido totalmente satisfactorio en este medio, tardando unos 3-5 minutos en estabilizarse las lecturas potenciométricas después de cada adición de solución valorante.

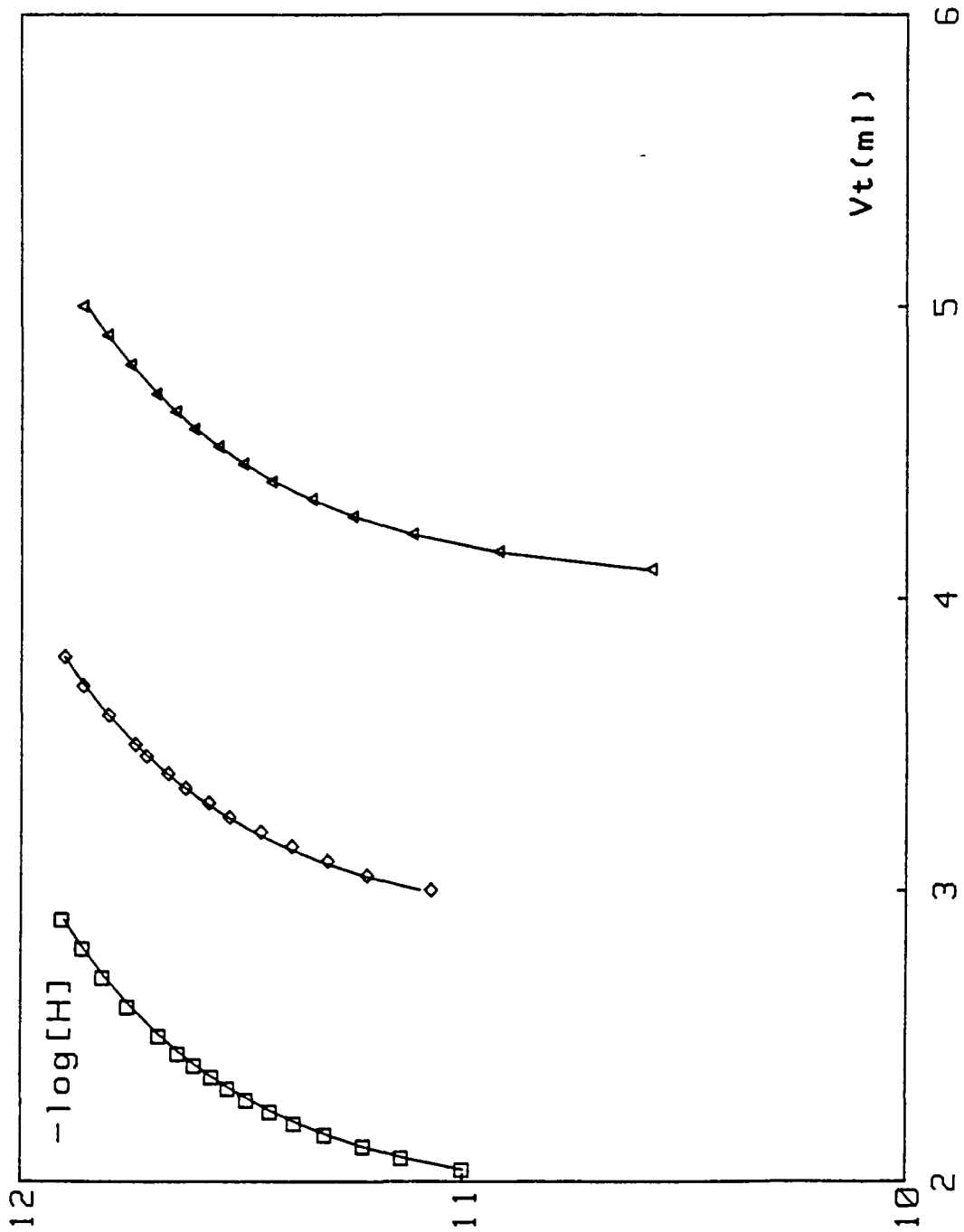


Figura 4.8: zona básica de las curvas de valoración del medio iónico (símbolos como en la fig. 4.6)

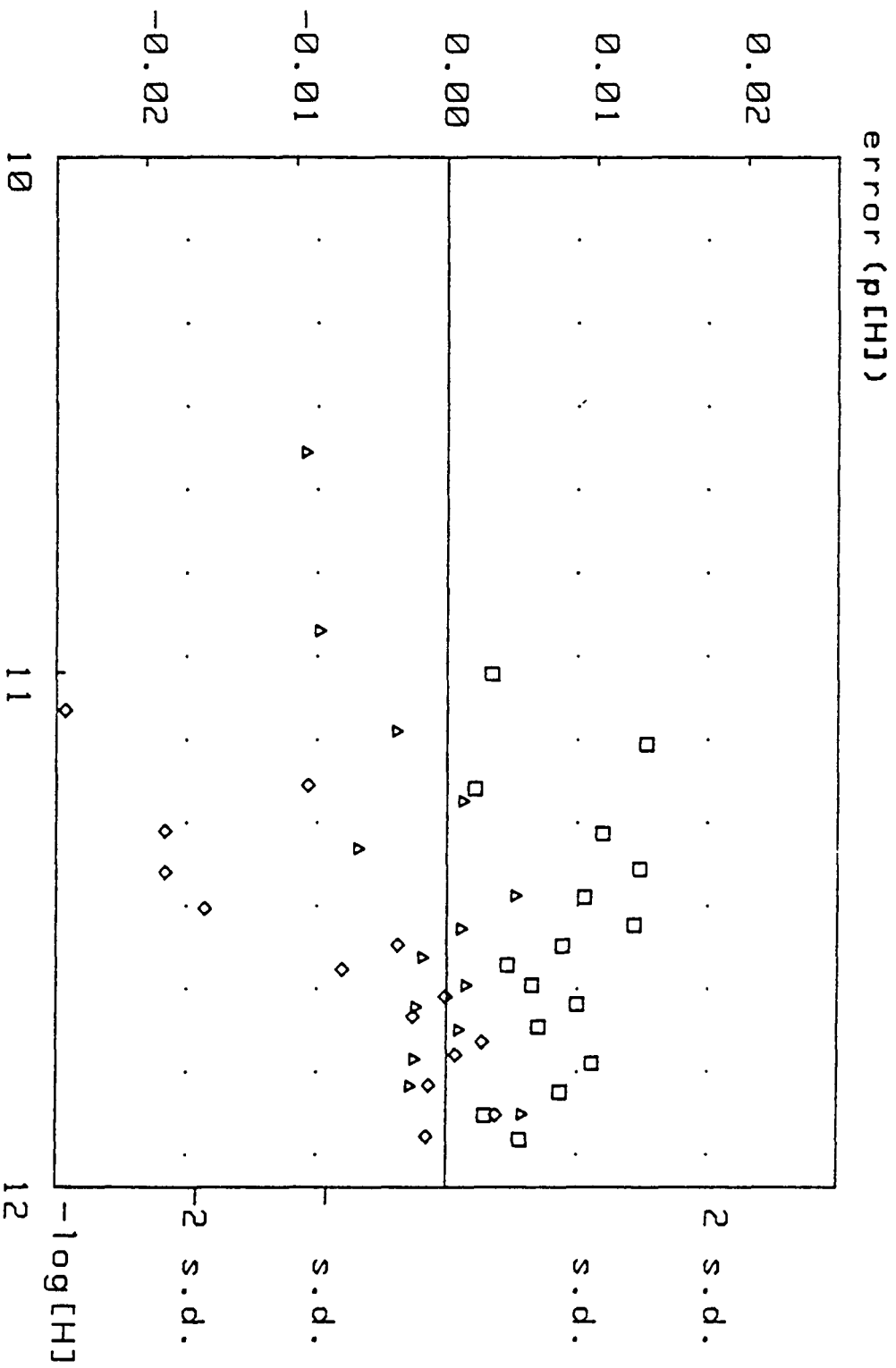


Figura 4.9: distribución de errores en la zona básica (símbolos como en la fig. 4.6)

Los resultados muestran que la respuesta del electrodo de vidrio en el medio hidroalcohólico al 50 % (v/v) ha sido totalmente satisfactoria, y comparable a su respuesta en medio acuoso. La principal diferencia al trabajar en un medio mixto ha sido en el valor del potencial de unión líquida, que es menor que en medio acuoso. En el medio que se ha estudiado (agua/etanol y fuerza iónica 1 M en perclorato sódico) el valor obtenido para el potencial de unión líquida ha sido de -13.7 mV/mol , mientras que en un medio acuoso de la misma fuerza iónica tiene un valor de 63 mV/mol (22).