

# Estudio en disolución de quelatos del ácido C-bencil-iminodiacético con iones metálicos divalentes de transición y post-transición

Disolution study of c-benzyl-iminodiacetic acid chelates with transition and post-transition divalent metallic ions

ABARCA, M. E.; GONZÁLEZ, J. M.; GONZÁLEZ, S. y NICLÓS, J.

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada. 18071 Granada, España.

## RESUMEN

Los estudios potenciométrico, conductimétrico y espectrofotométrico, de sistemas acuosos  $H_2L/M(II)$  del ácido C-benciliminodiacético [ $H_2L = C-Bz-IDA \text{ } \text{O}CH_2N(CH_2CO_2H)_2$ ] con cationes  $M(II)$  ( $M = Cu, Ni, Co, Zn, Cd$  y  $Pb$ ) revelan la formación de especies  $MHL$ ,  $ML$  y  $ML_2^{2-}$ . La comparación de las constantes estequiométricas de formación ( $\log \beta$ ) y en su caso de disociación ácida ( $pK_a$ ) de estos complejos, calculadas para  $I=0.1$  M ( $KNO_3$ ) y  $t=25.00 \pm 0.05$  °C, con datos de bibliografía para quelatos con ligandos relacionados, permite discutir la estructura más probable de los quelatos investigados.

**Palabras clave:** Ácido C-bencil-imino diacético, complejos en disolución, iones metálicos divalentes.

## ABSTRACT

Aqueous solution systems  $H_2L/M(II)$  of C-benzyliminodiacetic acid [ $H_2L = C-Bz-IDA: \text{ } \text{O}CH_2N(CH_2CO_2H)_2$ ] and transition or post-transition  $M(II)$  ions ( $M = Cu, Ni, Co, Zn, Cd$  y  $Pb$ ) were studied by potentiometric, conductometric and spectrophotometric (Co, Ni, Cu) methods. The dissociation constants ( $pK_a$ ) and/or formation constants ( $\log \beta$ ) of the species  $MHL$ ,  $ML$  and  $ML_2^{2-}$  for  $I=0.1$  M ( $KNO_3$ ) and  $t=25.00 \pm 0.05$  °C are reported. By appropriate comparisons of these results with literature data for related chelates, most probable structures for the studied C-Bz-IDA chelates are discussed.

**Key words:** C-benzyl-iminodiacetic acid, disolution complexes, divalents metallic ions.

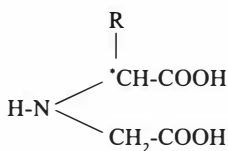
Recibido 19-5-1994.

Aceptado 26-6-1994.

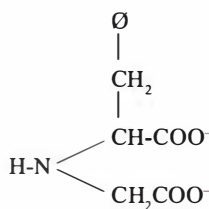
BIBLID [0004-2927(1994) 35:3; 457-470]

## INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los estudios realizados con C-derivados del ácido iminodiacético o N-carboximetil-aminoácidos (N-CM-aas) se ocupan de ácidos con un C-sustituyente alquílico (metilo, etilo, n-propilo...) o un C-alquilsustituyente portador de un átomo o una agrupación potencialmente coordinante (como hidroximetilo, carboximetilo...). Menos información se tiene de C-derivados de H<sub>2</sub>IDA con sustituyente aromático (fenilo, hidroxi-fenilo...) o alquil-aromático (bencilo, metil-imidazódico...). Entre estos últimos se engloba al ácido C-benciliminodiacético (C-Bz-IDA, H<sub>2</sub>L) o N-carboximetil-L-fenilalanina (N-CM-L-Phe) de cuya síntesis y caracterización informamos con anterioridad (1)

Ácidos H<sub>2</sub>IDA-C-sustituidos

o N-CM-aas

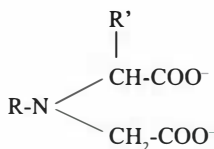


C-benciliminodiacetato (2-)

(C-Bz-IDA)

En la bibliografía existe abundante información acerca de quelatos metálicos de N-benciliminodiacetato (2-) (N-Bz-IDA) (2), pero no se aportan datos relativos a sus análogos con C-benciliminodiacetato (2-) (C-Bz-IDA) o N-carboximetil-fenilalaninato

(2-) ambas complexonas portadoras de un grupo fenilo "articulado" por un grupo metileno en el esqueleto molecular del ion iminodiacetato (2-).



R	R'	Complexona
Ph-CH <sub>2</sub>	H	N-Bz-IDA
H	Ph-CH <sub>2</sub>	C-Bz-IDA

Snyder y Angelici (3) han investigado la estabilidad de quelatos 1:1 de Cu(II) con una serie de ácidos H<sub>2</sub>IDA-C-sustituidos. Sus resultados ponen de manifiesto que los quelatos CuL de C-alquil-iminodiacetatos son algo más estables que el complejo Cu(IDA), interpretándose los resultados en el sentido de que los C-sustituyentes introducidos en el esqueleto molecular del ligando iminodiacético (IDA) deben ejercer efectos (inductivo y estérico) que favorecen

la coordinación al Cu(II) al mismo tiempo que dificultan la retención del último protón disociable.

El presente trabajo aborda el estudio de la capacidad complejante del ácido C-Bz-IDA, frente a una selección de cationes divalentes de transición y post-transición (M=Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb).

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Estudio electrométrico y espectrofotométrico*

El estudio de la formación de complejos en sistemas  $H_2L/M(II)$  ( $H_2L$ =ácido C-bencil-iminodiacético, M=Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb) se llevó a cabo registrando las valoraciones potenciométricas y conductimétricas de 25 ml de las mezclas  $H_2L/M(II) = 1/0; 1/1$  y  $2/1$  para cada sistema, operando a  $25.00 \pm 0.05$  °C, con atmósfera inerte (de  $N_2$ ) y una concentración inicial de C-Bz-IDA de  $2.44 \times 10^{-3}M$ . Las disoluciones a valorar potenciométricamente se prepararon con fuerza iónica ajustada a  $I=0.1$  M ( $KNO_3$ ). Mediante métodos complexométricos descritos en textos de Análisis Químico (4-6) se valoran las disoluciones madre de los nitratos metálicos (E. Merck p.a.). Las valoraciones potenciométricas y conductimétricas se registraron en un Equipo Valorador Automático Radiometer RTS 622, utilizando en las segundas un conductímetro Radiometer CDMT convenientemente adaptado al equipo de valoración, otros detalles experimentales de estos métodos se dan en referencia (7, 8). El ácido C-Bz-IDA y su clorhidrato se preparó según se indica en ref. 1 y sus constantes estequiométricas de disociación son  $pK_0 = 1.57$ ,  $pK_1 = 2.48$  y  $pK_2 = 8.88 \pm 0,01$  (1, 2).

Los sistemas C-Bz-IDA/M(II) de cationes coloreados Cu(II), Ni(II) y Co(II) se investigaron también por espectrofotometría de visible, usando un Espectrofotómetro Cary-Varian 210. Se registraron los espectros de absorción de luz visible (350-800 nm) de series de 5 a 8 mezclas (50 ml) para las relaciones C-Bz-IDA/M(II) = 0/1, 1/1 y 2/1 ajustando el pH de las mezclas ligando/catión convenientemente. La relación estequiométrica ligando/metal se investigó también aplicando el método de JOB o de las variaciones continuas, para distintas longitudes de onda, a disoluciones con pH=4 del sistema C-Bz-IDA/Cu(II). El equipo espectrofotométrico y otros detalles experimentales se especifican en ref. (2).

Los resultados de los estudios electrométrico y espectrofotométrico de los sistemas  $H_2L/M(II)$  del ácido C-Bz- $H_2$ IDA investigados revelan la formación de quelatos ML y  $ML_2^{2-}$  sin que pueda descartarse, además, la formación de la especie  $M(HL)^+$  (\*). Sobre esta base, se procedió al cálculo de las constantes de

(\*) Por mayor simplicidad siempre que se estime oportuno, se omite la carga eléctrica de las especies iónicas, indicando por L el anión divalente del ácido C-Bz-IDA.

formación ( $\beta$ ) de los quelatos  $M(HL)$ ,  $ML$  y  $ML_2^{2-}$ , así como la constante de disociación ( $K_a$ ) ácida de  $M(HL)$ .

*Constante estequiométrica de disociación de MHL y de formación de ML y  $ML_2$*

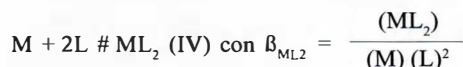
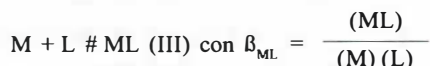
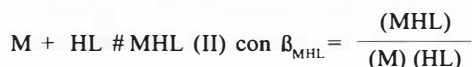
La constante de disociación calculada corresponde al equilibrio:



donde

$$K_{a_{MHL}} = \frac{(ML)(H)}{(MHL)}$$

Las constantes estequiométricas de formación de complejos ( $\beta$ ) se definen por los equilibrios y ecuaciones siguientes:



indicando con letra  $K$  la constante de formación de  $ML_2$  a partir de  $ML$  y  $L$ , según el equilibrio:



Este valor de "K" está relacionado con  $\beta_{ML_2}$  y  $\beta_{ML}$  del modo siguiente:

$$K = \log \beta_{ML_2} - \log \beta_{ML}$$

Todos los cálculos de constantes de disociación ácida (de MHL) y de formación ( $\beta_{MHL}$ ,  $\beta_{ML}$  y  $\beta_{ML_2}$ ) de los sistemas investigados se hicieron con los datos potenciométricos apropiados de valoraciones de mezclas  $H_2L/M(II)$  con  $(H_2L) = 2.44 \times 10^{-3}$  M (constante) y relación ligando/catión = 1/1 ó 2/1, según proceda, usando un programa general para un ácido n-prótico  $H_nL$  de mezclas  $H_nL/M(II)$  desarrollado en BASIC por A. Matilla Hernández en un estudio anterior (9).

Los diagramas de distribución del metal y del ligando, en función del pH, para mezclas con relación ligando/catión 1/1 y 2/1 de Cu(II), Co(II), Cd(II) y Pb(II) (como sistemas representativos de las principales situaciones que se van a dar en cuanto a la formación de complejos de C-bencil-iminodiacético), se obtuvieron con datos de concentración de las especies que coexisten en equilibrio a distintos valores de pH, estimados con el programa COMICS (10).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento electrométrico de sistemas  $H_2L/M(II)$  con cationes de transición y post-transición, ilustrado en la figura 1 para  $M=Cu$  y  $Cd$ , es esencialmente análogo al descrito por Chaberek y Matell (11) en el estudio potenciométrico de los correspondientes sistemas  $H_2IDA/M(II)$  (1:1) y (2:1). Con carácter general (menos evidente con  $M=Cu$ ), del examen de las gráficas conductimétricas (2), se observa cambios en la pendiente para  $a=1$ , sugiriendo esto la formación de especies  $ML$  a través de un intermedio protonado  $MLH$ . La formación de esta especie puede igualmente deducirse del comportamiento potenciométrico de las mezclas 1/1 con  $M=Ni, Co, Zn, Cd$  y tal vez  $Pb$  (2), con una inflexión para  $a=1$ .

Una discusión detallada del comportamiento potenciométrico y conductimétrico de los sistemas C-Bz-IDA/ $M(II)$  de cationes de transición y post-transición (2) revela, no obstante, que sus mezclas más representativas son las disoluciones con relación ligando/metal = 1/1 y 2/1.

Para las mezclas  $H_2L/M(II) = 1/1$ , este comportamiento se explica en base a los siguientes equilibrios

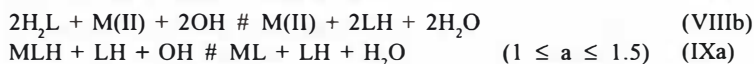


donde puede apreciarse la formación preferentemente de especies  $MLH$  y  $ML$ . No debe descartarse la formación de hidroxocomplejo  $ML(OH)^-$ . Este fenómeno de hidrólisis y desproporción es comúnmente observado en complejos 1:1 y donde el carácter dentado del ligando no satisface el entorno de coordinación del metal que, además, puede admitir la coordinación de un segundo ligando.

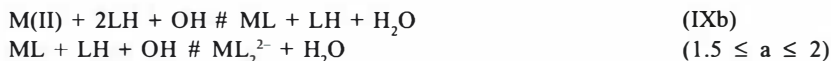
El comportamiento de las mezclas  $H_2L/M(II) = 2/1$  es el esperado para disoluciones con un 100% de exceso de ligando respecto a las correspondientes mezclas 1/1 y explicándose por los siguientes equilibrios entre  $a=0$  y  $a=2$ .



o bien



o bien



Los equilibrios VIIIa y IXa/IXb corresponden a la formación de especies con relación ligando/catión 1/1 en presencia de una cantidad equimolar de especie monoprotonada LH. Entre  $a=1.5$  y  $a=2$  las especies 1/1 reaccionan con LH para dar el quelato 2:1  $\text{ML}_2^{2-}$  que, debe reprimir la hidrólisis alcalina del ion metálico.

Con objeto de obtener información adicional sobre la simetría y el entorno de coordinación en los quelatos del ácido C-bencil-iminodiacético, se realizó el estudio espectrofotométrico de los sistemas  $\text{H}_2\text{L}/\text{M(II)}$  con cationes coloreados ( $\text{M}=\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{Co}$ ).

En la figura 2 se representa los espectros de las mezclas representativas del sistema C-Bz-IDA/ $\text{Cu(II)}$  1/1 y 2/1, incluyendo igualmente el espectro visible de una disolución de nitrato de  $\text{Cu(II)}$  ( $2.1 \times 10^{-3}\text{M}$ ).

Los espectros de mezclas 1/1 con pH variando entre 2.47 y 8.77 muestran todos una extinción claramente superior al acuocación, con un valor de  $\lambda_{\text{max}}$  próximo a 718 nm, como corresponde a la formación predominantemente de un solo complejo y, que según lo indicado en el estudio potenciométrico y conductimétrico debe ser  $\text{CuL}$ . Para un  $\text{pH}=6.78$  se estima un coeficiente de extinción máxima  $\lambda_{\text{max}} = 80$ , lo que corresponde a una especie octaédrica con un entorno marcadamente distorsionado.

Los espectros de las mezclas 2/1, entre  $\text{pH} = 2.55$  y 10.70, son todos, al igual que las 1/1, de semejante extinción, su valor de  $\lambda_{\text{max}}$  está algo desplazado hacia menores longitudes de onda

$$(\epsilon_{\text{max}} = 694 \text{ y } E_{\text{max}} = 78 \text{ para pH } 8.63).$$

Este comportamiento debe atribuirse a la progresiva transformación de  $\text{CuL}$  en  $\text{CuL}_2^{2-}$ , siendo el entorno del  $\text{Cu(II)}$  semejante en ambos complejos.

En la Tabla I se recogen datos de los espectros electrónicos de  $\text{Cu(II)}$  y el resto de cationes coloreados con los que se llevó a cabo el estudio espectrofotométrico. Como puede apreciarse, el comportamiento de las mezclas  $\text{H}_2\text{L}/\text{M(II)}$  siendo  $\text{M(II)} = \text{Ni}$  y  $\text{Co}$  es enteramente similar al sistema  $\text{H}_2\text{L}/\text{Cu(II)}$ .

Por aplicación del método de JOB a mezclas  $\text{H}_2\text{L}/\text{Cu(II)}$  a las longitudes de

$\lambda = 650, 716$  y  $750$  nm, se aprecia la formación predominante de complejos con relación ligando/metal 1/1 como corresponde esencialmente a la especie CuL.

Como se ha indicado anteriormente, a partir de datos potenciométricos de mezclas  $H_2L/M(II)$ , 1:1 y 2:1 se calcularon las constantes estequiométricas de formación ( $\log \beta$ ) de quelatos, MHL, ML y  $ML_2$  y de disociación ácida ( $pK_a$ ) para las especies protonadas, así como  $\log K$  para la reacción  $ML + L \rightleftharpoons ML_2^{2-}$  (tablas II y III).

Puede comprobarse que el ácido C-Bz-IDA forma quelatos protonados MHL de moderada estabilidad y según la siguiente secuencia de cationes.



donde es de señalar la posición avanzada del cadmio y la inversión  $Cu \sim Ni$ .

Por su parte la fuerza ácida de los complejos MHL (tabla III) conduce a la siguiente secuencia de cationes:

$Cd \ll Co < Zn < Pb < Ni \ll Cu$ , donde el elevado valor de  $pK_a$  (6.01) del complejo de cadmio

hace suponer la protonación del nitrógeno en forma amónica, en lugar del grupo carboxílico y por tanto no coordinado; en consecuencia la coordinación, en estas circunstancias, se deberá realizar por los dos grupos carboxilato. Sin embargo, el complejo CuHL, con  $pK_a \approx 2$  deberá tener el ligando actuando como tridentado, con el grupo carboxílico coordinado. El resto de complejos MHL (de Co, Zn, Pb y Ni) tienen valor de  $pK_a$  concordante con la existencia de un grupo carboxílico no coordinado en la forma  $HL^-$ .

Comparando los valores obtenidos para  $\log \beta_{ML}$  con los aportados por la bibliografía (11) para complejos con igual estequiometría (tabla IV y figura 3), puede afirmarse, en líneas generales, que la estabilidad de los complejos decrece según la secuencia de ligandos:



Es de resaltar la semejanza de los quelatos PbL en las tres complexonas. De igual forma, en las tres la secuencia de cationes  $M(II)$  que corresponde a la estabilidad de sus quelatos ML, siguen el orden natural de Irving-Williams ( $Co \approx Zn < Ni < Cu > Zn$ ). A la vista de los datos disponibles, se concluye que los efectos electrón-atrayentes de los sustituyentes N-bencilo y C-bencilo se ven contrarrestados por efectos estéricos que favorecen la quelación, siendo éstos probablemente mayores en el N-bencilo IDA.

La estructura más probable propuesta para estos quelatos ML es la de especies octaédricas con los dos anillos metal glicinato del ligando  $L^{2-}$  (tridentado) aproximadamente perpendiculares, (menos distorsionada que la estructura tipo

iminodiacetato de cobre (II)), pudiendo adoptar disposición casi coplanar en el caso del quelato CuL lo que explicaría su mayor estabilidad, la inversión observada entre Ni y Pb (Ni < Pb) en la estabilidad de sus quelatos ML de C-Bz.IDA<sup>2-</sup>, puede indicar una situación de transición para PbL entre la estructura propuesta para M = Co, Ni y Zn y para M = Cu.

Para quelatos de tipo ML<sub>2</sub> (Tablas II y IV), de nuevo se observa la misma secuencia de estabilidad que la vista anteriormente para los del tipo ML con L = IDA<sup>2-</sup>, N-Bz-IDA<sup>2-</sup> y C-Bz-IDA<sup>2-</sup> (Fig. 3).

La tendencia de los quelatos ML a incorporar un segundo ligando para dar ML<sub>2</sub><sup>2-</sup> (Tabla IV) es similar en los tres ligandos considerados decreciendo de forma singular para los complejos de Cd(II) y Pb(II) en ese orden. Asimismo es de señalar, para el caso del IDA<sup>2-</sup> la posición avanzada del Cu(II). De la información disponible se sugiere que la escasa tendencia del Pb(II) a dar quelatos ML<sub>2</sub><sup>2-</sup> con C-Bz-IDA debe atribuirse a los efectos derivados del mayor tamaño de este ión metálico.

Con el programa "SPECIES" pudieron construirse los diagramas de especiación del sistema C-Bz-IDA/M(II) (M(II) = Cu, Ca, Cd y Pb) de gran utilidad para ilustrar el solapamiento o la separación de los equilibrios de formación de complejos en un determinado sistema ligando/metal.

A la vista de los mismos (Fig. 4) se confirma para todos los sistemas estudiados la formación preferente de especies ML para mezclas con relación H<sub>2</sub>L/M(II) 1/1 y 2/1 a pH < 5 para el sistema H<sub>2</sub>L/Cu(II) y a pH superiores para el resto de sistemas. Igualmente en medios ácidos se comprueba la presencia limitada del metal libre, M(II), así como de la especie protonada MLH. A valores pH > 5, para el Cu(II) y pH > 7 para los demás sistemas, la especie ML reacciona con LH y OH para dar ML<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

Tabla I.—Datos de los espectros electrónicos de sistemas H<sub>2</sub>L/M(II) en disolución acuosa (M=Cu, Ni, Co). M=2.1 × 10<sup>-3</sup> M (Cu), 4.8 × 10<sup>-3</sup> M (Ni) y 2.0 × 10<sup>-3</sup> M (Co).

M(II)	Relación H <sub>2</sub> L/M(II)	pH	Especie más abundante	λ <sub>max.</sub> (nm)	ε <sub>max.</sub> (mol.l. <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
Cu(II)	1/1	6.78	CuL	718	80
	2/1	8.63	CuL <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	694	78
Ni(II)	1/1	8.43	NiL	650	2.92
	2/1	8.15	NiL <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	634	4.0
Co(II)	1/1	8.22	CoL	498	9.4
	2/1	10.80	CoL <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	506	11.2

Cu(II): ε<sub>max</sub> = 810 nm; λ<sub>max.</sub> = 13

Ni(II): ε<sub>max</sub> = 660 nm; λ<sub>max.</sub> = 1.94

Co(II): ε<sub>max</sub> = 515 nm; λ<sub>max.</sub> = 4.6



Tabla II.—Constantes estequiométricas de formación ( $\log \beta$ ) de quelatos de C-Bz-IDA, para  $I=0.1$  M ( $\text{KNO}_3$ ) y  $t=25$  °C, con la desviación típica standard ( $s$ ) y el número de valores promediados ( $N$ ).

$M(\text{II})$	$\log \beta_{\text{MHL}} (s;N)$	$\log \beta_{\text{ML}} (s;N)$	$\log \beta_{\text{ML}_2}(s;N)$
Co(II)	3.60 (0.01;6)	6.68 (0.01;10)	12.15 (0.02;15)
Ni(II)	4.04 (0.02;6)	7.10 (0.01;11)	13.06 (0.01;8)
Cu(II)	3.97 (0.02;6)	11.34 (0.02;13)	16.45 (0.02;8)
ZN(II)	3.60 (0.01;7)	6.76 (0.02;13)	12.26 (0.02;7)
Cd(II)	4.88 (0.02;6)	5.52 (0.02;14)	10.27 (0.01;10)
Pb(II)	3.83 (0.02;6)	7.40 (0.01;11)	9.70 (0.04;7)

Tabla III.—Constantes de disociación ácida  $pK_a$  de quelatos MHL de C-Bz-IDA con desviación típica y valores promediados y valores de  $\log K$  para la reacción  $\text{ML} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_2$ .  $I = 0.1$  M ( $\text{KNO}_3$ ) y  $t = 25$  °C.

$M(\text{II})$	$pK_a$ MHL ( $S;N$ )	$\log K^*$
Co(II)	4.86 (0.01;8)	5.47
Ni(II)	4.19 (0.01;10)	5.96
Cu(II)	1.97 (0.01;10)	5.11
Zn(II)	4.81 (0.02;10)	5.50
Cd(II)	6.01 (0.02;7)	4.75
Pb(II)	4.27 (0.02;6)	2.30

$$* \log K = \log \beta_{\text{ML}_2} - \log \beta_{\text{ML}}$$

Tabla IV.—Constantes estequiométricas de formación de quelatos 1:1 ( $\log \beta_{\text{ML}}$ ) de  $\text{H}_2\text{IDA}$  N-Bz- $\text{H}_2\text{IDA}$  y C-Bz- $\text{H}_2\text{IDA}$ .  $I = 0.1$  M ( $\text{KNO}_3$ ) y  $t = 25$  °C.

COMPLEJO	LIGANDO		
	IDA <sup>2-</sup>	N-Bz-IDA <sup>2-</sup>	C-Bz-IDA <sup>2-</sup>
CoL	6.94	6.87	6.68
NiL	8.13	7.92	7.10
CuL	10.57	10.62	11.34
ZnL	7.24	7.01	6.76
CdL	5.71	6.88	5.52
PbL	7.41	7.39	7.40

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) ABARCA GARCÍA, M. E., GONZÁLEZ PÉREZ, J. M., GONZÁLEZ GARCÍA, S. & NICLÓS GUTIÉRREZ, J. (1990): *Ars Pharm.*, **31**:257-266.
- (2) ABARCA GARCÍA, M. E. (1990): "Estudio de complejos de N-carboximetil-fenilalanina con cationes divalentes de transición y post-transición". Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- (3) SNYDER, R. V. & ANGELICI, R. J. (1973): *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**:523.

- (4) BERMEJO, F. & PRIETO BOUZA, A. (1960): "Aplicaciones analíticas del AEDT y similares", 341-437. Secret. Pub. Univ. Santiago de Compostela, Santiago.
- (5) WEST, T. S. (1972): "Complexometry with EDTA and related substances", 3.<sup>a</sup> ed. *BDH Chemicals*, Edit. Broglia Press, London.
- (6) WENTHER, W. B. (1968): "Quantitative Chemistry: measurements and practice", Addison-Wesley, Massachusetts.
- (7) NICLÓS GUTIÉRREZ, J. (1980): "Estudio de ácidos aminotricarboxílicos y de sus complejos en disolución con cationes trivalentes lantánidos", Tesis Doctoral, Facultad de Farmacia. Universidad Granada.
- (8) FERNÁNDEZ MARTÍNEZ, M. T. (1983): "Complejos del ácido nitrilotripropiónico con iones metálicos divalentes", Tesis Doctoral, Facultad de Farmacia. Universidad de Granada.
- (9) TERCERO MORENO, J. M. (1985): "Quelatos en disolución de ácidos  $\alpha$ -carboxipolimetenodiaminotetraacéticos con cationes divalentes", Tesis Doctoral, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada.
- (10) PERRIN, D. D. & SAICE, I. G. (1967): *Talanta*, **14**:833.
- (11) CHABEREK, S. & MARTELL, A. E. (1952): *J. Am. Chem. Soc.*, **74**:5052.

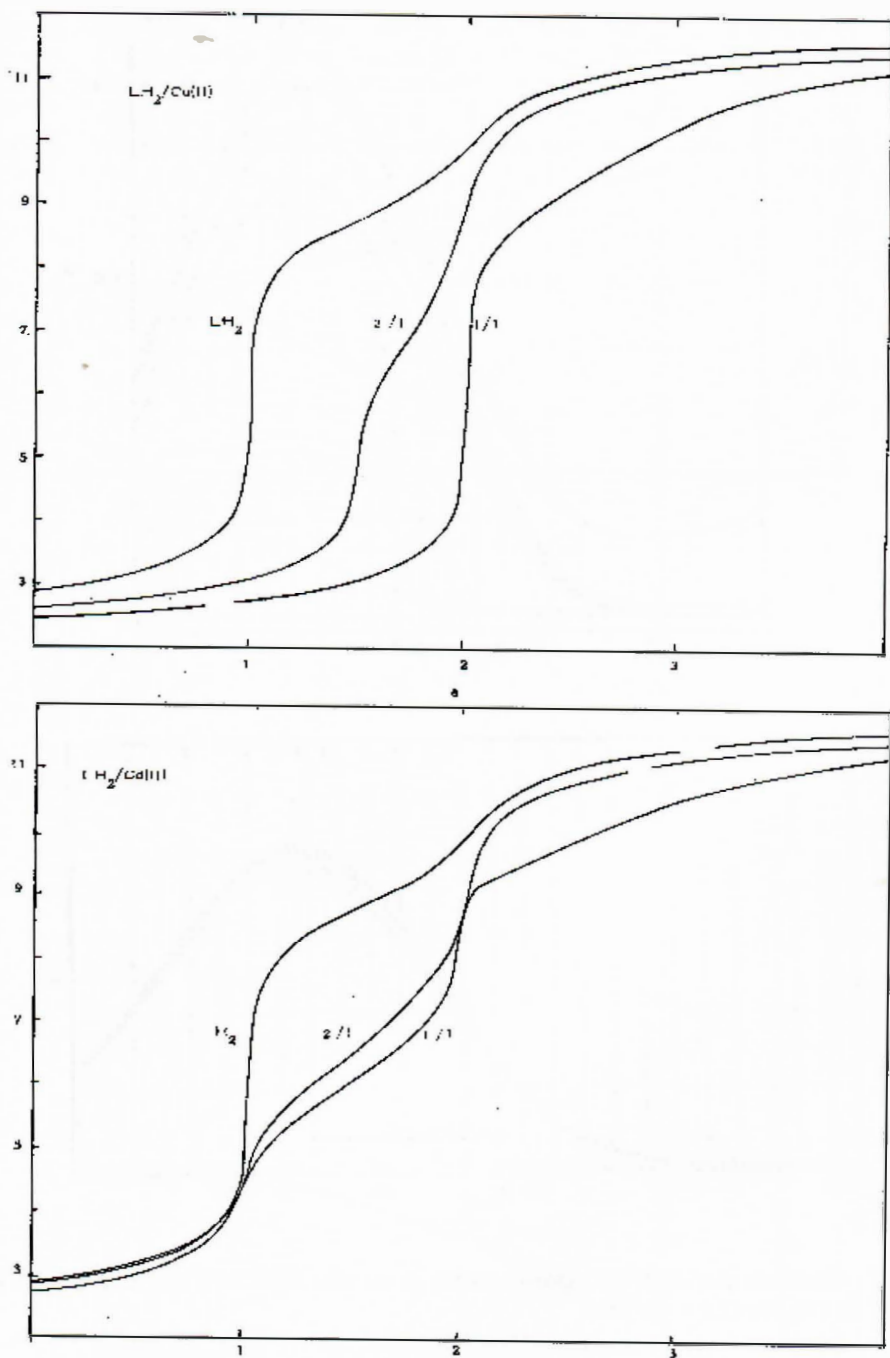


Fig. 1.—Valoraciones potenciométricas de CM-Phe con relación a)  $H_2L/Cu(II)$  1/1, 2/1. b)  $H_2L/Cd(II)$  1/1 y 2/1 frente a KOH.

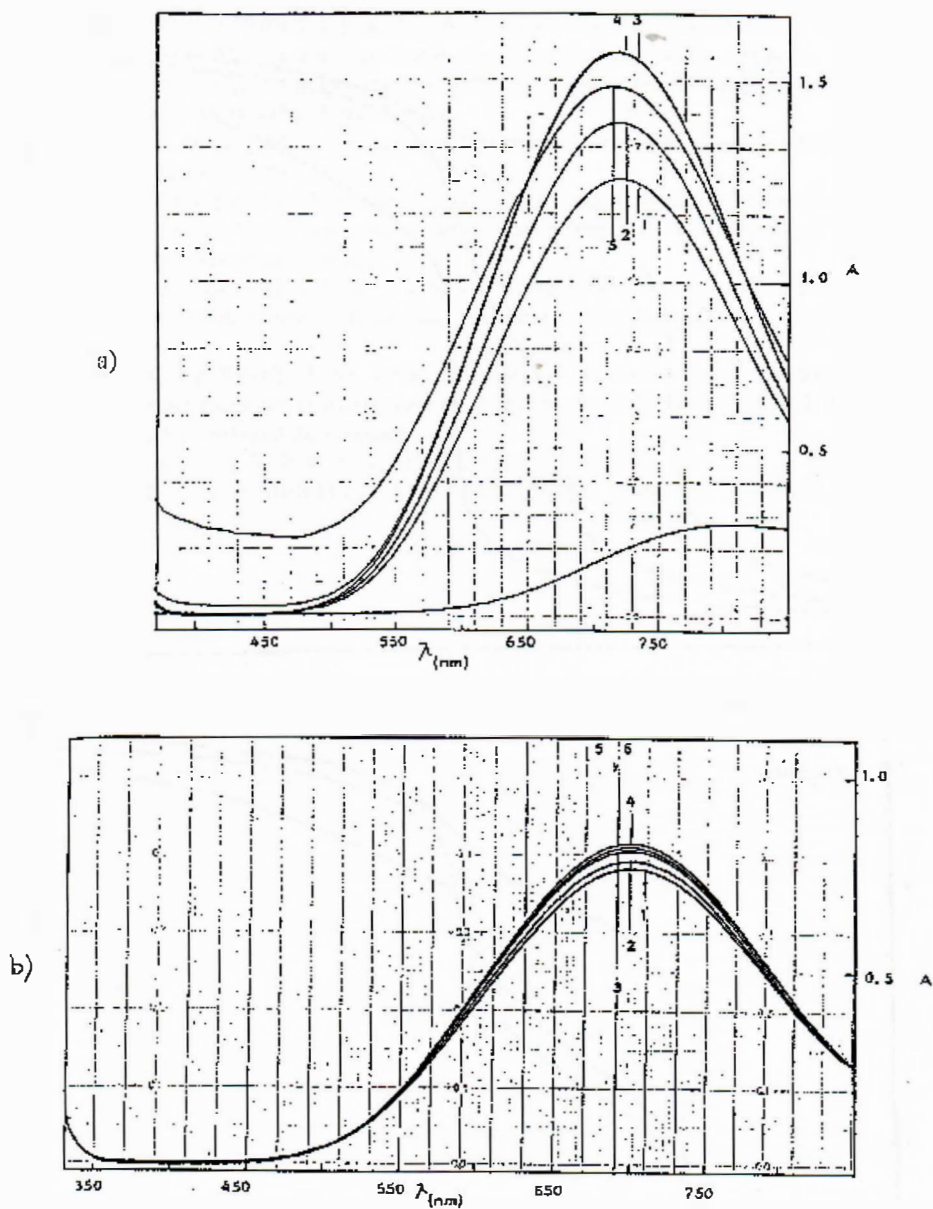


Fig. 2.—Variación con el pH del espectro visible de mezclas  $H_2L/Cu(II)$  con relación a) 1/1 y b) 2/1 de CM-Phe ( $2.1 \times 10^{-3}M$ ).

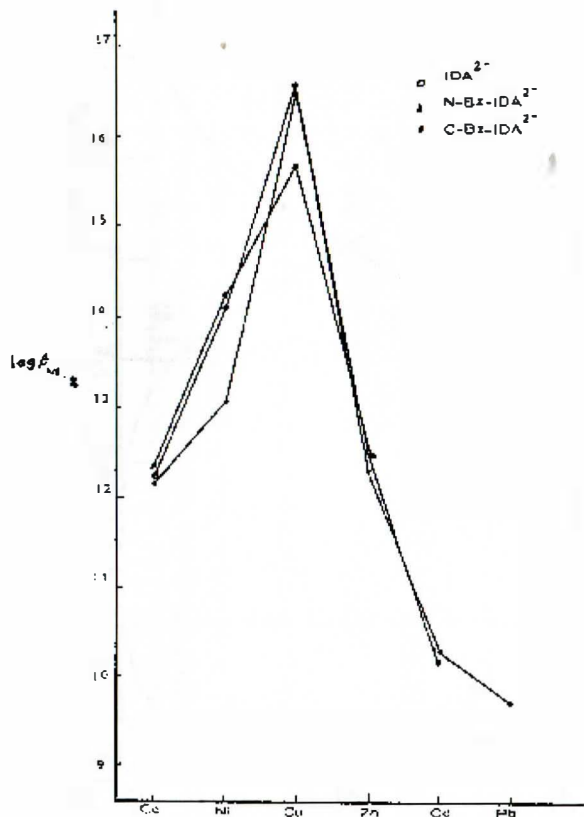
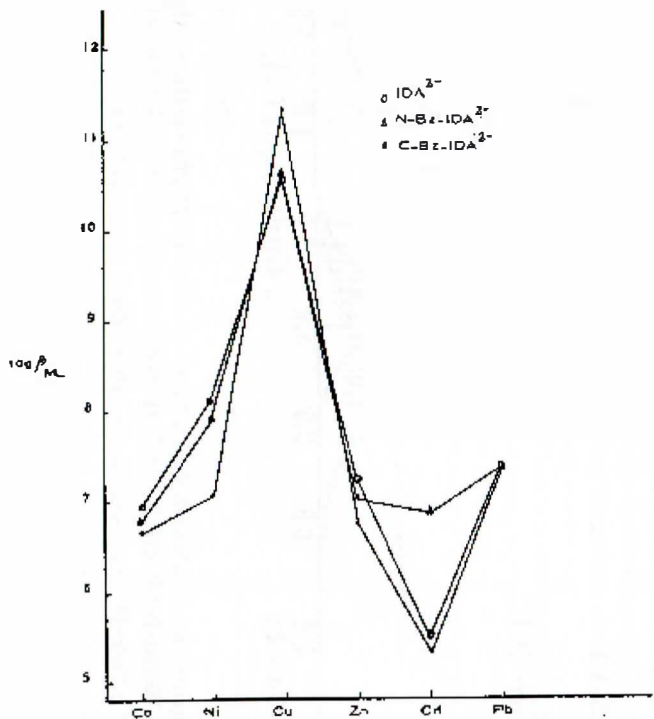


Fig. 3.—Estabilidad de los quelatos no protonados ( $\log \beta_{ML}$ ) y ( $\log \beta_{ML_2}$ ) de  $\text{IDA}^{2-}$ ,  $\text{N-Bz-IDA}^{2-}$  y  $\text{C-Bz-IDA}^{2-}$  en relación a) 1:1 y b) 2:1.

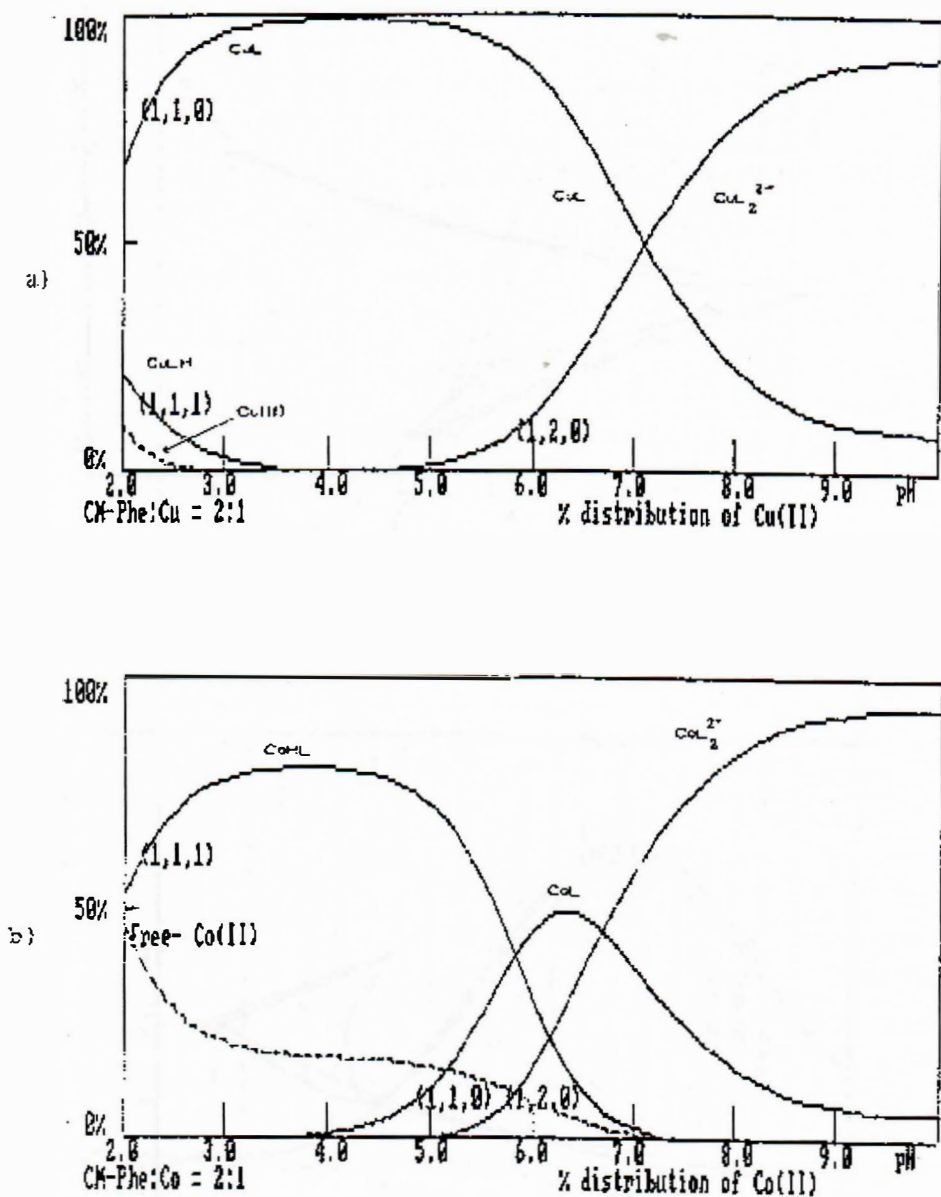


Fig. 4.—Diagramas de distribución de Cu(II) en el sistema CM-Phe/Cu(II): a) Mezcla  $H_2L/Cu(II)$  2/1. b) Mezcla  $H_2L/Co(II)$  2/1.