



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO CINETICO DE LA INTERACCION DE UNA
HEXAAMINA AROMATICA Y LOS IONES Mn A Zn .

TESIS DOCTORAL
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN QUIMICA
P R E S E N T A :
RAFAEL MOPENO ESPARZA

-1985-

M-53467



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTE TRABAJO SE LLEVO A CABO EN
EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA
NEW MEXICO STATE UNIVERSITY CON
LA SUPERVISION DE R.G.WILKENS. Y
EN EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA
INORGANICA DE LA DIVISION DE ESTU-
DIO DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE
QUIMICA CON LA SUPERVISION DE LA
DRA. LENA RUIZ A.

LA VERSION MECANOGRAFICA DEL MIS-
MO SE LLEVO A CABO POR SALVADOR
MENDIOLA Y HORTENSIA MORENO, A LOS
CUALES SE LES AGRADECE PROFUNDAMENTE.

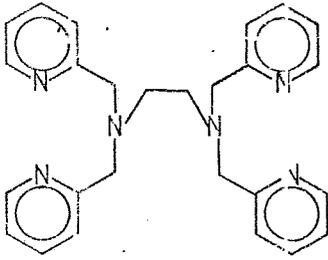
INDICE

	I
Abreviaturas	V
Simbología	VII
Resumen	VIII
Prefacio	IX
Capítulo I: <u>El ligante empleado,</u>	
I.1 <u>Antecedentes: La N, N, N', N'-tetra</u>	
<u>(2-metilpiridin)etanodiamina=TPEN.</u>	2
I.1.1. Síntesis.	2
I.1.2. Comportamiento en disolución acuosa.	2
I.1.3. Reactividad frente a los iones	
metálicos Mn a Zn.	5
I.1.4. Propiedades espectroscópicas	
de los complejos.	7
Capítulo II: <u>La reacción de formación de los complejos</u>	
<u>de TPEN y los iones: Mn a Zn</u>	11
II.1. <u>El mecanismo de formación de complejos.</u>	12
II.1.1. Generalidades.	12
II.1.2. Ligantes multidentados.	20
II.1.2. Comportamiento de los ligantes	
protonados.	22

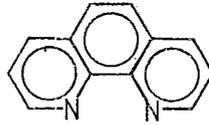
II.2. <u>Métodos de seguimiento del progreso</u> <u>de una reacción</u>	26
II.2.1. Generalidades	26
II.2.2. Clasificación de los métodos de seguimiento espectroscópicos.	27
II.3. <u>Parte experimental</u>	32
II.3.1 Disoluciones.	32
II.3.2 Condiciones de reacción.	34
II.3.3 Instrumental.	36
II.3.4 Procedimiento.	38
II.4. <u>Resultados</u>	40
II.4.1 Constantes observadas.	40
II.4.2 Manganeso.	40
II.4.3 Hierro.	44
II.4.4 Cobalto.	49
II.4.5 Níquel.	53
II.4.6 Cobre.	59
II.4.7 Cinc.	60
II.5 <u>Tratamiento de los datos</u>	63
II.5.1 El sistema considerado.	63
II.5.2 El modelo usado.	68
II.5.3. Procesamiento de los datos.	70
II.5.4 Presentación de los parámetros.	92
II.6 <u>Discusión</u>	94
II.6.1 Comportamiento de las constantes k_{TH} y k_{TH_2}	94

II.6.2	El caso del níquel.	99
II.6.3	Influencia de la especie protonada.	101
II.7	<u>Conclusiones.</u>	103
Capítulo III.	<u>La reacción entre Cu(TPEN) y Cu(II)</u>	
III.1.	<u>Introducción.</u>	106
III.1.1	Detección de la reacción entre Cu(TPEN) y Cu(II).	106
III.2	<u>Parte experimental.</u>	110
III.2.1	Reactivos.	110
III.2.2	Síntesis y caracterización de Cu(TPEN) y Cu ₂ (TPEN).	110
III.2.3	Disoluciones.	112
III.2.4	Condiciones de reacción.	113
III.2.5	Instrumental.	113
III.2.6	Procedimiento. Determinación del equilibrio.	114
III.2.7	Procedimiento. Determinaciones cinéticas.	119
III.3	<u>Resultados.</u>	121
III.3.1	Determinación de la constante de equilibrio.	121
III.3.2	Determinación de las constantes de velocidad.	127
III.4	<u>Tratamiento de los datos.</u>	139
III.4.1	El sistema considerado.	139
III.4.2	El modelo usado.	142
III.4.3	Presentación de los parámetros.	144

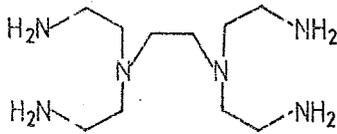
III.5 <u>Conclusiones</u>	145
Capítulo IV: <u>Reacción entre Fe(TPEN) y Cu(II)</u> . . .	
IV.1 <u>Desquelatación auxiliada por</u> <u>iones metálicos</u>	148
IV.1.1 <u>Generalidades</u>	148
IV.1.2 <u>Análisis cinético diferencial de</u> <u>iones metálicos</u>	149
IV.1.3 <u>Aplicaciones del TPEN al análisis</u> <u>cinético diferencial</u>	151
IV.2. <u>Parte experimental</u>	153
IV.2.1 <u>Disoluciones</u>	153
IV.2.2 <u>Condiciones de reacción</u>	154
IV.2.3 <u>Instrumental</u>	154
IV.2.4 <u>Procedimiento</u>	155
IV.3 <u>Resultados</u>	159
IV.3.1 <u>Las constantes observadas</u>	159
IV.4 <u>Tratamiento de los datos</u>	178
IV.4.1 <u>Análisis del sistema</u>	178
IV.4.2 <u>El modelo utilizado</u>	180
IV.4.3 <u>Procesamiento de los datos y</u> <u>presentación de los parámetros</u>	182
IV.5 <u>Conclusiones</u>	184
Bibliografía y referencias	
APENDICE	



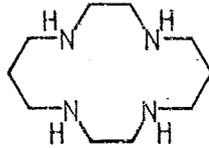
= TPEN ;



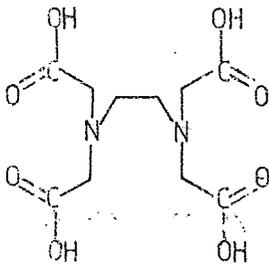
= FEN



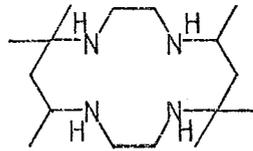
= PENTEN ;



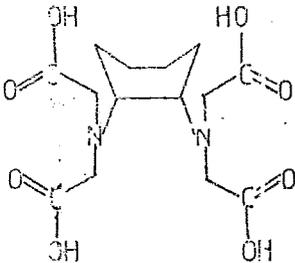
= CICLAM



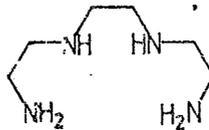
= EDTA ;



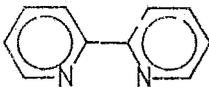
= TETA



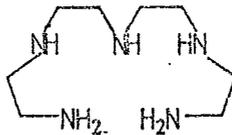
= Cu₃DTA ;



= TRIEN

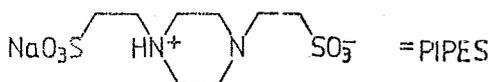
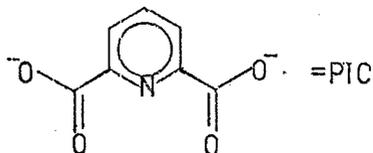
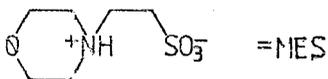


= BiPI ;



= TETREN

ABREVIATURAS (continuación)



Espectro infrarrojo= IR

Espectro ultravioleta = UV

Resonancia Paramagnética Electrónica= RPE

Absorbancia = ABS

SIMBOLOGIA.

- K'_{ai} = Constante de protonación de una especie,
 K_{ai} = Constante de disociación de una especie protonada,
 $K(\text{est})$ = Constante de formación de un complejo.
 $I(\text{H}_2\text{O}) = k_{\text{int}}$ = Constante de intercambio de agua.
 $k(\text{FEN})$ = Constante de intercambio de la fenantrolina por agua.
 $k(\text{EDTA})$ = Constante de intercambio del EDTA por agua,
 k_{ee} = Constante de formación del complejo de esfera externa,
 k_{f} = Constante de velocidad de formación de una especie,
 $k(\text{obs})$ = Constante de velocidad observada.
 $k(2\text{do})$ = Constante de velocidad de segundo orden.
 $[A]$ = Concentración de la especie A,
 C_A = Concentración analítica de la especie A,
 A_o = $ABSo$ = Absorbancia observada,
 A_B = Absorbancia de la especie B.
 X_A = Fracción molar de la especie A.
 ϵ_o = Coeficiente de extinción molar observado.
 ϵ^* = Coeficiente de extinción molar del exceso de absorbancia.
 ϵ_A = Coeficiente de extinción molar de la especie A,
 A^* = Exceso de absorbancia,
 λ = Longitud de onda,
 ν = Frecuencia.

ABSTRACT,

This work is made up by three parts. Each one deals with one aspect of the reactivity of a hexadentate ligand which is called: N,N,N',N'-tetra-(2-methylpyridin)-ethanediamine; (TPEN).

The first part examines the kinetic behavior of the formation of the complexes of TPEN and the divalent ions of the transition metals Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn. The kinetic parameters are reported at temperature of 25°C and ionic strength of 0,3M(KCl).

The second part shows the study of a reaction between the mononuclear Cu-TPEN complex and Cu(II) ion to form a binuclear complex. The synthesis of both mono and binuclear complexes is described and also the equilibrium and kinetic parameters obtained for this reaction are given at temperature of 25°C and ionic strength of 0,3M(KCl).

Finally in the last part, the study of the dechelation reaction of the Fe(II)-TPEN complex assisted by the presence of Cu(II) ion. The kinetic parameters are presented at the same conditions than the other two parts.

Resumen

Este trabajo está compuesto de tres partes. En cada una de ellas se trata un aspecto de la reactividad del ligante hexadentado llamado N, N, N', N'-tetra(2-metilpiridin)etanodiamina (TPEN). En la primera parte se hace el estudio de la cinética de formación de los complejos del TPEN con los iones Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn en el estado de oxidación dipositivo, obteniéndose los parámetros cinéticos correspondientes a una temperatura de 25C y un valor de fuerza iónica de 0.3M(KCl).

En la segunda parte se presenta el estudio de la reacción del complejo mononuclear de cobre con el TPEN, con otro ion Cu(II) para formar un compuesto binuclear. Se dan a conocer tanto las síntesis de los compuestos mono y binucleares, como los parámetros del equilibrio y cinéticos de la reacción, a 25C y 0.3M(KCl).

Finalmente, en la última parte, se lleva a cabo el estudio de la reacción de desquelatación del compuesto de Fe(II) con TPEN, auxiliado por la presencia del ion Cu(II), y se exhiben los valores de los parámetros cinéticos obtenidos para la reacción en las mismas condiciones que las de las otras dos partes.

Prefacio

El estudio de la reactividad de los compuestos de coordinación, es uno de los tópicos de mayor interés no sólo para aquellos involucrados en el estudio de los propios compuestos de coordinación, sino también para otras ramas de la química tales como la catálisis, la bioinorgánica y quizás en menor grado la propia bioquímica.

En particular, la factibilidad de realizar el estudio de la reacción de un ligante frente a una serie de iones como la aquí presentada, adquiere una gran relevancia ante la posibilidad de mostrar el comportamiento general de la reacción de sustitución para los iones metálicos.

Además de lo anterior, se ha tratado de extender el estudio del ligante ante otras condiciones de reactividad. A continuación se hace una breve descripción del contenido de este trabajo capítulo por capítulo:

En el capítulo I se reseña la síntesis de ligante empleado, esto es, el TPEN y a su vez el comportamiento en disolución tanto del propio ligante como de sus compuestos de coordinación

con los iones Mn^{2+} a Zn^{2+} . También se indican de manera general las propiedades de cada uno de estos complejos.

En el capítulo II se estudia la reacción entre el TPEN y los iones Mn a Zn en estado de oxidación (II), haciendo una breve discusión acerca del comportamiento cinético de los iones metálicos del Mn al Zn y describiendo los métodos de seguimiento de reacciones en disolución. Después se explica el método experimental empleado para el estudio de cada una de las reacciones. Posteriormente se muestran los datos obtenidos así como el modelo propuesto para la reacción en estudio. Finalmente se presentan los resultados alcanzados en el tratamiento de los datos mencionados y se hacen ver las conclusiones obtenidas.

En el capítulo III se lleva a cabo el estudio de la reacción entre un complejo mononuclear de cobre con TPEN y el ion $Cu(II)$, se presenta la síntesis y caracterización tanto del compuesto mononuclear como del compuesto binuclear de cobre con el ligante. Posteriormente se obtienen los datos tanto del equilibrio como de la cinética de la reacción indicada. Finalmente se analizan los datos y se elabora un modelo para esta reacción, mostrándose las conclusiones pertinentes.

En el capítulo IV se examina la reacción de desquelatación del complejo de $Fe(II)$ y TPEN en presencia de $Cu(II)$. Se describe el proceso de desquelatación asistida por iones metálicos y un método analítico basado en este proceso. Después se presenta el estudio de la cinética de la reacción indicada y el método de obtención de los datos para esto. Finalmente se analizan los da-

tos, se elabora un modelo para la reacción y se exponen las conclusiones obtenidas.

CAPITULO I.

El ligante empleado.

I.1. Antecedentes. La N,N,N',N'-tetra(2-metil piridin)-etano-
diamina=TPEN.

I.1.1. Síntesis.

La preparación de este compuesto descrita por Anderegg y Wenk [1] se efectúa por medio de la condensación de la etilendiamina y cuatro equivalentes de 2-clorometilpiridina o cloropicolina, neutralizando con hidróxido de sodio.

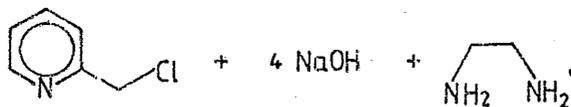


Figura 1, Preparación de TPEN [1].

I.1.2. Comportamiento en disolución acuosa.

El compuesto resultante de la síntesis anterior es el li-

gante hexadentado que se muestra en la figura 2,

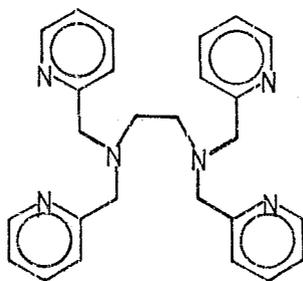


Figura 2. N,N,N',N'-tetra(-2metil-piridin)-etanodiamina.

Como era de esperarse, este ligante resulta ser más ácido que otra poliaminas. En la tabla I se muestran los valores de las constantes de protonación de esta hexaamina y la penta etilhexaamina; para efectos de comparación, las constantes se han definido como:

$$K'_{ai} = \frac{[LH_i]}{[H][LH_{i-1}]}$$

Los valores de pK'_a mostrados indican que solamente los nitrógenos piridínicos pueden protonarse y que los átomos de nitrógeno alifáticos, aparentemente no son protonables dentro del intervalo de pH en donde los métodos experimentales comunes son aplicables. Lo anterior suele ocurrir con otras sustancias similares en donde existe doble sustitución en los ni-

TABLA I. Valores de las constantes de protonación de TPEN y PENTEN.			TPEN[7]	PENTEN[6]
REACCION			$\log K_{ai}$	$\log K_{ai}$
L	+ F ⁺	\rightleftharpoons LH ⁺	7.07	10.20
LH ⁺	+ F ⁺	\rightleftharpoons LH ₂ ²⁺	4.78	9.70
LH ₂ ²⁺	+ F ⁺	\rightleftharpoons LH ₃ ³⁺	3.30	9.14
LH ₃ ³⁺	+ H ⁺	\rightleftharpoons LH ₄ ⁴⁺	2.90	8.56

trógenos de la etilendiamina, como por ejemplo el EDTA[2,3] o el mismo PENTEN[6]. Una gráfica del porcentaje de la distribución de las especies protonadas del TPEN se presenta en la figura 3.

% (de TPEN)

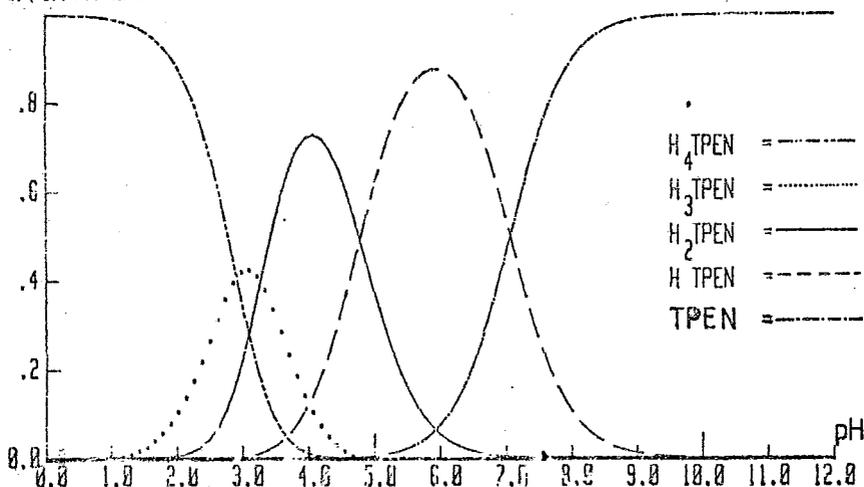


Figura 3. Distribución de especies de TPEN.

I.1.3 Reactividad frente a los iones metálicos Mn a Zn.

Los valores de estabilidad de los complejos de esta poliamina son similares [2, 3, 4, 5] en magnitud a los de su análogo alifático aun cuando la acidez de la poliamina aromática es mucho mayor. Esto se muestra en la tabla II y en la figura 4.

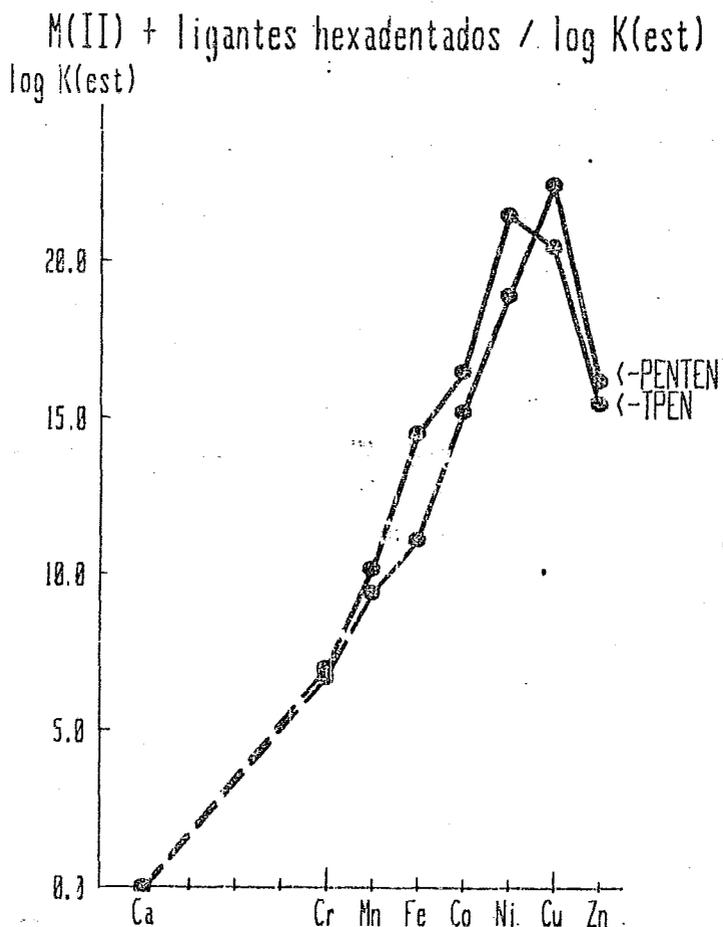


Figura 4. Constantes de estabilidad de los complejos de TPEN y PENTEN.

Dado que los complejos de todos los iones se encuentran formados aún en soluciones extremadamente ácidas, los valores de las constantes de estabilidad han de determinarse por medio de métodos espectrofotométricos o polarográficos.

TABLA II. Constantes de estabilidad de los complejos de TPEN y PENTEN.

METAL	log K(est) TPEN[7]	log K(est) PENTEN[6]	log K
Mn	10,09	9,36	0,91
Fe	14,36	11,20	3,16
Co	16,20	15,75	0,45
Ni	21,20	19,30	1,90
Cu	20,22	22,40	-2,18
Zn	15,42	15,30	-0,72

El hecho de que los compuestos se formen aun en presencia de concentraciones muy grandes de protones, indicado por la constancia de los espectros de los complejos en varios valores de pH extremadamente bajos, muestra las posibilidades de aplicación de esta amina para determinaciones complejométricas. En particular el valor de la constante de estabilidad de la especie de

Fe(II) es considerablemente mayor que la de su contraparte alifática, lo cual, muy probablemente se presenta debido a la formación del complejo de bajo espín, como en los casos de los complejos hexacoordinados de bipyridina y fenantrolina correspondientes [2, 3, 4, 5]. En éstos ocurre que hay seis nitrógenos rodeando al ion ferroso. Ahora bien, el valor tan bajo que presenta el compuesto de cobre, puede atribuirse a que el TPEN queda con un número de coordinación menor a seis. Observando la figura 4 y en particular la tabla II, donde aparece la diferencia de los logaritmos de las constantes de ambos ligantes, sugiere que éste es también el caso del Zn^{2+} , ya que también se observa una diferencia negativa. Es claro pues que el TPEN es un ligante que presentacaracterísticas típicas [2, 3, 4, 5] de un ligante aromático piridínico, el cual muestra valores de las constantes de estabilidad de sus complejos de hierro y níquel mayores a las esperadas, lo cual puede atribuirse a la formación del complejo de bajo espín en el caso del hierro y a la existencia de enlace de retrocoordinación en el caso del níquel.

I.1.4. Propiedades espectroscópicas de los complejos.

El espectro de IR de los complejos es muy simple, ya que el espectro del ligante es también muy simple. Todos los complejos muestran dos bandas características del anillo piridínico, que

en el ligante están en 1590 y 1571 cm^{-1} . En la tabla III se muestran los valores de estas dos bandas para cada uno de los iones metálicos junto con el color de sus cristales y el disolvente más apropiado para disolverlos.

Se ha estudiado el espectro de la región del visible para cada uno de los complejos [7], encontrándose las características siguientes: el compuesto de Fe(II) presenta como en otros derivados piridínicos un coeficiente de extinción del orden de 10^4 , debido a la banda de transferencia de carga producida por el alto poder reductor del ligante que involucra una transición de electrones del metal a los orbitales del ligante.

TABLA III. Comportamiento en disolución, tipo de cristales, bandas en IR de los complejos de TPEN.

COMPUESTO	DISOLVENTE	INTERVALO pH	CRISTALES	$\nu_{IR} \text{ cm}^{-1}$
TPEN	Benceno	-----	Agujas blancas	1590 1571
TPEN(HClO ₄)	Agua	1 a 6	Prismas amarillos	1600 1530
Mn(TPEN)An ₂	Agua	2 a 9	Agujas rosas	1607 1554
Fe(TPEN)An ₂	Agua	1 a 9	Prismas cafés	1605 1554
Co(TPEN)An ₂	Agua	2 a 9	Polvo rojo	1609 1554
Ni(TPEN)An ₂	Agua	1 a 9	Agujas lilas	1608 1553
Cu(TPEN)An ₂	Agua	1 a 7	Prismas azules	1610 1554
Zn(TPEN)An ₂	Agua	1 a 9	Agujas blancas	1610 1554

Nota: An= anión monocargado.

Para los compuestos de Fe, Co y Ni, los espectros muestran gran similitud con las de otras aminas las cuales generalmente presentan estructuras octaédricas cuando hay seis nitrógenos accesibles. Así, aun por analogía parece razonable pensar que estos tres son compuestos octaédricos. Sin embargo, para el caso del compuesto de Cu^{2+} , se observa una banda muy ancha que puede atribuirse a la existencia de una geometría distorsionada, dando como resultado que una banda correspondiente a la transición normal se desdoble en varias bandas muy cercanas. Se ha sugerido [8, 9] que este tipo de desdoblamiento ocurre en geometrías cuya simetría es C_{4v} o D_{4h} . Sin embargo, recientemente se ha aislado un complejo de cobre con una hexaamina similar al TPEN [10], el cual ha sido caracterizado estructuralmente por medio de difracción de rayos X. La estructura dilucidada muestra una simetría C_{2v} alrededor del Cu(II) . La poliamina examinada difiere del TPEN en que, en vez de piridinas, tiene benzoimidazoles.

El espectro en la región del visible del complejo de esta nueva poliamina muestra una banda muy ancha con un valor de λ_{max} de 699 nm, lo cual coincide razonablemente con lo observado en el compuesto de TPEN. Adicionalmente se han reportado compuestos similares en los cuales se presenta esta estructura y donde los ligantes que rodean al Cu(II) son bipyridinas como es el caso del complejo $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{BIPI})_2] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12].

TABLA IV. Propiedades espectroscópicas de los complejos de TPEN.

METAL	λ_1	ϵ	λ_2	ϵ	λ_3	ϵ	Δ_{pH}
Fe	416	10600	---	---	---	---	1-7
Co	459	30	550	16	660	5	2-7
Ni	517	14	817	26	>850	~15*	1-7
Cu	692	175					1-6

* Nota: El espectrofotómetro usado no pudo detectar el valor de λ_3 para el Ni pues el intervalo de longitud de onda del mismo es 200 a 850.

CAPITULO II.

Reacción de formación de los complejos de TPEN y los iones divalentes:

Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn.

II.1 El mecanismo de formación de complejos.

II.1:1. Generalidades:

El mecanismo básico para la formación de complejos a partir de los acuocaciones fue desarrollado por Eigen y colaboradores y fue expuesto por Eigen y Wilkins en 1965 [13], aun cuando algunas de las ideas involucradas pueden rastrearse hasta el mismo Werner. Este mecanismo (conocido como "mecanismo del complejo de esfera externa"), se ha derivado de muchas observaciones (en particular para cationes divalentes y una gran cantidad de ligantes estudiados), en las que los parámetros de velocidad para la formación de compuestos de coordinación para un catión determinado son similares entre sí, siempre y cuando los ligantes estudiados tengan la misma denticidad y la misma carga. Y aún más, también son similares a los parámetros cinéticos para el intercambio de agua de dicho catión. En las figuras 5 y 6 se presentan las gráficas de los valores de las

constantes de velocidad de intercambio de agua y de la fenantrolina, la cual es un ligante neutro, y el ácido etilendiamintetraacético (EDTA), el cual es un ligante monocargado. Un examen de

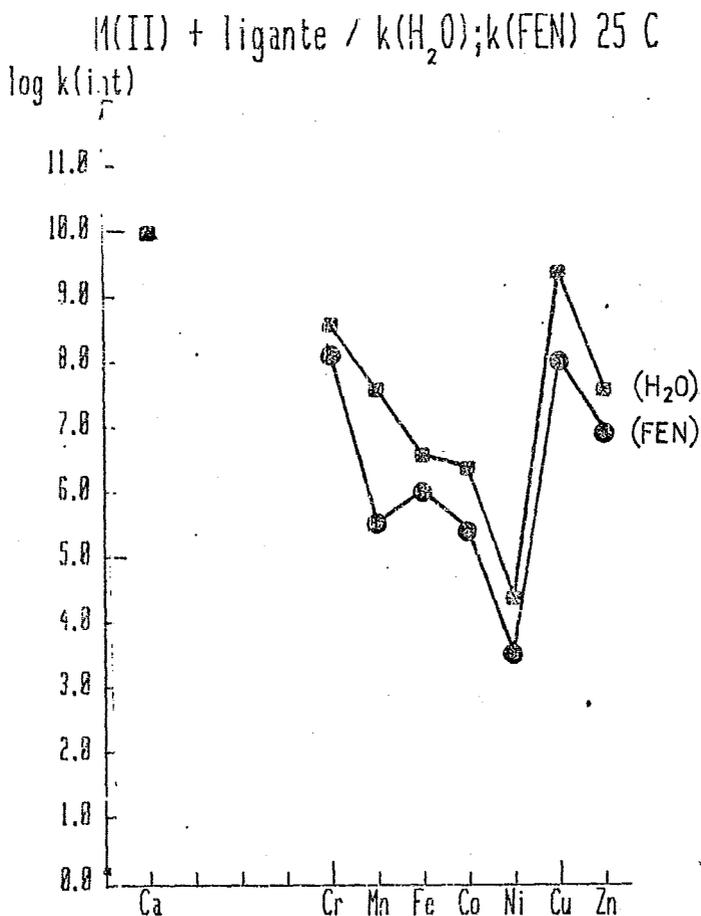


Figura 5. Comparación de las constantes de velocidad de intercambio de agua y fenantrolina. [22].

estas gráficas muestra que existe un patrón de similitud en los tres ligantes comparados. Considerando lo anterior, se puede sugerir de forma general que el proceso de formación de

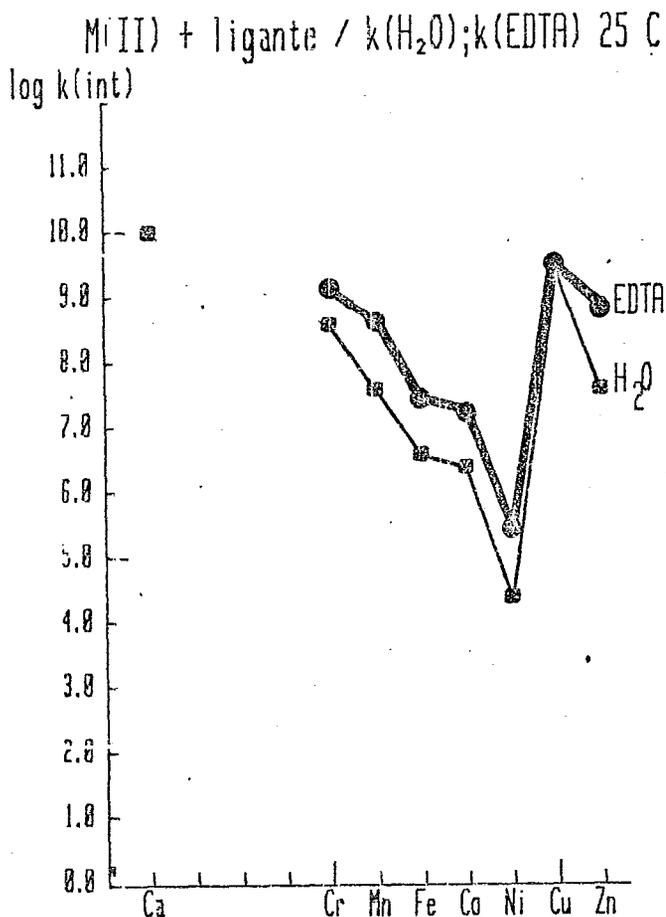


Figura 6. Comparación de las constantes de velocidad de intercambio de agua y EDTA. [22].

los complejos, involucra un paso disociativo. Sin embargo, dado que hay variaciones en los valores de velocidad de formación que dependen de la naturaleza del ligante (y de la concentración del mismo), un mecanismo que contemple la salida del agua como único paso determinante de la velocidad de reacción resultaría ser evi-
dentemente una sobresimplificación. Es entonces necesario consi-
derar un paso adicional que contemple la influencia del ligante entrante y si se considera un paso previo a la salida del agua, en el cual ocurre una asociación entre el ligante y el acuocación, que es muy rápida, el mecanismo así presentado resulta con-
sistente con la mayoría de las reacciones estudiadas.

Al hacer un análisis del proceso de formación de complejos, considerando que un catión puede contemplarse como se muestra en la figura 7 [22c], en la cual se presentan cuatro regiones cuyas características se indican a continuación:

a). Capa de solvatación primaria. Ésta tiene un número fijo de moléculas de agua (usualmente en número de seis), directamente unidas al catión e interactuando fuertemente.

b). Capa de solvatación secundaria. Aquí las moléculas de agua se encuentran unidas a través de enlaces de hidrógeno con las moléculas de la primera capa de hidratación, debido al efecto del ion metálico sobre éstas al retirarles carga. El tamaño y el grado de unión de esta capa depende de la naturaleza del ion metálico, id est: es grande para los cationes cuya relación Z/r es grande y es pequeña para los cationes en que esta rela-

ción es pequeña.

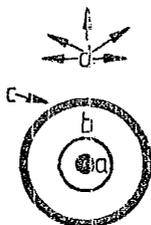


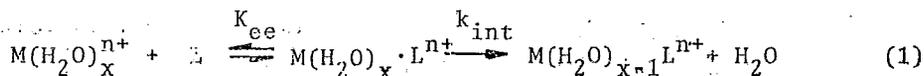
Figura 7: Representación esquemática del entorno de un catión en disolución

c). Región interfacial. Es una zona desordenada, que separa dos regiones con diferentes ordenamientos. Esta región también variaría de tamaño dependiendo del ion metálico.

d). El disolvente sin perturbar. El entorno mostrado en la figura 7 sólo tiene validez cuando se habla de disoluciones diluidas, en las cuales esta región permanece prácticamente inalterada.

Así, el ligante entrante deberá recorrer el camino desde la zona que no se encuentra perturbada hasta llegar a la esfera de coordinación, pasando a través de la capa secundaria de sol-

vatación. En la zona no perturbada del disolvente la trayectoria del ligante entrante estará controlada por difusión, al llegar a la capa secundaria de solvatación, podrá desalojar con relativa rapidez a alguna de las moléculas del disolvente, pero para ocupar su puesto en la esfera de coordinación, deberá esperar la salida de una de las moléculas de agua presentes en la esfera de coordinación. Lo anterior puede describirse en términos de simbología de reacción como:



La ley de velocidad que corresponde a este mecanismo, al aplicar la condición de estado estacionario al complejo de esfera externa, se expresa como:

$$\frac{d[ML]}{dt} = \frac{K_{ee} k_{int} [M] [L]}{1 + K_{ee} [L]} \quad (2)$$

lo cual en las condiciones experimentales típicas, en donde el valor de K_{ee} es pequeño y la concentración del ligante entrante es baja en comparación al ion metálico, se reduce a:

$$\frac{d[ML]}{dt} = K_{ee} k_{int} [M] [L] \quad (3)$$

de tal manera que la dependencia observada de las velocidades de formación de los complejos respecto a la naturaleza del li-

gante, puede racionalizarse considerando que la constante de formación del complejo es:

$$k_f = K_{ee} k_{int} \quad (4)$$

De esta manera, si puede estimarse el valor de K_{ee} , se puede separar k_f en sus dos componentes. Para poder estimar K_{ee} es menester emplear una ecuación como la de Fuoss [15], en la cual:

$$K_{ee} = \frac{4\pi N a^3}{3000} \exp\left[-\frac{Z_1 Z_2 e^2}{D a (1 + \beta a')}\right] \left[\frac{1}{kT}\right] \quad (5)$$

donde:

$$\beta = \frac{8\pi N e^2 I}{1000 D k T} \quad (6)$$

en donde:

N = número de Avogadro.

a = la distancia de máxima aproximación entre el ion metálico y el átomo donador.

a' = la distancia de mayor aproximación del átomo donador cargado y el ion metálico.

k = constante de Boltzmann.

e = carga del electrón.

I = fuerza iónica.

Z1, Z2= cargas de los reactivos.

D= constante dieléctrica del disolvente.

T= temperatura en grados Kelvin.

Esta ecuación se ha aplicado para los diferentes tipos de interacción entre los cationes y ligantes cargados negativamente [16], neutros [17] y cargados mono [18] y dipositivamente [19].

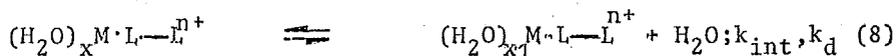
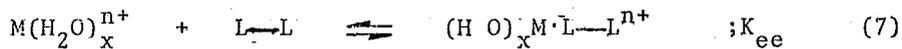
Ahora bien, los valores calculados de K_{ee} coinciden de manera razonable con los pocos valores medidos, es decir, al menos son del mismo orden de magnitud (así por ejemplo, el valor que se predice para el metilfosfato es de $14M^{-1}$ con un catión divalente, y el observado para la reacción con Ni(II) es de $40M^{-1}$ [20], y por otra parte ambos, el observado y el calculado para Ni(II) y NH_3 es de $0.15M^{-1}$), una lista de los valores de K_{ee} para las diferentes especies se muestra en la tabla V.

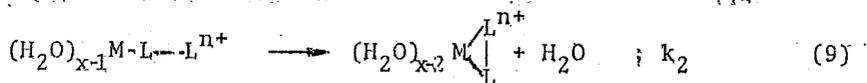
TABLA V. Valores de K_{ee} para diferentes especies y Ni^{2+} .					
METAL	CARGA (L)	LIGANTE	$K_{ee}^{calc.}$	K_{ee}^{obs}	REF.
Ni	2-	$CH_3PO_4^{2-}$	14,0	40,0	[20]
Ni	1-	CH_3COO^-	3,0	---	[16]
Ni	0	NH_3	0,15	0,15	[17]
Ni	0	Piridina	0,15	---	[21]
Ni	1+	$NH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2^+$	0,02	---	[18]
Ni	2+	$FeOH(H_2O)_5^{2+}$	0,0012	---	[19]

Así, cuando el valor de K_{ee} se ha calculado usando la ecuación 5, se puede separar la contribución de ésta en k_f para obtener el valor de k_{int} . Numerosas observaciones de las reacciones con iones divalentes (en particular con Ni(II) el cual por la lentitud de sus reacciones ha sido ampliamente estudiado) muestran que hay muy poca dispersión de los valores de k_{int} así obtenidos, indicando de manera general que el mecanismo propuesto es razonablemente válido. En los casos en que el valor de k_{int} obtenido resulta extremadamente diferente a los valores reportados, este hecho sirve como diagnóstico indicativo de un cambio en el mecanismo de observación. Una característica importante observada respecto a éste, es que en los casos donde hay suficientes datos, existe una gran correlación entre los diferentes iones metálicos con los valores de sus constantes de velocidad.

II.1.2. Ligantes multidentados.

Si la descripción de la reactividad de los complejos metálicos con ligantes monodentados es una secuencia de reacciones que puede describirse en dos etapas, en el caso de los ligantes multidentados hay que considerar una etapa adicional, esto es:





En este esquema se puede considerar que si el ligante es complicado o su denticidad aumenta, la simplicidad de la ruta cinética observada para los ligantes monodentados, desaparece; sin embargo, esto no parece ser el caso y las constantes de velocidad de la reacción entre el $EDTAH_2^{2-}$ con Co, Ni, Cu y Zn, pueden también racionalizarse con la expresión:

$$k_f = K_{ee} k_{int} \quad (10)$$

con un valor de K_{ee} del orden de 10 a $20M^{-1}$ (véase tabla V para el valor de K_{ee} en el caso de un ligante dinegativo). Así, para el EDTA y una gran cantidad de ligantes multidentados, se ha podido constatar que la primera etapa de la quelatación (esto es, la de la formación del primer enlace) es el paso determinante y éste dispara una rapidísima secuencia de cerrado de anillos. Existen, sin embargo, una serie de ligantes cuya estructura impide que se cierre el anillo quelato rápidamente. Aquí nuevamente se tiene que, si los valores obtenidos para la constante observada no se ajustan a los valores representativos, ello servirá como diagnóstico para dilucidar el mecanismo.

Así, si en el esquema se observa que $k_2 > k_{int}$, se tendrá un proceso de Sustitución Controlado Estéricamente (SCE). Este fenómeno se observa en particular en los compuestos macrocíclicos como CICLAM y TETA. El mecanismo de SCE es más importante en los acuocaciones para los que la velocidad de intercambio es mayor, es decir, en donde k_{int} se va haciendo mucho mayor y k_2 permanece igual. Así, conforme la velocidad de intercambio aumenta, la velocidad observada comparativamente se verá más afectada.

En forma general, se ha observado que, por ejemplo, para la formación de los complejos de macrociclos con los iones Co a Zn, las velocidades son miles de veces menores que las reacciones con ligantes equivalentes pero abiertos, aunque el orden de velocidad de formación sigue reflejando las velocidades de intercambio del disolvente.

II.1.3. Comportamiento de los ligantes protonados.

La protonación de alguno de los fragmentos de un ligante multidentado, disminuirá la velocidad de cerrado del anillo (esto es, primero deberá expulsar al protón y después podrá cerrar el anillo) y la carga en el ligante ocasionará que la concentración de la especie que puede cerrar el anillo disminuya (esto es, K_{ce} es menor y por tanto habrá menor concentración del

complejo de esfera externa). Así por ejemplo, en las reacciones de la etilendiamina protonada con $\text{Ni}(\text{aq})^{2+}$, los valores de velocidad observados pueden racionalizarse si se considera un valor de K_{ee} de 0.02M^{-1} . De esta manera se encuentra que la etilendiamina protonada reacciona con la misma velocidad con la que reacciona un compuesto similar unidentado y monoprotonado [23, 24]. Cuando existe la posibilidad de que el protón bloquee, de manera efectiva, el sitio de coordinación, se presenta una situación muy diferente, pues en este caso la velocidad de formación es anormalmente lenta, lo cual no debe atribuirse sólo a un valor pequeño de K_{ee} , sino que debe reflejar la dificultad del catión en acercarse al átomo donador disminuyendo de esta manera el valor de k_{int} . Así, en el caso de la fenantrolina y bipyridina monoprotonadas, se tienen valores de $20\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $2\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente para esta constante, comparados con el valor de $600\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la etilendiamina protonada. El valor presentado por la bipyridina probablemente se debe a la capacidad que tiene para girar y que contrasta con la completa rigidez de la fenantrolina (véase la figura 8). Otro efecto producido por la protonación de ligantes es el observado en los aminoácidos, en que se observa que las velocidades de reacción de las especies protonadas son 10^4 veces más lentas que sus respectivas formas no protonadas. Ello puede racionalizarse en términos similares a los utilizados en el caso de la fenantrolina, ya que esta diferencia en la reactividad del aminoácido desprotonado y su zwitter



Figura 8. Comparación de la fenantrolina y la bipyridina.

ion, puede residir en la interacción intramolecular entre el protón y ambos grupos amino y ácido del zwitterion, la cual debe romperse antes de que la reacción inicial pueda ocurrir, Véase la figura 9.

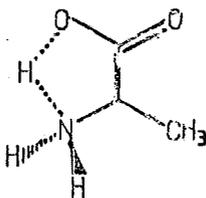


Figura 9. Representación esquemática de la interacción intramolecular entre el protón y un aminoácido.

Por otro lado, la similitud entre los valores observados para las constantes de velocidad de los complejos de Ni(II) con SO_4^{2-} y EDTAH_2^{2-} , originalmente se han usado para ilustrar

el carácter disociativo del proceso de sustitución, ello además tiene una implicación de importancia, ya que la primera etapa de la quelatación de estos ligantes es la que determina la velocidad y no el cierre posterior de los anillos. En uno de los más extensos estudios acerca de los ligantes multidentados, Margerum y colaboradores [25] llegan a concluir, a partir de la ley de velocidad observada y de los valores de las constantes de velocidad para NiTREN, NiTRIE⁺NH⁺, NiTETRAEN, NiTETRAENH⁺ y NiTETRAENH²⁺ que la constante de velocidad de formación del primer enlace es la etapa determinante de la velocidad. Así, en forma general se puede decir que el enlace de los compuestos multidentados tiene las siguientes características:

- a) los ligantes multidentados se unen al ion metálico por medio de un proceso de formación de enlaces en etapas;
- b) la formación del primer enlace coordinado determina la velocidad de reacción;
- c) las diferencias de velocidad entre una especie y su forma protonada pueden atribuirse, de manera fundamental, a factores de carácter electrostático;
- d) el factor estérico es de importancia esencial.

II.2. Métodos de seguimiento del progreso de una reacción.

II.2.1. Generalidades.

La velocidad de una reacción se mide en términos del cambio de la concentración de un reactivo o un producto respecto al tiempo. Esto es:

$$-\frac{d[\text{reactivo}]}{dt} \quad \text{o} \quad \frac{d[\text{producto}]}{dt} \quad (11)$$

En principio, cualquier propiedad observable de los reactivos o de los productos, que esté relacionada con la concentración, puede usarse para ello. Evidentemente, si la concentración y la propiedad en cuestión están relacionadas linealmente, la medición y el tratamiento de los datos que de ella surjan será más simple. Resulta pues evidente que cuando se trata de reacciones más o menos rápidas en disolución, los métodos más apropiados resultan ser los espectroscópicos. La mayoría de los aparatos para el estudio de reacciones rápidas, están diseñados para hacer uso de estas propiedades. Por ejemplo, los aparatos de

flujo detenido ("stopped flow") y de salto de temperatura ("temperature jump"), usualmente están equipados para observar una o varias propiedades ópticas de la disolución en estudio (e.g. absorbanza de UV-VISIBLE, e IR, o bien fluorescencia en la región de UV, etcétera). Una descripción detallada de estos métodos y de otros métodos de observación de reacciones químicas, puede encontrarse en las referencias siguientes: 26, 27a, b y c.

II.2.2. Clasificación de los métodos de seguimiento espectroscópicos.

Los iones metálicos coloridos pueden estudiarse con métodos que involucren cambios de absorbanza en la región del visible. Sin embargo, este tipo de propiedad no lo presentan todos los iones metálicos y algunos de ellos, aun cuando sí lo hacen, la presentan en forma tan exigua que es prácticamente imposible de medir. Es necesario recurrir por tanto a diferentes medios para lograr este objetivo. A continuación se muestran los métodos aplicables a las reacciones de iones metálicos con ligantes:

1. El ion metálico, al reaccionar, cambia sus propiedades ópticas en la región estudiada.
2. El ligante, al reaccionar, cambia sus propiedades ópticas.

3. Un indicador no involucrado en la reacción "reporta" los cambios ocurridos en el seno de la reacción.

En el primer caso, usualmente se observa un cambio de absorbancia de la solución debido a que el ion metálico cambia de entorno (es decir, cambia los ligantes que lo rodean), cambia la frecuencia de absorción, generando un cambio en la absorbancia de la solución conforme transcurre la reacción. En el segundo caso, el ligante al interactuar con el ion transfiere electrones al metal o viceversa, produciendo también un cambio en las propiedades ópticas del sistema. Finalmente, en el tercer caso, el uso de un indicador que no está involucrado en la reacción pero que es sensible a los cambios de ésta, puede mostrar algún cambio que a su vez pueda observarse y relacionarse con las transformaciones estudiadas.

Los indicadores más usados en las reacciones que aquí se reportan, son los indicadores de pH. Estos pueden ser utilizados cuando en la reacción se presenta entrada o salida de protones, por ejemplo cuando la reacción entre el ligante y el metal involucra la pérdida de uno o más protones del primero, lo que usualmente se observa en un medio sin amortiguar o amortiguado ligeramente. El cambio en el pH producido por la salida de protones al medio generará un cambio en la absorbancia del indicador añadido al sistema. La transferencia de protones del medio al indicador está controlada por cuatro etapas principales:

i) La formación de un compuesto de contacto, la cual ocu-

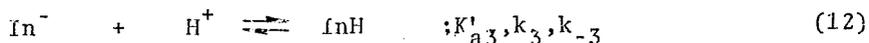
re debido a la colisión entre el protón expelido de la reacción y una molécula de agua.

ii) La formación de un aducto de contacto, que ocurre debido a la colisión entre el indicador y la molécula de agua protonada [27a].

iii) La transferencia del protón en el aducto.

iv) El rompimiento del aducto.

De las cuatro etapas indicadas, la más lenta es la segunda, y ésta está controlada por difusión; las otras tres etapas resultan ser mucho más rápidas. Las constantes de velocidad de formación y disociación para transferencia de protones estarán determinadas por los valores de las constantes de disociación (pK_a) de las especies en cuestión. Dado que de manera general se tiene que la reacción:



la constante de velocidad de formación de InH (k_3) es del orden de 10^{10} o $10^{11} \text{ L M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y entonces la constante de velocidad para la disociación es:

$$k_{-3} = \frac{K'_{a3}}{k_3} \quad (13)$$

ya que:

$$K_{a3} = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad (14)$$

así por ejemplo, si se tiene que el pK_a del indicador es de 4.5, entonces $K'_{a3} = 3.2 \times 10^5$, ello implica que $k_{-3} = 3 \times 10^6$. Con ello puede considerarse que, dado que la formación de la especie proto-

nada es extremadamente rápida, resulta seguro observar las reacciones con este método. Ahora bien, la amplitud de la señal observable, es decir, el cambio de la absorbancia del indicador de pH, debido a la reacción, depende del cambio del pH generado por la reacción, el coeficiente de extinción y el pK_a del indicador y de la región del pH en que se observa. Entonces, si K_a es la constante de disociación del indicador HIn y α es el grado de ionización de éste,

$$K_a = \frac{\alpha}{(1-\alpha)} [H^+] \quad (15)$$

si se define:

$$\delta pH = pH_o - pK_a \quad \text{donde } pH_o = \text{pH de observación} \quad (16)$$

entonces:

$$\alpha = \frac{10^{\delta pH}}{1 + 10^{\delta pH}} \quad (17)$$

Como el cambio de absorbancia es proporcional al cambio en el grado de ionización α , conforme los cambios de pH se produzcan más lejos al valor de pK_a del indicador, el cambio en la absorbancia se irá atenuando hasta, eventualmente, desaparecer. En la tabla VI se muestran las propiedades de los indicadores empleados en este trabajo [29].

TABLA VI. Indicadores empleados y sus propiedades

INDICADOR	pK_a	$\Delta pH(\text{observ})$	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$	PM
Bromocresol verde	4.7	3,8 a 5.4	615	45000	698
Clorofenol rojo	5.9	4,8 a 6.4	575	46000	423
Bromotimol	7.1	6.0 a 7.6	620	36000	624

Nota: De manera general se conoce que el coeficiente de extinción de la especie protonada es despreciable en la longitud de onda señalada.

II.3. Parte experimental.

II.3.1. Disoluciones.

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico y no se purificaron. Las disoluciones de los iones metálicos de Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn se elaboraron a partir de sus cloruros hidratados de J.T. Baker Inc. Las disoluciones preparadas fueron tituladas con EDTA (Faker Inc.) según el procedimiento descrito por Schwarzenbach y Flaschka [28]. Cada una de las disoluciones preparadas, una vez tituladas, se almacenaron a un pH de 2 a 3 para prevenir la oxidación o la precipitación del hidróxido. A las disoluciones almacenadas se les efectuó una prueba espectrofotométrica aproximadamente cada dos semanas. Para el caso de las disoluciones con Fe(II) se tiene una precaución adicional, además de mantenerse a un pH menor a 3 se preparan en agua desoxygenada con atmósfera de argón. Tanto la disolución de Cu como la de Fe, se pueden normalizar también con la hexaamina utilizada en este trabajo; esto se hace espectrofotométricamen-

te utilizando los valores de los coeficientes de extinción de Cu(II), $\lambda_{\max} = 692$; $\epsilon = 175$ y Fe(II): $\lambda_{\max} = 416$; $\epsilon = 10600$. Que resulta excelente para el caso de este ion, ya que permite determinar la presencia de Fe(II) en la disolución, pues el compuesto de este ion presenta un pico de absorción en aproximadamente 380 nm cuyo coeficiente de extinción es mayor a 15 000. El método anterior sólo requiere de la mezcla de las disoluciones de hierro o cobre con un exceso de hexaamina y la posterior observación de la absorbancia que presenta la disolución en la longitud de onda adecuada.

La preparación de la N,N,N',N'-tetra-(2-metilpiridin)-etanodiamina, se efectúa según el procedimiento descrito por Andregg y Wenk [1]. El compuesto así preparado se disuelve en agua y se normaliza utilizando el mismo método descrito para el Fe(II), sólo que esta vez se necesita que el ion metálico esté en exceso, y debe mantenerse a un pH menor a 3. El compuesto de Fe(II) y TPEN(1:1) fue examinado espectrofotométricamente a diferentes valores de pH (2 a 7), sin observar cambios en el espectro; ello indica que no hay especies complejas protonadas y además permite asegurar que el complejo es estable en todo el intervalo de pH. La disolución de TPEN se almacena con un pH de 3.

Para mantener la fuerza iónica constante se preparó una disolución de cloruro de tetrametilamonio (1.0M). Los amortiguadores de pH utilizados para las reacciones de Ni(II) y las de Fe(II) directas, fueron: acetato, pH= (4.2 a 5.3). MES,

pH= (5.7 a 6.6). PIPES, pH= (6.4 a 7.2). Las concentraciones utilizadas fueron para Fe(II): 0.05 M de acetato y para Ni(II), fueron 0.05 M de acetato, 0.001 M de MES y 0.001 M de PIPES. La concentración utilizada del indicador fue de 2.5×10^{-5} .

II.3.2. Condiciones de reacción.

Todos los experimentos se llevaron a cabo a 25°C (+/-) 0.1 y una fuerza iónica $I= 0.3 \text{ M } ((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$. En la tabla VII se muestran las condiciones de trabajo para cada uno de los iones estudiados; las reacciones se estudiaron en intervalos de concentración y pH relativamente amplios. Estos intervalos estuvieron sujetos sólo a las restricciones específicas para la clase de ion metálico estudiado. Así por ejemplo, el pH usado para todos los iones metálicos es menor a 5.5 excepto para el caso del Ni, el cual, por sus propiedades puede estudiarse a valores de pH mucho mayores.

Obviamente, los otros iones hubieron de trabajarse en intervalos mucho menores para evitar tanto la posibilidad de oxidación del ion (Fe y Co), como la precipitación de los hidróxidos (Zn, Cu o Mn). Otro factor que gobernó el tamaño del intervalo de pH usado, fue el de la máxima velocidad que el método utilizado permite observar aunado al porcentaje de disociación del indicador. Estos dos factores fueron pues los

TABLA VII. CONDICIONES DE REACCION

METAL	intervalo de [M] (mM)	intervalo de [TPEN] (mM)	intervalo de pH	INDICADOR	[In] (mM)	AMORTIGUADOR [AMORT]	obs max
Mn	0.25 a 1.25	0.020	3.90 a 5.40	Bromocresol-verde.	0.003	no usado	698nm
	0.020	0.50 a 2.50	4.30	"	0.003	no usado	698nm
Fe	0.25 a 1.25	0.020	4.05 a 5.25	Bromocresol-verde	0.003	no usado	698nm
	0.50 a 1.25	0.020	4.20	Obs.directa	-----	acetato 0.01M	416nm
	0.02	0.50 a 2.50	4.30	Bromocresol-verde/directa	0.003	no usado	416/698nm
Co	1.00 a 5.00	0.020	3.95 a 5.20	Bromocresol-verde.	0.003	no usado	698nm
	0.02	0.50 a 2.50	4.30	"	0.003	no usado	698nm
Ni	1.00 a 5.00	0.02	3.65 a 5.20	Bromocresol-verde.	0.003	no usado	698nm
	0.02	0.50 a 2.50	4.30	"	0.003	no usado	698nm
	2.50 a 25.0	0.20	5.70 a 7.20	Clorofenol-r	0.003	0.001M(Mes)	575nm
Cu	0.25 a 1.25	0.02	6.60	Bromotimol-a	0.003	0.001M(Pipes)	620nm
				Bromocresol-verde	0.003	no usado	698nm
Zn	1.25 a 5.00	0.02	4.20 a 5.20	Bromocresol-verde.	0.003	no usado	698nm

que dictaron los límites máximo y mínimo de pH. De la misma manera, el intervalo de concentración con el cual se trabajó cada uno de los iones metálicos, fue gobernado por el límite teórico de detección de velocidad del aparato y por el límite máximo de detección de cambio de la absorbancia del mismo.

II.3.3. Instrumental.

El aparato utilizado fue un "espectrofotómetro-stopped-flow" Durrum de Dionex Inc., acoplado a una computadora North-Star 64 con programas de la compañía Olis Inc. El programa permite obtener los trazos en pantalla y procesar digitalmente los datos obtenidos de cada experimento, logrando acumular varios trazos cada vez, obteniéndose, por medio de una subrutina de aproximación de mínimos cuadrados de ajuste paramétrico no lineal, los valores de las velocidades ajustadas a $[A]_t/[A]_i = \exp(-kt)$ para cada experimento y para el promedio de todos los experimentos acumulados. Los trazos observables se pueden presentar como Abs vs t (véanse las figuras 10 y 11). Los espectros de las disoluciones tanto de los iones metálicos como de los complejos y el indicador se obtuvieron con un espectrofotómetro Beckman mod. DU. Los valores de pH de las disoluciones se determinaron en un potenciómetro digital marca Beckman mod. 4500 de tres cifras decimales. Todos los datos se procesaron en

una computadora HP mod. 9816, con programas del autor.

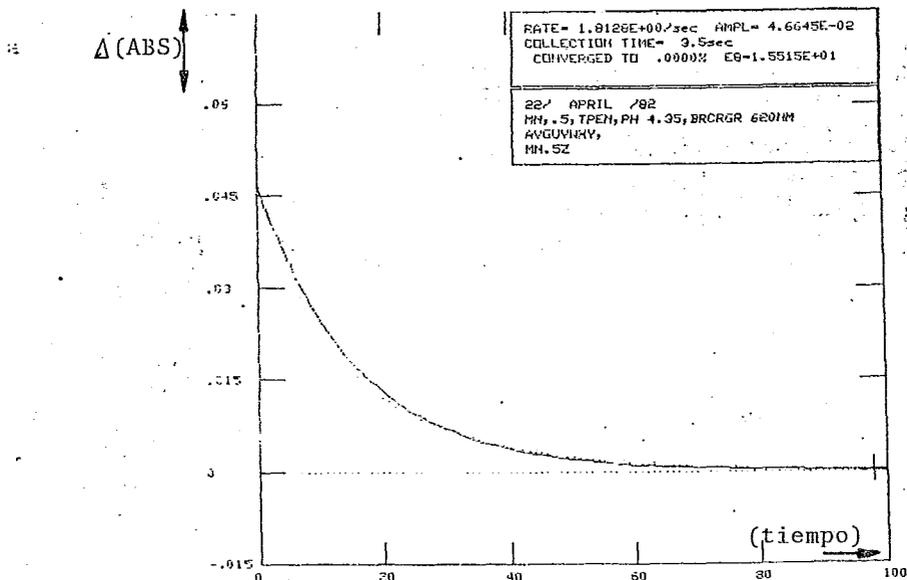


Figura 10. Trazo típico de un experimento. (Indirecto)

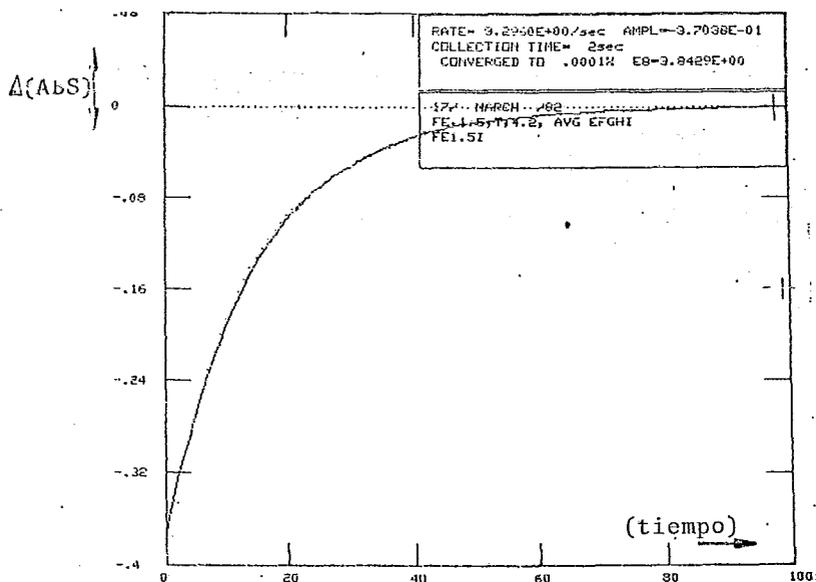


Figura 11. Trazo típico de un experimento. (Directo).

II.3.4. Procedimiento.

El método general empleado para la adquisición de datos se indica a continuación. Se prepararon disoluciones de concentración conocida de cada uno de los iones metálicos y de la hexaamina, las cuales se mezclaron en volúmenes iguales. Ambos reactivos, el catión y la hexaamina, se encontraban en el intervalo de concentraciones presentado en la tabla VII, una vez que se habían mezclado. El valor de pH de cada disolución se ajustaba por medio de la lectura directa en el potenciómetro añadiendo gota a gota la cantidad de HCl(1.0 M) o NaOH(1.0 M) que fuese requerida. La cantidad agregada de estos reactivos resultó ser despreciable ante los volúmenes de disolución usados. En los experimentos que requerían del uso de un indicador, éste se añadía a ambas disoluciones en la misma concentración. En varios casos se hicieron experimentos en los que el indicador se usaba solamente en una de las disoluciones y se encontró que los valores medidos de la velocidad estaban dentro del intervalo de error experimental. Una vez ajustado el pH de cada disolución (amina y catión), se mezclaron volúmenes iguales de éstas y se observó el cambio de pH. El valor de pH considerado para cada experimento fue del promedio de estas dos mediciones. En virtud del hecho de no existir un cambio notorio de pH, los trazos obtenidos mostraron muy poca desviación respecto al comportamiento de primer orden. En el caso del Fe(II)

se llevaron a cabo experimentos de observación directa e indirecta. Ello permitió comparar ambos métodos de medición y de esta manera se encontró que los valores de velocidad obtenidos por medio de los dos métodos resultan consistentes entre sí. Las disoluciones caracterizadas como se indica arriba, se llevaron al espectrofotómetro de flujo detenido y después de dejarlas por unos minutos hasta la estabilización de la temperatura, se mezclaron. Así se recolectaron los trazos de cada reacción y de esta manera se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad. La longitud de onda para las observaciones se escogió de manera tal que generara el mayor cambio en la absorbancia posible, con objeto de tener el menor error posible en la medición de las velocidades. Adicionalmente se efectuaron varios experimentos en los cuales se cambió la longitud de onda de observación unos 20nm arriba y abajo de la óptima, sin observar cambios perceptibles de los valores de velocidad.

II.4. Resultados.

II.4.1. Constantes observadas.

Los valores obtenidos de las constantes de velocidad observadas a $T = 25\text{ C}(+/-)0.1$ y $I = 0.3\text{ M}((\text{CH}_3)_4\text{NCl})$, se muestran más adelante para cada uno de los iones estudiados, agrupados por el valor de pH al que se determinaron, indicando las concentraciones del ion metálico o de la hexaamina, dependiendo de cuál se encontrase en exceso.

II.4.2. Manganeso.

Se hicieron determinaciones por medio de la observación indirecta con indicador. En la tabla VIII se presentan los valores de las constantes observadas para cada uno de los valores de pH empleados.

Tabla VIII. Reacción de Mn+TPEN (valores de k(obs)).

pH=5.40	-[Mn] (mM) -	k (obs)
	.25	7.90
	.50	13.20
	.75	18.00
	k(2do) = 25228.57 +/- 1.243	
	Corr = .9959	
pH=5.10	-[Mn] (mM) -	k (obs)
	.50	10.60
	1.00	19.40
	1.50	32.10
	k(2do) = 20814.29 +/- .936	
	Corr = .99456	
pH=4.65	-[Mn] (mM) -	k (obs)
	.25	3.48
	.50	6.19
	.75	9.82
	1.25	16.36
	k(2do) = 13037.95 +/- .041	
	Corr = .99913	
pH=4.45	-[Mn] (mM) -	k (obs)
	.50	5.26
	1.00	10.03
	1.25	12.01
	k(2do) = 9839.11 +/- .079	
	Corr = .99903	

TABLA VIII. Continuación.		
pH=4.35	-[Mn] (mM)-	k(obs)
	.25	1.85
	.75	5.97
	1.25	9.70
	k(2do)= 7861.11	+/- .009
	Corr= .99997	
pH=4.30	-[TPEN] (mM)-	-k(obs)-
	.50	3.76
	1.00	7.24
	2.50	17.35
	k(2do)= 6999.33	+/- .049
	Corr= .99998	
pH=3.90	-[Mn] (mM)-	-k(obs)-
	.25	1.27
	.50	2.58
	.75	3.94
	k(2do)= 5214.29	+/- .001
	Corr= .99994	

Cada una de las constantes presentadas es el promedio de los valores obtenidos de entre 5 y 15 determinaciones. El intervalo de pH estudiado fue de 3.9 a 5.4 y para cada valor de pH se determinó el valor de la constante de segundo orden $k(2do)$ por medio de una regresión de los valores obtenidos para las constantes obser-

vadas vs las concentraciones correspondientes. Los valores de las constantes obtenidas se muestran en la tabla VIII, para cada uno de los valores de pH empleados. En la figura 12 se presenta una gráfica de los valores de $k(\text{obs})$ respecto a los valores

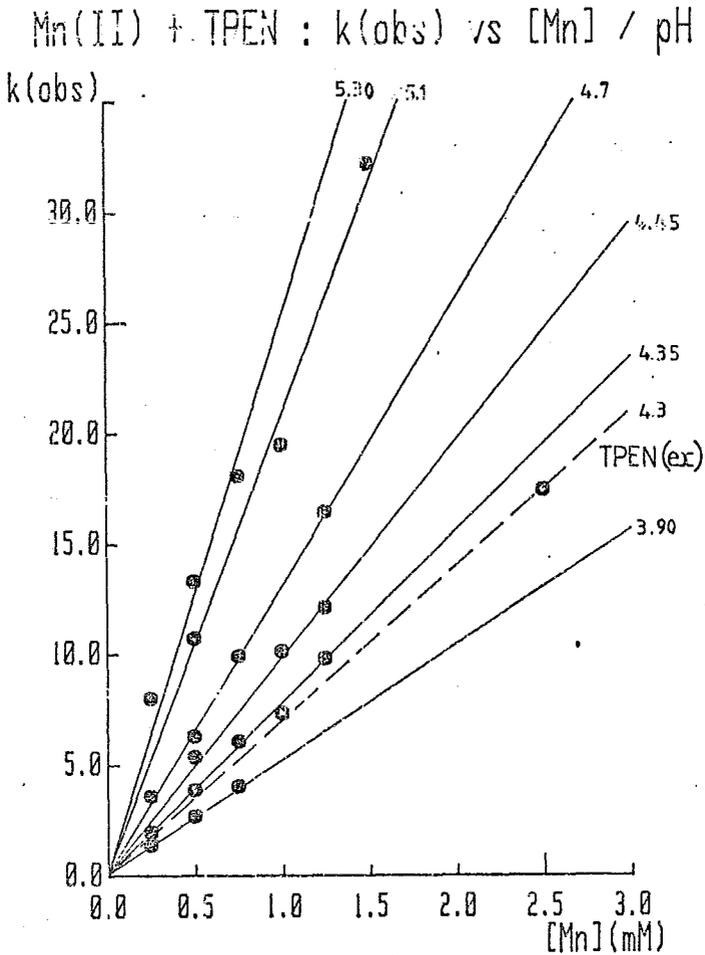


Figura 12. Gráfica de $k(\text{obs})$ vs $[\text{Mn}]$, para cada pH.

de la concentración de Mn. En ella se muestran los puntos correspondientes a cada pareja $k(\text{obs})$ vs $[\text{Mn}]$ y la recta que representa la constante de segundo orden. En la tabla IX se muestran los valores de $k(2\text{do})$ vs pH.

TABLA IX. Reacción de Mn(II) + TPEN. Valores de $k(2\text{do})$.

pKa=4.78	-- pH --	- $k(2\text{do})$ -
	5.30	25300.00
	5.10	20700.00
	4.70	13050.00
	4.45	8850.00
	4.35	7800.00
	4.30	6900.00
	3.90	5200.00

II.4.3. Hierro.

En este caso se hicieron experimentos con los dos métodos de observación, ya que el complejo de Fe y TPEN presenta una banda de absorción en 416 nm cuyo coeficiente de extinción es de 10600, permitiendo usar concentraciones muy pequeñas de reactivo y así detectar el cambio de absorbancia debido a la reacción. Estos experimentos se efectuaron con el objeto de demostrar la suposición de que las velocidades de reacción observadas con el método indirecto con la variación del pH,

son iguales a las velocidades observadas sin esta variación. Para ello se usaron disoluciones con pH amortiguado con ácido acético/acetato de sodio (0.025 M). Cuando se llevó a cabo la reacción se observó que el cambio de pH era menor a 0.01 unidades de pH. Estas reacciones se llevaron a cabo en el aparato observando la absorbancia en 418 nm. Los valores obtenidos resultan consistentes con los obtenidos por medio del método de detección indirecta. En algunos de los casos se hicieron experimentos en los cuales se efectuaron ambos tipos de determinaciones en la misma disolución, ya que las bandas del complejo y del indicador no se superponen, permitiendo esta doble observación. Los valores de velocidad obtenidos así son iguales si se considera el error experimental. El intervalo de pH estudiado es de 4.05 a 5.25. En la tabla X se presentan los valores de las constantes de velocidad observadas y la concentración de Fe o TPEN a la que fueron obtenidas.

TABLA X. Reacción de Fe + TPEN (valores de k(obs)).		
pH=5.25	-[Fe](mM)-	-k(obs)-
	.25	3.73
	.50	7.51
	.75	10.33
	k(2do)= 14211.43	+/- .101
	Corr= .99649	

TABLA X. Continuación.

pH=4.70	--[Fe] (mM)--	-k(obs)-
	.25	2.20
	.50	4.20
	1.00	8.60
	k(2do) = 8571.43	+/- .004
	Corr = .99973	
pH=4.55	--[Fe] (mM)--	-k(obs)-
	.25	1.87
	.75	5.30
	1.25	9.15
	k(2do) = 7261.71	+/- .011
	Corr = .99939	
pH=4.50	--[Fe] (mM)--	-k(obs)-
	.25	1.75
	.75	4.72
	1.25	8.20
	k(2do) = 6504.00	+/- .015
	Corr = .99876	
pH=4.30	--[TPEN] (mM)--	-k(obs)-
	.50	2.50
	1.00	5.30
	2.50	13.50
	k(2do) = 5373.33	+/- .015
	Corr = .99999	

TABLA X. Continuación.		
pH=4.20	-[Fe] (mM)-	-k(obs)-
	.50	2.42
	.75	3.27
	1.00	3.99
	1.25	5.36
	k(2do)= 4252.89	+/- .041
	Corr= .98940	
pH=4.05	-[Fe] (mM)-	-k(obs)-
	.25	.95
	.75	2.82
	1.25	4.66
	k(2do)= 3738.29	+/- 0.000
	Corr= .99999	

Para cada valor de pH se muestra la constante de velocidad de segundo orden $k(2do)$, correspondiente a la regresión lineal de los datos. En la figura 13 se presenta la gráfica obtenida para los valores de $k(obs)$ vs $[Fe]$ para cada uno de los valores de pH, la recta mostrada representa la constante de segundo orden. Una de éstas corresponde a un experimento en el cual se usó exceso de ligante en vez de exceso de ion metálico. En la tabla XI se muestran los valores de $k(2do)$ vs pH obtenidos.

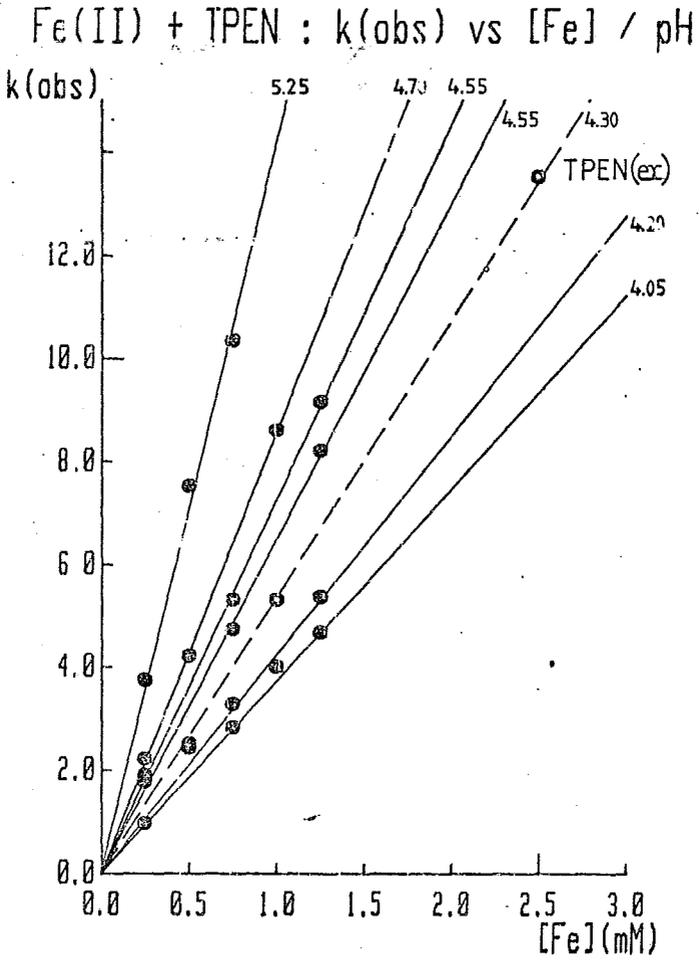


Figura 13. Gráfica de $k(\text{obs})$ vs $[\text{Fe}]$, para cada pH.

TABLA XI. Reacción de Fe(II) + TPEN (Valores de $k(2do)$).

Fe(II) + TPEN / pH vs $k(2do)$		
pKa=4.78	pH	$k(2do)$
	5.25	14200.00
	4.70	8600.00
	4.55	7300.00
	4.50	6500.00
	4.30	5400.00
	4.20	4250.00
	4.05	3700.00

II.4.4. Cobalto.

Como en el caso del manganeso, las determinaciones fueron indirectas, haciendo uso de indicador y como en el caso anterior se determinaron las velocidades de la reacción para varias concentraciones de cobalto en cinco valores de pH. Los valores obtenidos de las constantes se presentan en la tabla XII. Todos los valores reportados son el promedio de al menos cinco determinaciones. En la misma tabla se muestran los valores de las constantes de segundo orden, obtenidas como en los casos anteriores por medio de la regresión lineal de los datos obtenidos para cada pH. La gráfica de las constantes observadas vs las concentraciones de Co para cada uno de los valores de pH empleados se muestra en la figura 14, en donde los valores observados de la $k(obs)$ para cada concentración se representan por los círcu-

Co(II) + TPEN : k(obs) vs [Co] / pH

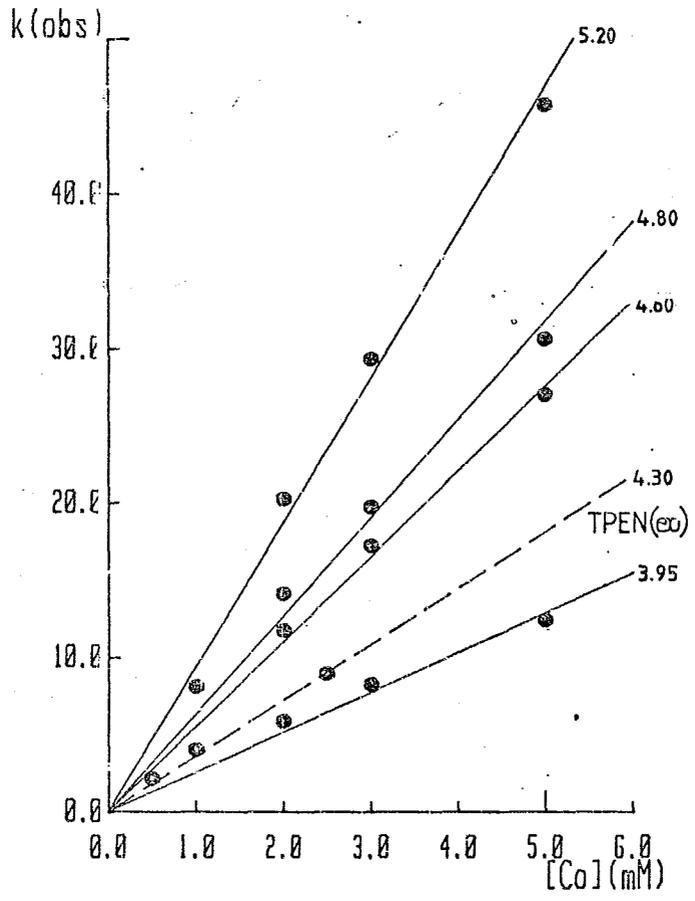


Figura 14. Gráfica de k(obs) vs [Co], para cada pH.

los, y las rectas presentadas se han obtenido por medio de la regresión de aquéllos.

TABLA XII. Reacción de Co + TPEN (valores de k(obs)).		
pH=5.20	-[Co] (mM) -	-k(obs)-
	2.00	20.20
	3.00	29.30
	5.00	45.70
	k(2do) = 9389.47	+/- 1.619
	Corr = .99965	.
pH=4.80	-[Co] (mM) -	-k(obs)-
	1.00	8.03
	2.00	14.10
	3.00	19.70
	5.00	30.60
	k(2do) = 6367.44	+/- 1.629
	Corr = .99971	
pH=4.60	-[Co] (mM) -	-k(obs)-
	2.00	11.70
	3.00	17.20
	5.00	27.00
	k(2do) = 5526.32	+/- .401
	Corr = .99957	
pH=4.30	-[TPEN] (mM) -	k(obs)-
	.50	2.08
	1.00	3.95
	2.50	8.90
	k(2do) = 3632.00	+/- .068
	Corr = .99966	

TABLA XII. Continuación.

pH=3.95	-[Co] (mM) -	-k(obs)-
	2.00	5.80
	3.00	8.20
	5.00	12.40
	$k(2do) = 2584.21$	$+/- .290$
	Corr = .999428	

Como en los casos anteriores, una de las constantes de segundo orden se ha determinado en condiciones en las cuales la concentración del ligante estaba en exceso. Como en los otros casos, tampoco se observaron cambios en el patrón de reactividad. El valor obtenido para la constante de segundo orden en este experimento es consistente con los obtenidos en otras condiciones experimentales. Los valores obtenidos de $k(2do)$ vs pH se muestran en la tabla XIII.

TABLA XIII. Reacción de Co + TPEN (valores de $k(2do)$).

Co + TPEN / pH vs $k(2do)$		
pKa=4.78	-- pH --	-- $k(2do)$ --
	5.20	9380.00
	4.80	6360.00
	4.60	5520.00
	4.30	3630.00
	3.95	2580.00

II.4.5. Níquel.

Éste fue el único de los iones estudiados cuyo comportamiento cinético fue observado en dos intervalos de pH. Ello se logró gracias a dos factores primordiales; primero, este ion no presenta problemas de oxidación o precipitación a valores de pH superiores a 5; segundo, éste es el ion que reacciona más lentamente, dando lugar a la posibilidad de medir la velocidad de formación no sólo de las especies mono y diprotonadas del ligante, sino también la del ligante sin protonar. Esto no es posible con los otros cinco iones estudiados, ya que la velocidad de formación del complejo cae fuera de los límites de detección del aparato. De esta manera, en el caso de este ion se hicieron experimentos en el intervalo de pH que va de 3.65 a 5.20 con cinco diferentes valores de pH. En la tabla XIV se muestran los valores observados de la constante de velocidad para cada concentración en los valores de pH empleados.

TABLA XIV. Reacción de Ni+TPEN (valores de k(obs)).		
pH=5.20	-[Ni] (mM) -	-k (obs) -
	2.00	.90
	3.00	1.30
	5.00	2.30
	k(2do) = 452.63	+/- .002
	Corr = .97863	

TABLA XIV. Continuación.		
pH=4.90	-[Ni] (mM) -	-k(obs)-
	2.00	.58
	3.00	1.09
	5.00	1.70
	k(2do) = 340.26	+/- .005
	Corr = .99041	
pH=4.50	-[Ni] (mM) -	-k(obs)-
	2.00	.43
	3.00	.69
	5.00	1.20
	k(2do) = 235.00	+/- .001
	Corr = .99799	
pH=4.30	-[TPEN] (mM) -	-k(obs)-
	.50	.10
	1.00	.19
	2.50	.49
	k(2do) = 195.40	+/- 0.000
	Corr = .99788	
pH=3.65	-[Ni] (mM) -	-k(obs)-
	2.00	.23
	3.00	.38
	5.00	.64
	k(2do) = 126.32	+/- 0.000
	Corr = .99934	

En la figura 15 se muestran las parejas $k(\text{obs})$, $[\text{Ni}]$; como círculos. Las rectas en esta gráfica se obtienen usando el

el valor calculado de la constante por medio de la regresión lineal de los puntos obtenidos para cada pH. Como en los casos anteriores, uno de los valores de la constante de segundo orden se obtuvo haciendo uso de las condiciones invertidas.

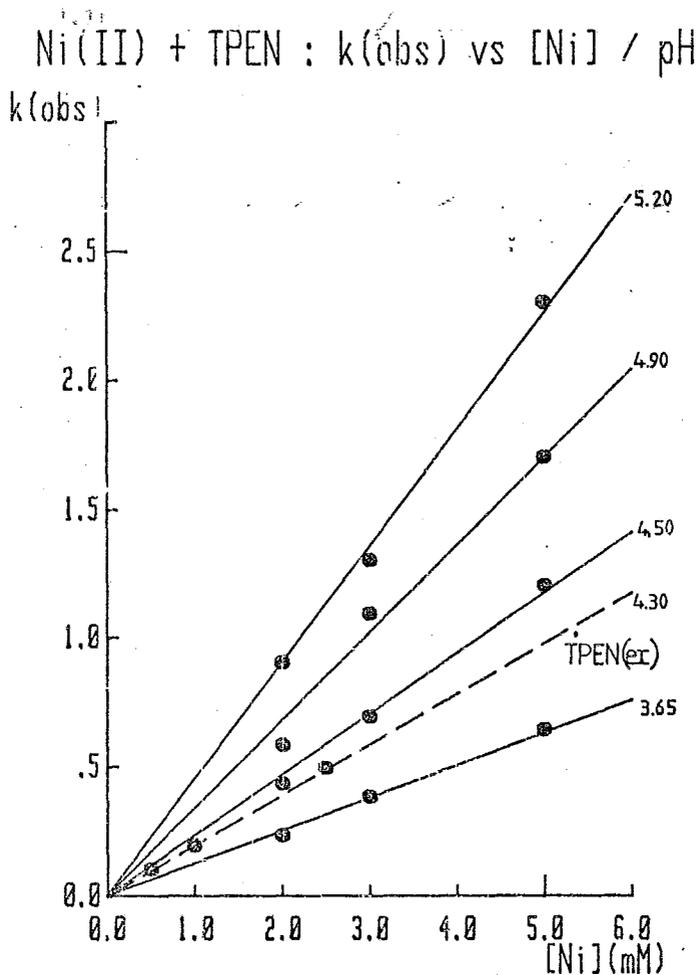


Figura 15. Gráfica de $k(\text{obs})$ vs [Ni].

esta constante es la correspondiente al pH de 4.3 y como en los casos anteriores, el valor obtenido de la constante resulta consistente con los valores de las otras constantes. Los valores de estas constantes vs pH en este intervalo se presentan en la tabla XV.

TABLA XV. Reacción de Ni(II) + TPEN (valores de k(2do)).

Ni(II) + TPEN / pH vs k(2do)

pKa=4.78	pH	k(2do)
	5.20	453.00
	4.90	340.00
	4.50	235.00
	4.30	195.00
	3.65	126.00

Para el segundo intervalo de pH, los extremos son 5.7 y 7.2; en este caso se hicieron experimentos en cuatro valores de pH diferentes. En la tabla XVI se presentan los valores de las constantes de velocidad observadas para cada concentración de níquel en cada uno de los valores de pH trabajados. Una gráfica de estos puntos y de las rectas obtenidas por medio de las regresiones respectivas, se presenta en la figura 16. Una tabla de los valores de la constante de velocidad de segundo orden contra el valor de pH correspondiente se puede ver en la tabla XVII.

TABLA XVI. Reacción de Ni+TPEN (valores de k(obs)).

pH=5.70	[Ni] (mM)	-k (obs)-
	2.50	1.49
	5.00	3.47
	10.00	6.35
	15.00	9.12
k(2do) = 621.40 +/- .049		
Corr = .99788		
pH=6.20	[Ni] (mM)	-k (obs)-
	2.50	1.90
	5.00	3.70
	10.00	7.50
	15.00	11.80
	20.00	19.00
k(2do) = 764.59 +/- .032		
Corr = .99958		
pH=6.75	[Ni] (mM)	-k (obs)-
	5.00	5.10
	10.00	10.00
	15.00	16.00
	25.00	26.00
k(2do) = 1041.54 +/- .082		
Corr = .99940		
pH=7.20	[Ni] (mM)	-k (obs)-
	2.50	3.30
	5.00	6.60
	10.00	13.70
	15.00	22.80
	25.00	34.10
k(2do) = 1398.98 +/- .868		
Corr = .99455		

Ni(II) + TPEN : k(obs) vs [Ni] / pH

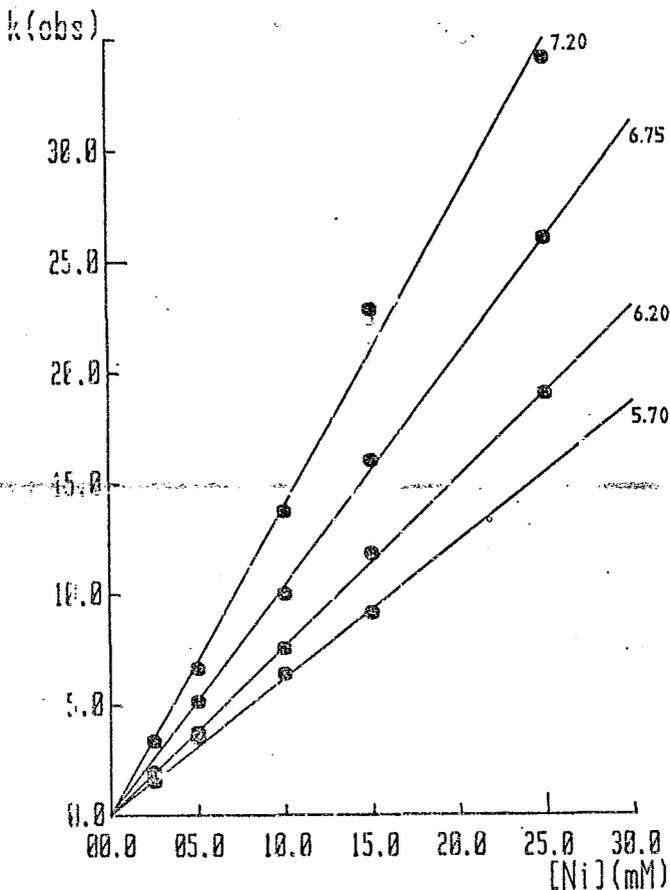


Figura 16. Gráfica de k(obs) vs [Ni]

TABLA XVII. Reacción de Ni(II) + TPEN (valores de k(2do)).

Ni(II) + TPEN / pH vs k(2do)

pKa=7.07	-- pH --	- k(2do) -
	5.70	621.40
	6.20	764.50
	6.75	1041.50
	7.20	1398.90

II.4.6. Cobre.

La velocidad de formación del complejo de cobre con las diferentes especies del ligante resultó demasiado rápida para poderse medir. Aun para las condiciones de menor pH (id est 3.6) que pudieron usarse, el trazo obtenido no permitió obtener un valor confiable de la constante de velocidad (véase la figura 17).

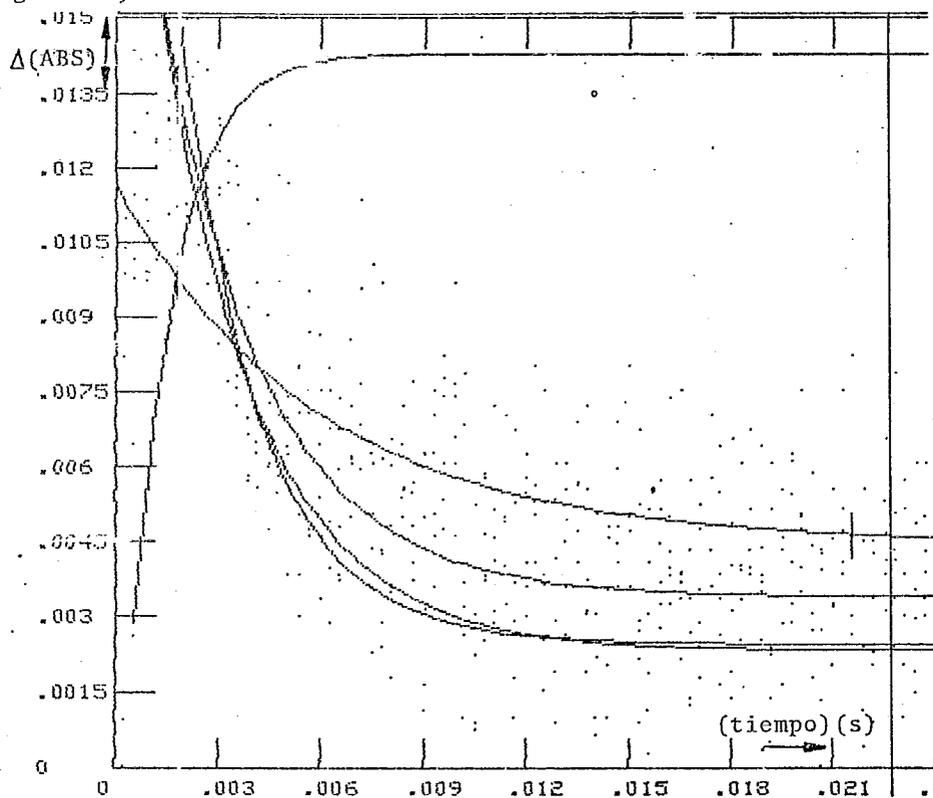


Figura 17. Trazo de la reacción de Cu + TPEN, pH= 3.6.

Sin embargo, debido a que coincidentemente la λ de absorción del indicador y la del complejo son prácticamente iguales, se observó un cambio de absorbancia, que resultó ser muy lento respecto al esperado para la reacción normal de cobre. Un estudio completo de este fenómeno se presentará en un capítulo posterior.

II.4.7. Cinc.

Aun cuando la velocidad de formación de este complejo resultó también muy grande, fue posible analizar un intervalo de pH que iba de 4.2 a 5.15. Como en los casos anteriores se llevaron a cabo experimentos con valores diferentes de pH. Las constantes de velocidad de segundo orden se obtuvieron por medio de la regresión lineal de los puntos correspondientes a las parejas de $k(\text{obs})$, $[\text{Zn}]$ para cada uno de los valores de pH empleados. Dada la gran velocidad de esta reacción, los valores de las constantes observadas para este ion son las que presentan mayor dispersión. En la tabla XVIII se presentan los valores de las constantes y sus respectivas concentraciones para cada uno de los valores de pH trabajados. En la figura 18 se muestra la gráfica de los valores de las constantes y las rectas correspondientes a la constante de segundo orden. En la tabla XIX se presentan los valores de las constantes de segundo orden calculadas y los valores de pH a los que corresponden.

TABLA XVIII. Reacción de Zn + TPEN (valores de k(obs)).

pH=5.25	-[Zn] (mM)-	-k(obs)-
	1.25	100.00
	2.50	220.00
	5.00	460.00
	k(2do) = 90566.67 +/- 89.89	
	Corr = 1.00000	
pH=4.95	-[Zn] (mM)-	-k(obs)-
	1.25	87.00
	2.50	160.00
	5.00	370.00
	k(2do) = 71885.71 +/- 169.52	
	Corr = .99661	
pH=4.50	-[Zn] (mM)-	-k(obs)-
	1.25	54.00
	2.50	114.00
	5.00	260.00
	k(2do) = 50361.90 +/- 96.32	
	Corr = .99892	
pH=4.20	-[Zn] (mM)-	-k(obs)-
	1.25	35.00
	2.50	61.00
	5.00	140.00
	k(2do) = 27314.29 +/- 21.86	
	Corr = .99564	

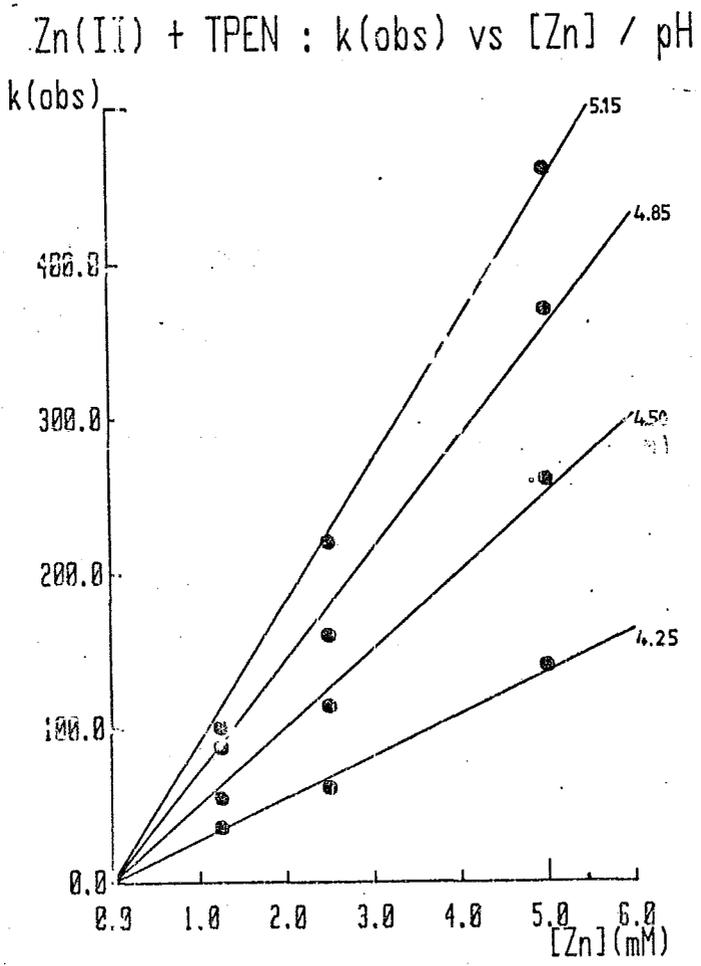


Figura 18. Gráfica de k(obs) vs [Zn], para cada pH.

TABLA XIX. Reacción de Zn(II) + TPEN (valores de k(2do)),
Zn(II) + TPEN / pH vs k(2do)

pH	k(2do)
5.15	90666.00
4.85	71888.00
4.50	50360.00
4.25	27314.00

II.5. Tratamiento de los datos.

II.5.1. El sistema considerado.

A partir de los resultados obtenidos en el trabajo realizado hasta este punto, se pueden hacer las siguientes consideraciones: cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones de pH constante, el comportamiento observado es el de una reacción de primer orden respecto al ion metálico y de primer orden respecto al ligante. Es decir que en el intervalo de concentraciones usado, la ley de velocidad de la reacción puede escribirse como:

$$\frac{d[M(TPEN)^{2+}]}{dt} = k_f [M^{2+}] [TPEN]$$

donde M= Mn, Fe, Co, Ni y Zn.

Esto es, la reacción presenta el comportamiento de una reacción de segundo orden. Ahora bien, dadas las características del ligante, se ha hecho un estudio de la reacción variando el pH, observándose un cambio (previsible) en la velocidad. Resulta pues conveniente hacer un examen concienzudo del comportamiento de la velocidad respecto de la concentración de protones en

disolución, y con este fin se muestra en la figura 19 el comportamiento de la constante de velocidad de segundo orden respecto a la concentración de protones, para el caso del Mn(II). Puede verse que la velocidad de reacción decrece respecto a la concentración de protones; ello sugiere que existe al menos una especie que resulta reactiva y cuya concentración disminuye al disminuir la concentración de protones. La forma de la curva sugiere también que la dependencia de la constante de velocidad respecto al inverso de la concentración de los protones, puede resultar lineal.

Una gráfica de $k(2do)$ respecto a $1/[H^+]$ se presenta en la figura 20. Como puede verse, la gráfica muestra una curva cuya pendiente decrece (convexa respecto al eje de velocidades) y aparentemente no pasa por el origen. Lo anterior usualmente indica que uno de los reactivos está involucrado en un equilibrio ácido base en el intervalo de pH estudiado. Además, el hecho de que la curva no pase por el origen, indica que ambas formas implicadas en el equilibrio de protonación son reactivas.

Una gráfica del perfil de la constante de velocidad respecto al pH se muestra en la figura 21. En esta gráfica puede observarse que los puntos mostrados siguen un perfil similar al de una curva de titulación, es decir, una curva sigmoidea.

Lo anterior confirma la suposición de que uno de los reactivos (evidentemente el ligante), tiene un equilibrio de protonación en el intervalo de pH empleado (el pK_a del TPEN en este in-

tervalo es de 4.78) y que ambas formas involucradas en el equilibrio (mono y diprotonada) resultan reactivas [30, 31, 27b].

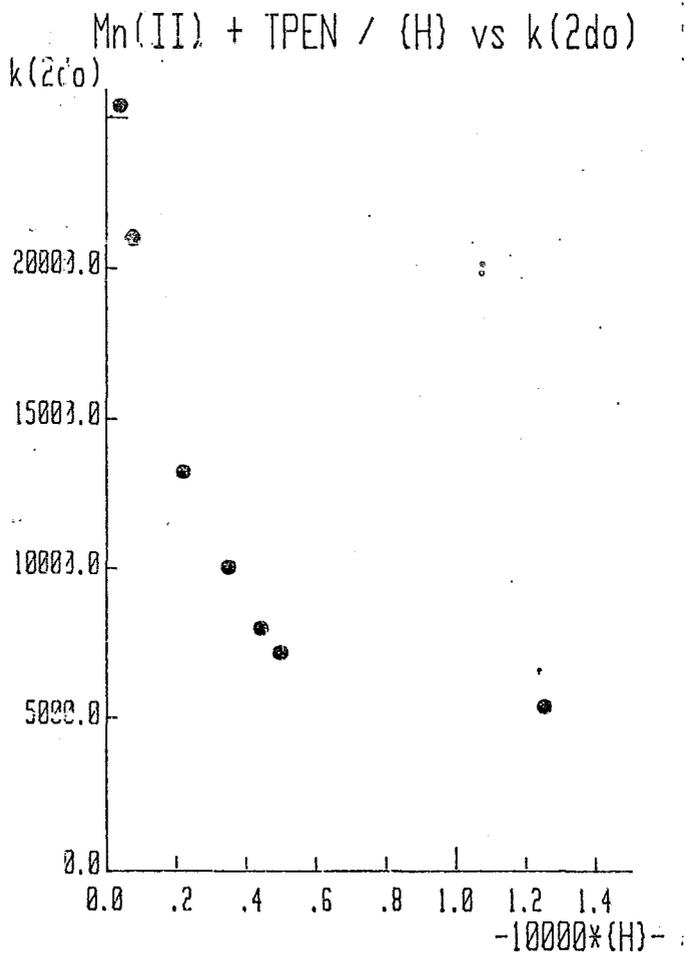


Figura 10. Gráfica de la $k(2do)$ vs $[H^+]$ para el Mn.

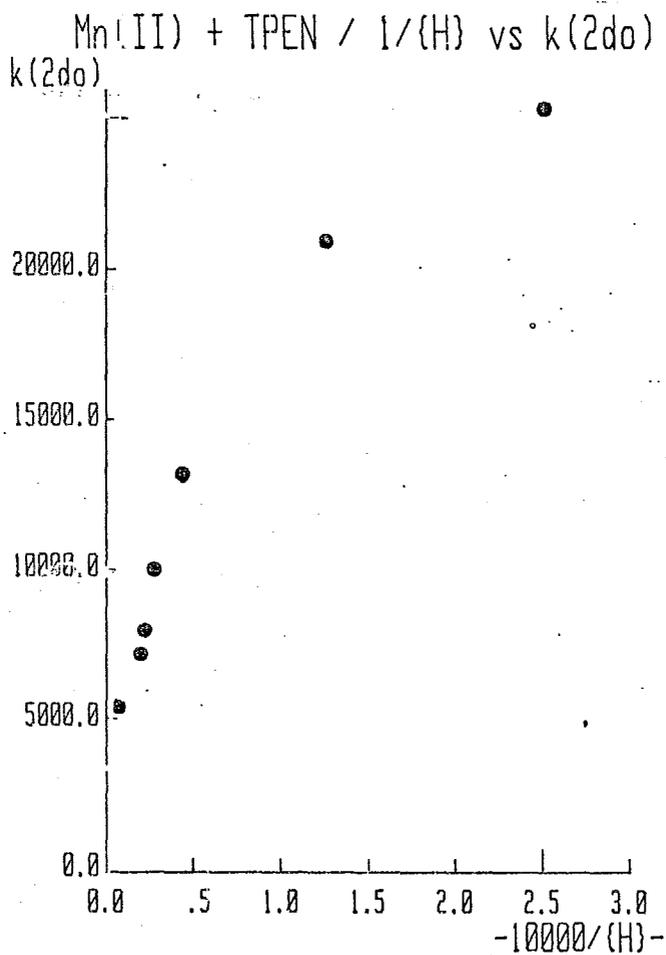


Figura 2). Gráfica de $k(\text{obs})$ vs $1/[H^+]$, para Mn.

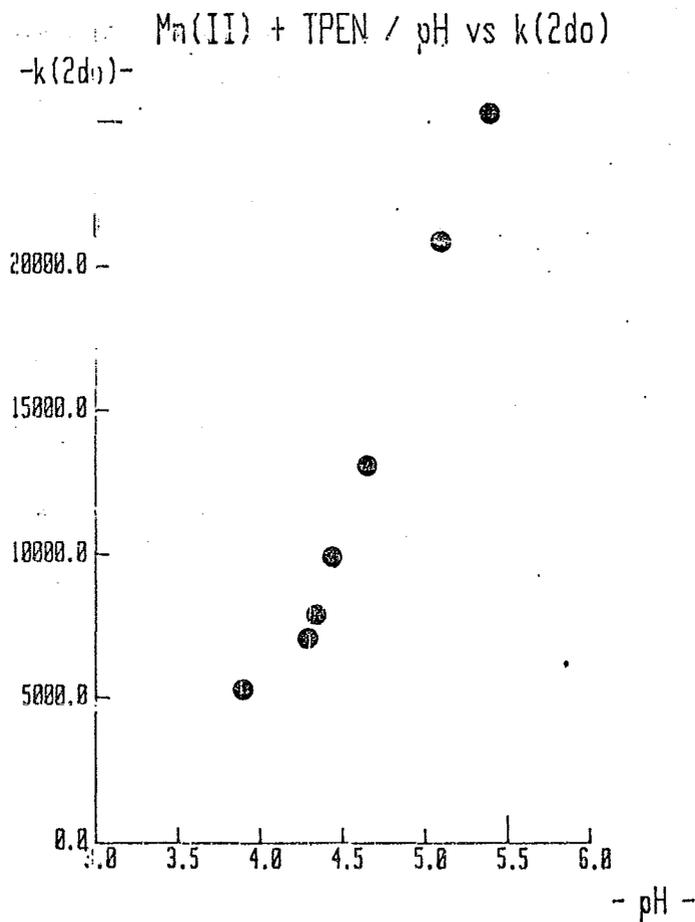
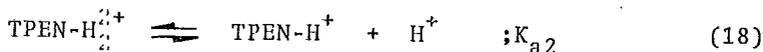


Figura 21. Gráfica de k(obs) vs pH, para Mn.

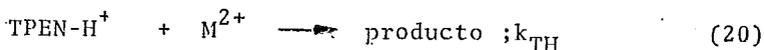
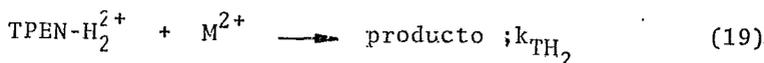
II.5.2. El modelo usado.

Considerando el sistema propuesto en el párrafo anterior, el esquema asociado y la ley de velocidad de este último, se pueden derivar como se propone a continuación:

Sea, la reacción del ácido y su base conjugada la siguiente:



las cuales reaccionan con el ion metálico como se indica:



En las condiciones empleadas, invariablemente se ha observado la concentración de TPEN-H^+ y TPEN-H_2^{2+} , de manera que la expresión de velocidad puede formularse en términos de ($[\text{TPEN-H}^+] + [\text{TPEN-H}_2^{2+}]$) y si el término anterior se abrevia como ($[\text{TH}] + [\text{TH}_2]$), entonces:

$$\frac{d([\text{TH}] + [\text{TH}_2])}{dt} = \frac{d([\text{M}(\text{TPEN})])}{dt} = k(\text{obs}) ([\text{TH}] + [\text{TH}_2]) ([\text{M}^{2+}]) \quad (21)$$

Si en lo sucesivo $\text{M}(\text{TPEN}) = \text{MT}$ y $\text{M}^{2+} = \text{M}$; y se considera que la velocidad observada es la suma de las contribuciones de TPEN-H^+ y TPEN-H_2^{2+} , entonces se tiene:

$$\frac{d([\text{TH}] + [\text{TH}_2])}{dt} = k_{\text{TH}_2}([\text{TH}_2][\text{M}]) + k_{\text{TH}}([\text{TH}][\text{M}]) \quad (22)$$

Al combinar las expresiones (21) y (22), se tiene:

$$k(\text{obs}) = ([\text{TH}_2] + [\text{TH}])([\text{M}]) = k_{\text{TH}_2}([\text{TH}_2][\text{M}]) + k_{\text{TH}}([\text{TH}][\text{M}]) \quad (23)$$

Cuando se rearregla la ecuación, al considerar el exceso de M,

$$k(2do) = \frac{k_{\text{TH}_2}[\text{TH}_2]}{([\text{TH}_2] + [\text{TH}])} + \frac{k_{\text{TH}}[\text{TH}]}{([\text{TH}_2] + [\text{TH}])} \quad (24)$$

Si la ecuación (24) se multiplica y divide por $[\text{H}]/[\text{TH}_2]$, resulta:

$$k(2do) = \frac{k_{\text{TH}_2} [\text{H}]}{[\text{H}] + \frac{[\text{TH}][\text{H}]}{[\text{TH}_2]}} + \frac{k_{\text{TH}} + \frac{[\text{TH}][\text{H}]}{[\text{TH}_2]}}{[\text{H}] + \frac{[\text{TH}][\text{H}]}{[\text{TH}_2]}} \quad (25)$$

Dado que el término:

$$\frac{[\text{TH}][\text{H}]}{[\text{TH}_2]} = K_{a2} \quad (26)$$

Entonces:

$$k(2do) = \frac{k_{\text{TH}_2}[\text{H}]}{[\text{H}] + K_{a2}} + \frac{k_{\text{TH}}K_{a2}}{[\text{H}] + K_{a2}} \quad (27)$$

O lo que es lo mismo:

$$k(2do) = \frac{k_{\text{TH}_2}[\text{H}] + k_{\text{TH}}K_{a2}}{[\text{H}] + K_{a2}} \quad (28)$$

Evidentemente, la ecuación (28) puede transformarse a una forma lineal, cuya expresión es:

$$k(2do) = \frac{k_{TH2} - k_{TH}}{1 + K_{a2}/[H]} + k_{TH} \quad (29)$$

II.5.3. Procesamiento de datos.

Con las ecuaciones propuestas en el párrafo anterior, se pueden procesar los datos acumulados. Para ello se utiliza la ecuación (30) y se transforman los datos de manera que se tengan parejas de $k(2do)$ vs $1/[1+(K_{a2}/[H])]$ las cuales pueden tratarse por medio de una regresión lineal, ya que representan una línea recta. En las tablas XX a XXV se presentan los valores de las constantes de segundo orden con sus parejas correspondientes ya transformadas. Cada tabla corresponde a uno de los iones estudiados y presenta además de los valores transformados de pH y la constante de segundo orden, los valores calculados de los coeficientes de la recta que representa la ecuación (29). En las figuras 22 a 27, en donde los círculos representan cada una de las parejas $k(2do)$, $1/[1+(K_{a2}/[H])]$ y las líneas continuas se obtienen usando los coeficientes determinados por medio de la regresión lineal de dichos puntos.

TABLA XX. Reacción entre Mn(II) + TPEN / pH vs k(2do).

pKa=4.78	$1/[1+(K_a/[H^+])]$	- k(2do) -
	.19347	25228.00
	.32370	20814.00
	.57428	13037.00
	.68132	9839.00
	.72911	7801.00
	.75124	6999.00
	.88353	5214.00
$[k(TPENH) - k(TPENH_2)] =$		-30396.3 +/- 1845.178
$[k(TPENH)] =$		30367.3 +/- 741.444
Corr= -.99504		

TABLA XXI. Reacción entre Fe(II) + TPEN / pH vs k(2do)

pKa=4.78	$1/[1+(K_a/[H^+])]$	- k(2do) -
	.25309	14211.00
	.54592	8571.00
	.62939	7261.00
	.65582	6504.00
	.75124	5373.00
	.79175	4252.00
	.84302	3738.00
$[k(TPENH) - k(TPENH_2)] =$		-17864.3 +/- 287.946
$[k(TPENH)] =$		18538.2 +/- 127.117
Corr= -.99775		

TABLA XXII. Reacción entre Co(II) + TPEN / pH vs k(2do)

pKa=4.78	$1/[1+(K_a/[H^+])]$	- k(2do) -
	.27546	9389.00
	.48849	6367.00
	.60216	5526.00
	.75124	3632.00
	.87115	2584.00
$[k(TPENH) - k(TPENH_2)] =$		-11357.2 +/- 387.906
$[k(TPENH)] =$		12287.8 +/- 155.190
Corr= -.99552		

TABLA XXIII. Reacción entre Ni(II) + TPEN / pH vs k(2do)

pKa=4.78	$1/[1+(K_a/[H^+])]]$	- k(2do) -
	.27546	453.00
	.43136	340.00
	.65582	235.00
	.75124	195.00
	.93099	126.00
<hr/>		
	[k(TPENH)-k(TPENH2)] =	-491.4 +/- 1.284
	[k(TPENH)] =	349.1 +/- .545
	Corr =	-.99212

TABLA XXIV. Reacción entre Zn(II) + TPEN / pH vs k(2do).

pKa=4.78	$1/[1+(K_a/[H^+])]]$	- k(2do) -
	.25309	90666.00
	.45979	71888.00
	.65582	50360.00
	.79175	27314.00
<hr/>		
	[k(TPENH)-k(TPENH2)] =	-115360.0 +/-120715.18
	[k(TPENH)] =	122364.3 +/- 40211.08
	Corr =	-.95105

TABLA XXV. Reacción entre Ni(II) + TPEN / pH vs k(2do).

pKa=7.07	$1/[1+(K_a/[H^+])]]$	-k(2do)-
	.95909	621.40
	.88114	764.50
	.67630	1041.50
	.42572	1398.90
<hr/>		
	[k(TPENH)-k(TPEN)] =	-1435.3 1453.8
	[k(TPEN)] =	2012.3 848.6
	Corr =	-.99930

Otra manera de tratar los datos que resulta más precisa, es hacer la regresión de la función, sin transformar, por medio de algún método iterativo de mínimos cuadrados no lineal [54]. Esto se efectúa de manera muy simple si se cuenta con una subrutina adecuada. Este método tiene la ventaja de que el ajuste se efectúa sobre la propia función (y no sobre su transformación) de tal manera que los errores influyen de igual manera en toda la función, cosa que no ocurre cuando se transforma la función.

Tomando en consideración lo anterior, se han llevado a cabo ambas clases de ajustes (el lineal y el paramétrico) observándose un magnífico acuerdo entre los resultados obtenidos por medio de ambos procedimientos.

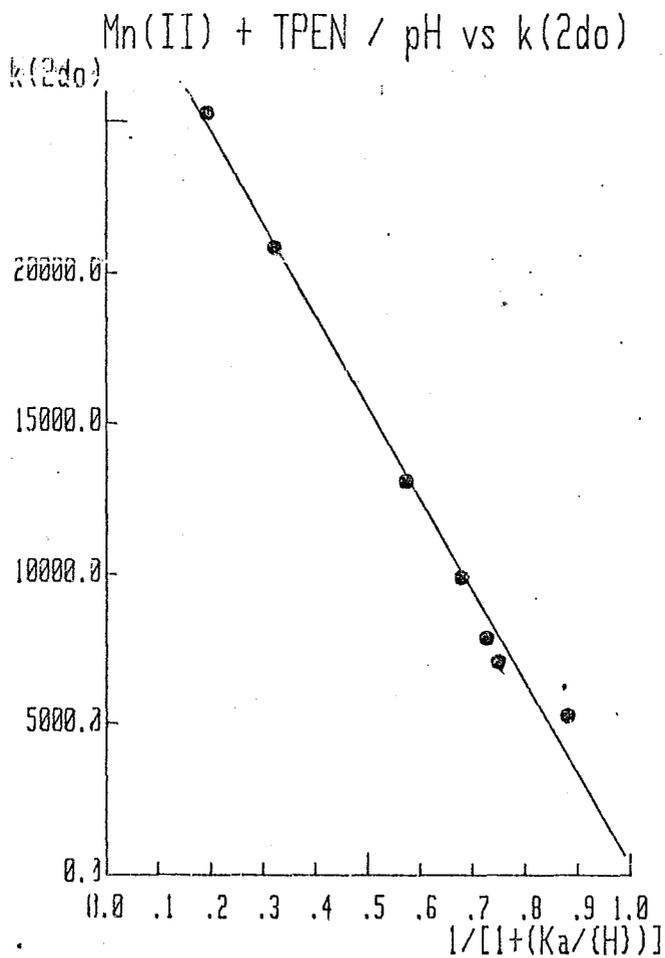


Figura 22. Regresión lineal de la función transformada Mn(II).

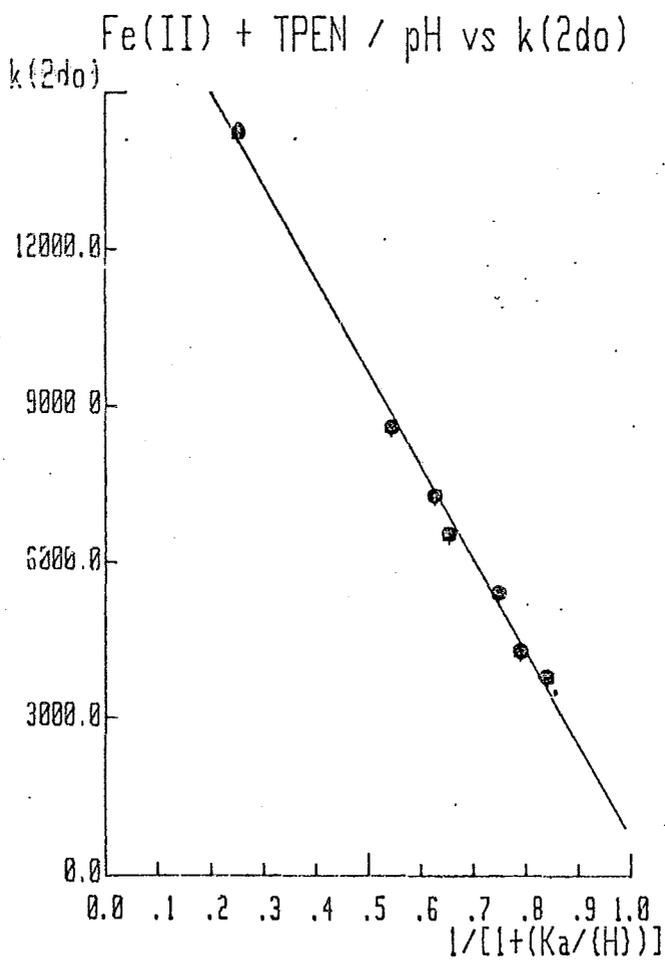


Figura 23. Regresión lineal de la función transformada Fe(II).

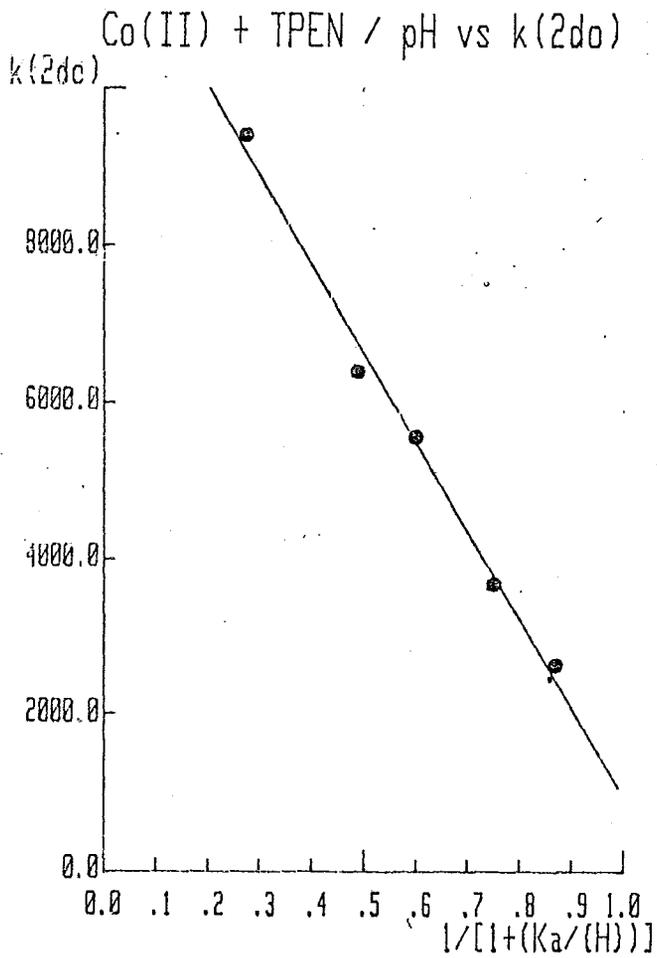


Figura 24. Regresión lineal de la función transformada Co(II).

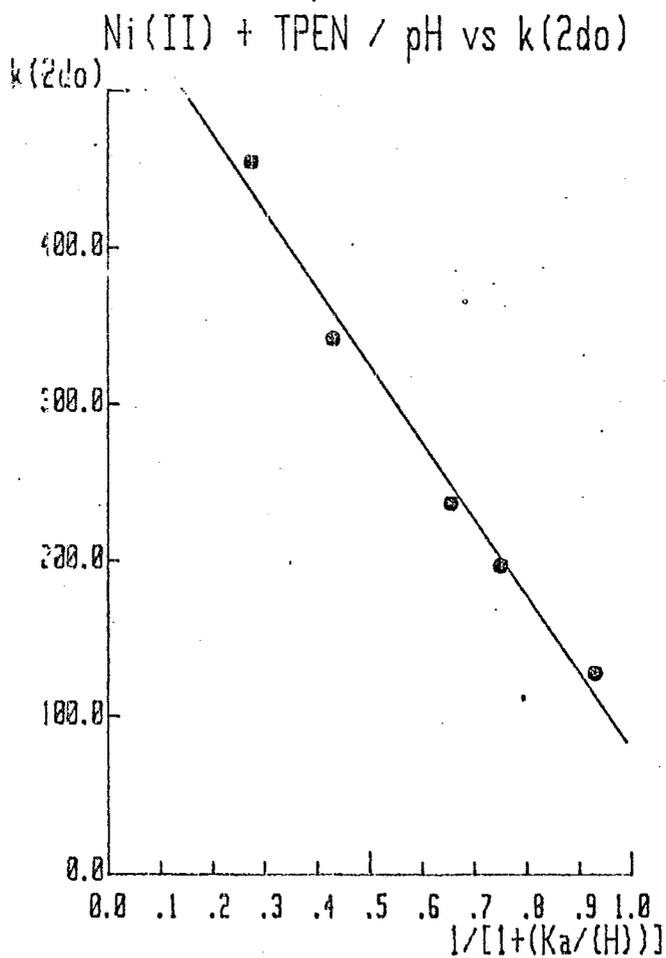


Figura 25. Regresión lineal de la función transformada Ni(II).

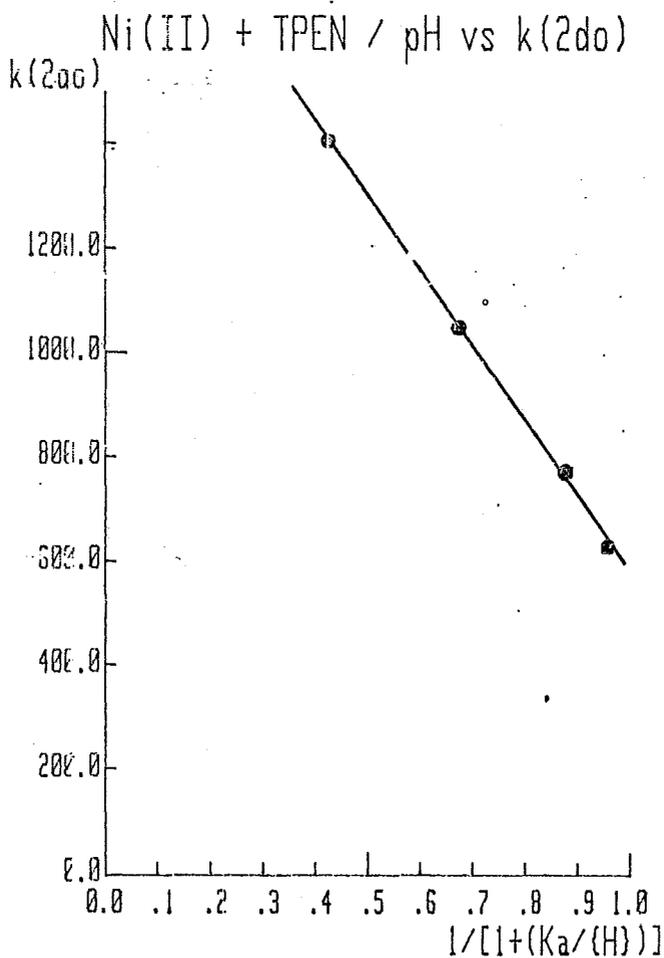


Figura 25. Regresión lineal de la función transformada Ni(II).

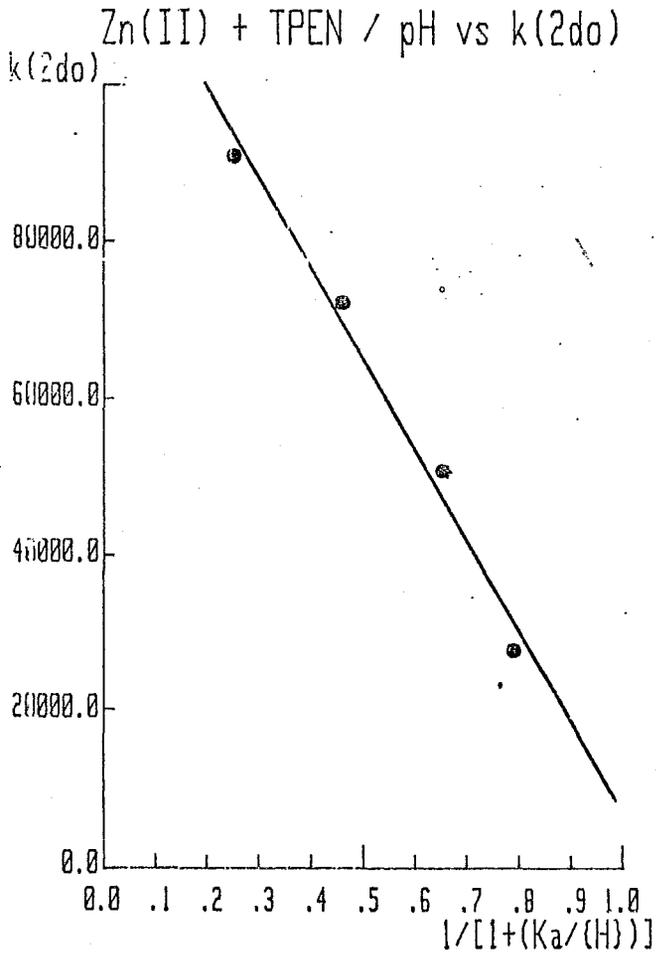


Figura 27. Regresión lineal de la función transformada Zn(II).

En la tabla XXVI se muestran los valores obtenidos por medio del ajuste paramétrico de las constantes k_{TH} y k_{TH2} , para cada uno de los iones estudiados. En las figuras 28 a la 33 se muestran las gráficas de $k(2do)$ vs pH, en las cuales se dan los valores obtenidos de $k(2do)$ para cada uno de los valores de pH respectivos y la curva obtenida con los valores determinados por medio de la regresión no lineal.

TABLA XXVI. Regresión paramétrica de $k(2do)$ vs pH.

Mn(II) + TPEN / pH vs $k(2do)$	
pKa= 4.78	
pH	$k(2do)$
5.40	25228.00
5.10	20814.00
4.65	13037.00
4.45	9839.00
4.35	7801.00
4.30	6999.00
3.90	5214.00
COEFICIENTES:	
$k(TPEN-H) = +3.0667E+04$	
$k(TPEN-H2) = +2.7095E+02$	
PORCIENTO DE ERROR:	
%= 2.6879	
ITERACIONES:	57.

TABLA XXVI. Continuación.

Fe(II) + TPEN / pH vs k(2do)

pKa= 4.78

--- pH ---	- k(2do) -
5.25	14211.00
4.70	8571.00
4.55	7261.00
4.50	6504.00
4.30	5373.00
4.20	4252.00
4.05	3738.00

COEFICIENTES:

k(TPEN-H) = +1.8538E+04

k(TPEN-H2) = +6.7393E+02

PORCIENTO DE ERROR:

% = 1.4048

ITERACIONES:

82.

Co(II) + TPEN / pH vs k(2do)

pKa= 4.78

--- pH ---	- k(2do) -
5.20	9389.00
4.80	6367.00
4.60	5526.00
4.30	3632.00
3.95	2584.00

COEFICIENTES:

k(TPEN-H) = +1.2288E+04

k(TPEN-H2) = +9.3061E+02

PORCIENTO DE ERROR:

% = 2.3455

ITERACIONES:

62.

TABLA XXVI. Continuación.

Ni (II) + TPEN / pH vs k(2do)	
pKa= 4.78	
--- pH ---	- k(2do) -
5.20	453.00
4.90	340.00
4.50	235.00
4.30	195.00
3.65	126.00

COEFICIENTES:
 $k(\text{TPEN-H}) = 15.6902\text{E}+02$
 $k(\text{TPEN-H}_2) = +7.7641\text{E}+01$

PORCIENTO DE ERROR:
 $\% = 3.2652$

ITERACIONES: 52.

Zn (II) + TPEN / pH vs k(2do)	
pKa= 4.78	
--- pH ---	- k(2do) -
5.25	90666.00
4.85	71888.00
4.50	50360.00
4.20	27314.00

COEFICIENTES:
 $k(\text{TPEN-H}) = +1.2234\text{E}+05$
 $k(\text{TPEN-H}_2) = +7.0043\text{E}+03$

PORCIENTO DE ERROR:
 $\% = 3.6533$

TABLA XXVI. Continuación.

Ni (II) + TPEN / pH vs k(2do)	
pKa= 7.07	
pH	k(2do)
5.70	621.40
5.20	764.50
4.75	1041.50
7.20	1398.90

COEFICIENTES:
 $k(\text{TPEN-H}) = +2.0123\text{E}+03$
 $k(\text{TPEN-H}_2) = +5.7702\text{E}+02$

PORCIENTO DE ERROR:
 $\% = .7\text{E}20$

ITERACIONES: 49.

Como se muestra en las tablas XX a XXVI, existe un buen ajuste para cada uno de los perfiles observados. Como ya se ha indicado, en el caso de la reacción con el Ni se hicieron experimentos en dos intervalos de pH; los intervalos estudiados contienen dos de los pKa del ligante, esto es, 4.78 y 7.07. Ahora bien, dada la separación de estos dos valores de pKa (más de 2.3 unidades de pH), se pueden aislar como dos diferentes experimentos, cada uno para el intervalo a que corresponden. Así, en el primero (3.65 a 5.2), se pueden obtener los valores de las constantes de velocidad de las especies mono y diprotonada del ligante, esto es, k_{TH} y k_{TH_2} ; en tanto que

en el segundo (5.7 a 7.1) se pueden determinar los valores de las constantes de velocidad de las especies monoprotonadas y sin protonar, esto es k_{TH} y k_T .

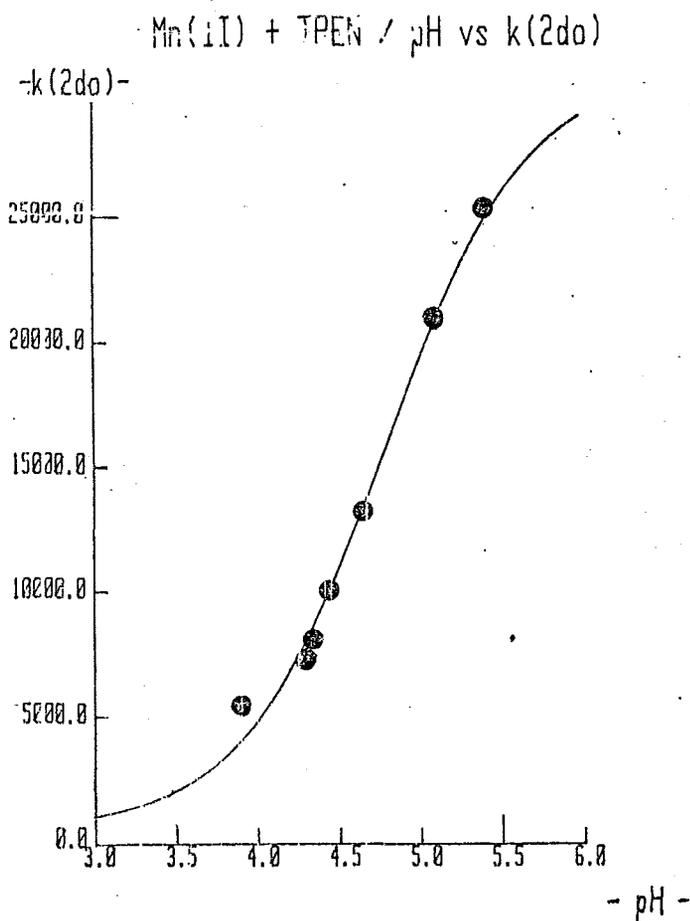


Figura 28. Regresión no lineal de la ecuación (28)
Mn(II).

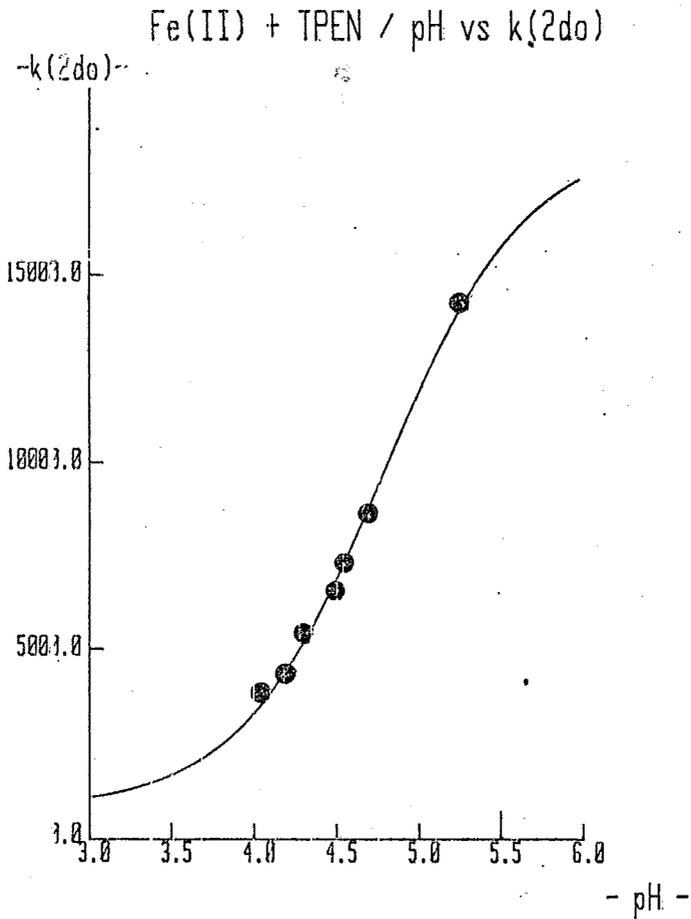


Figura 2). Regresión no lineal de la ecuación (28)
Fe(II).

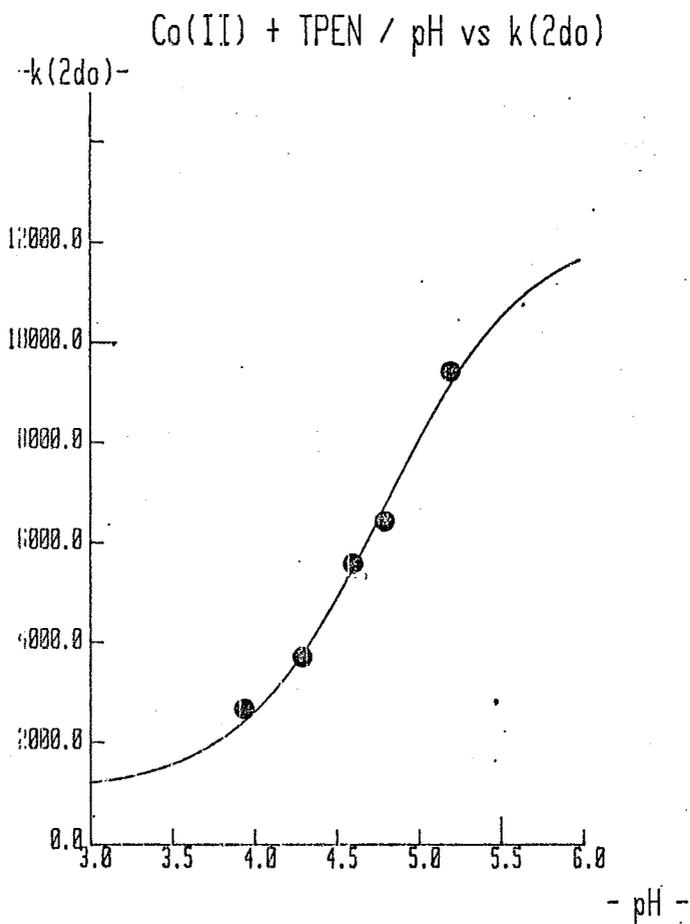


Figura 30. Regresión no lineal de la ecuación (28)
Co(II),

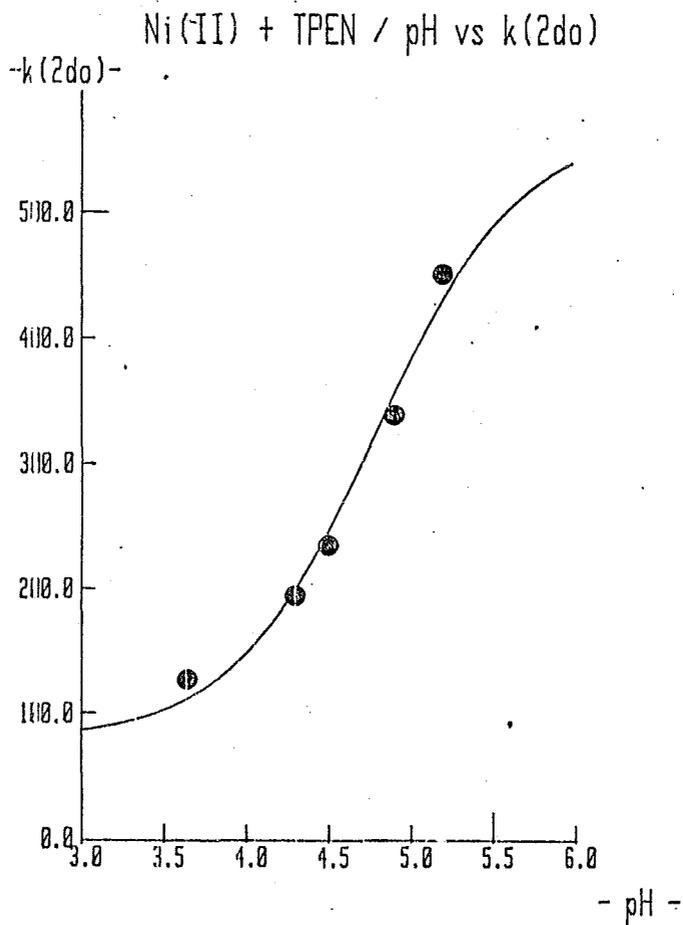


Figura 3., Regresión no lineal de la ecuación (28)
Ni(II).

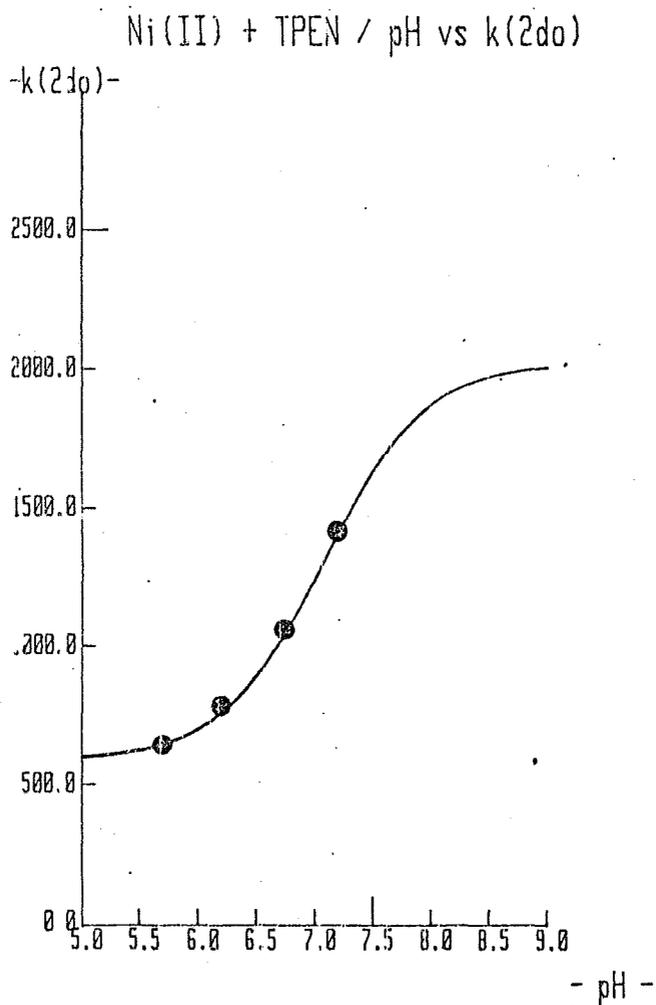


Figura 32. Regresión no lineal de la ecuación (28)
Ni(II).

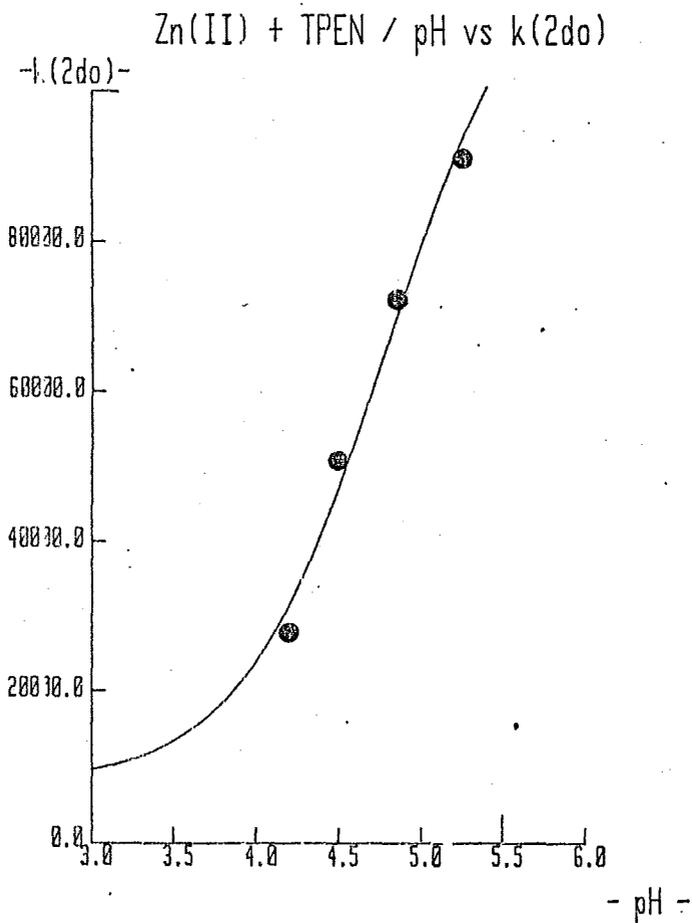
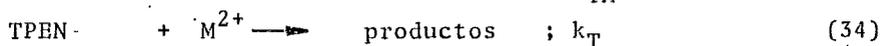
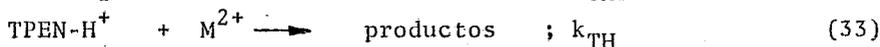
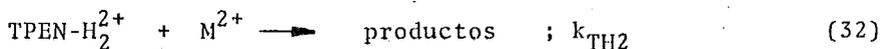
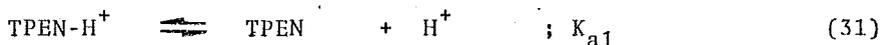
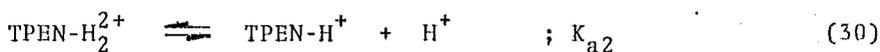


Figura 33. Regresión no lineal de la ecuación (28)
Zn(II).

Para el caso del Ni se espera que los valores de k_{TH} obtenidos para cada uno de los intervalos, sean muy parecidos, ya que lo contrario indicaría que existe alguna complicación inesperada. Como se puede ver en las tablas XXIII, XXV y XXVI, los valores de k_{TH} para ambos intervalos son muy similares. Como una prueba adicional se han ajustado todos los puntos de ambos intervalos a una función que representa a la constante de velocidad para el caso de que el sistema en cuestión tenga dos equilibrios ácido-base involucrados y las tres especies implicadas resulten reactivas, esto es:



La expresión resultante del mecanismo anterior que relaciona las tres constantes de velocidad con la constante observada es:

$$k(2do) = \frac{k_{TH2} [H]^2 + k_{TH} K_{a2} [H] + k_T K_{a2} K_{a1}}{[H]^2 + K_{a2} [H] + K_{a2} K_{a1}} \quad (35)$$

La figura 34 muestra el perfil de la constante de velocidad observada para ambos intervalos estudiados. La curva presentada es el resultado de utilizar la ecuación (35) con los parámetros obtenidos para k_T , k_{TH} y k_{TH2} del Ni.

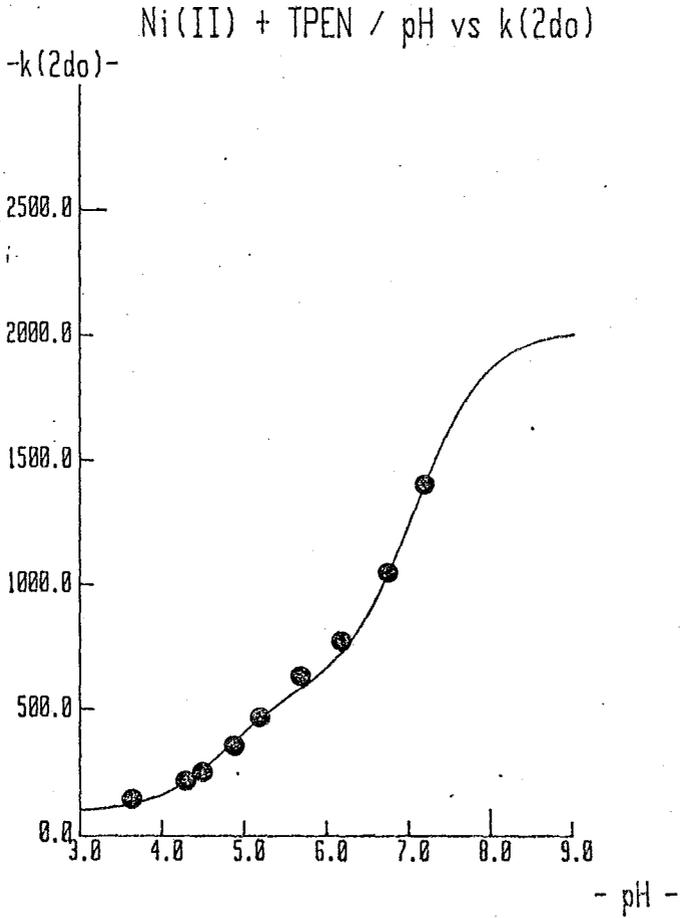


Figura 34. Regresión no lineal de la ecuación (35)
Ni(II), ambos intervalos.

II.5.4. Presentación de los parámetros.

Una vez mostrada la manera como se determinaron los valores de las constantes y el significado de las mismas, es conveniente presentarlas en una tabla donde pueda compararse entre sí. La tabla XXVII muestra los valores obtenidos en este trabajo para cada una de las constantes. Por otra parte, en la figura 35 se presenta una gráfica en donde aparecen las curvas calculadas para todos los iones estudiados en este trabajo en la misma escala. En la misma figura se presentan a su vez los valores experimentales de las constantes de segundo orden.

TABLA XXVII. Valores de las constantes obtenidas,						
METAL	k_T	$\log k_T$	k_{TH}	$\log k_{TH}$	k_{TH2}	$\log k_{TH2}$
Mn	-----	---	$3,1 \times 10^4$	4.5	$2,7 \times 10^2$	2.4
Fe	-----	---	$1,9 \times 10^4$	4.3	$6,7 \times 10^2$	2.8
Co	-----	---	$1,2 \times 10^4$	4.1	$9,3 \times 10^2$	2.9
Ni	$2,0 \times 10^3$	3.3	$5,8 \times 10^2$	2.8	$7,8 \times 10$	1.9
Cu	?	?	?	?	?	?
Zn	-----	---	$1,3 \times 10^5$	5.1	$7,0 \times 10^3$	3.8

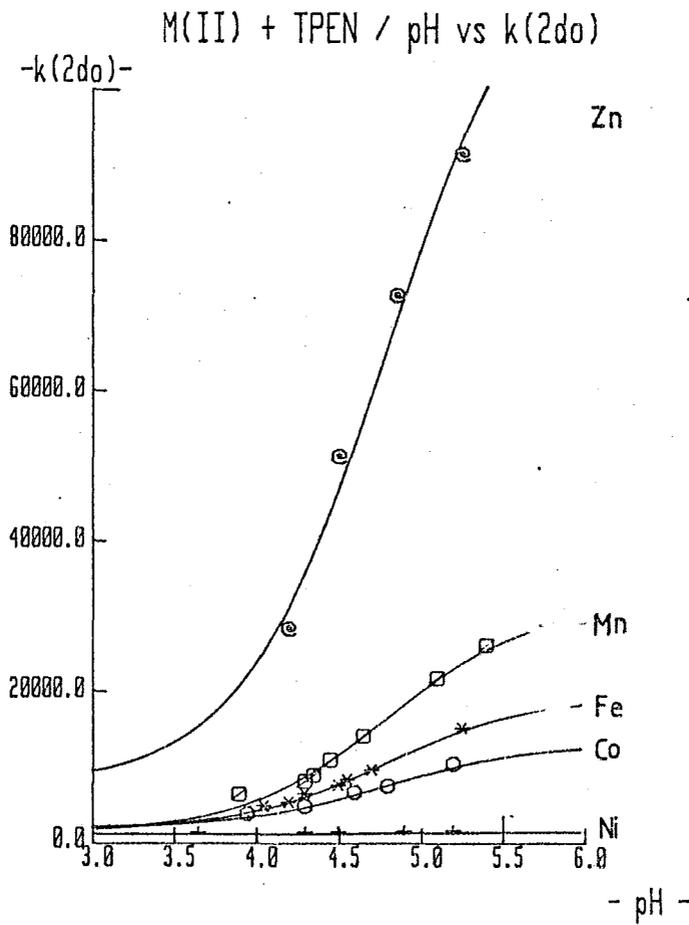


Figura 35. Curvas calculadas y valores experimentales de las constantes de segundo orden vs pH.

II.6 Discusión.

II.6.1. Comportamiento de las constantes k_{TH} y k_{TH2} .

Según lo dicho en la introducción, se cree que la constante de velocidad de formación de un complejo, es un valor compuesto, producto de una constante de asociación que se llama de esfera externa K_{ee} y la constante de velocidad de intercambio del agua, id est: $k_f = K_{ee} k_{int}$. Véase el esquema correspondiente a las expresiones (3) y (10) en la introducción de este capítulo.

Considerando que se ha supuesto que la velocidad de formación de un complejo quelatado está controlada por la velocidad de salida de una primera molécula de agua, debe entonces esperarse que los valores obtenidos para la constante de velocidad de formación del ligante estudiado, presenten el mismo tipo de comportamiento que el de la velocidad de intercambio de las moléculas de agua para cada uno de los iones metálicos, es decir que muestren un patrón de cambio similar a ésta. O aún más, que

los valores de la constante de velocidad observada, al multiplicarse por el valor de K_{ee} , sean parecidos a los de la constante de intercambio de agua. Ahora bien, en el caso en que se presentan diferencias entre los patrones de cambio para un ligante y para los valores de intercambio de agua, puede indicar que debe considerarse algún factor adicional. Así, en el caso de por ejemplo la fenantrolina (véase la figura 5), el comportamiento de la k_f no presenta el patrón esperado, ya que el Fe(II) presenta un valor inesperadamente alto de la constante. Esta "anomalía" sugiere que, o existe un efecto de desestabilización del complejo de esfera externa, id est: K_{ee} es menor que lo esperado, o bien que existe algún efecto sobre el ion metálico ante la presencia de la fenantrolina que ocasiona que la salida del agua sea más rápida, tal vez producido por la gran estabilidad del complejo de fenantrolina respecto a la del hidrato. En virtud de que los complejos de Fe(II) con iminas aromáticas, presentan una estabilidad mayor a la esperada, esta última posibilidad resulta plausible. En la figura 36 se muestra el patrón de cambio de las constantes de velocidad k_{TH} y k_{TH2} ; puede observarse que ambas presentan (hasta cierto grado) un patrón similar entre sí.

En la misma gráfica se puede observar que el patrón de cambio de la constante k_{TH2} muestra ciertas diferencias respecto al patrón de cambio de k_{TH} . Ello puede atribuirse a varios factores entre los que se encuentran: 1. El método de obtención

de los parámetros (k_{TH2} corresponde a la especie que se presenta en mayor abundancia en valores de pH menor, por tanto, dadas las características del método empleado experimentalmen

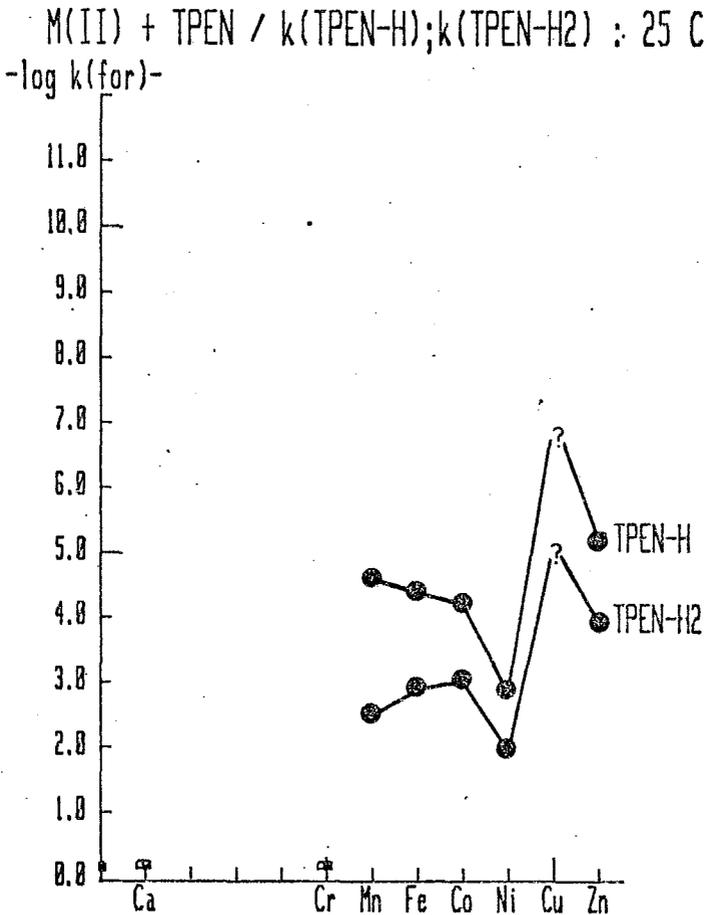


Figura 36. Patrón de cambio de las constantes k_{TH} y k_{TH2} respecto a los iones metálicos.

te, los valores de pH en que se trabajó fueron relativamente altos), que impide tener mayor certidumbre en los valores obtenidos. 2. La carga del ligante (que para esta especie es positiva) produce complicaciones al interactuar con las moléculas de agua del medio, las cuales no son consideradas.

Adicionalmente, se puede observar que los patrones de cambio de ambas constantes aparecen amortiguados respecto a los observados para el agua. Esto es atribuible a la carga de los ligantes, que produce los efectos mencionados previamente, y que no pueden calcularse con los elementos disponibles en este trabajo. Estos efectos son los que se refieren a colisiones entre las moléculas cargadas y requieren de un aparato matemático mucho más formal que el de la ecuación de Fuoss utilizada aquí.

Retomando el patrón de cambio observado para la constante k_{TH} , en la figura 37 éste se presenta comparado con el de la constante de intercambio de agua para cada uno de los iones metálicos estudiados, con objeto de comparar ambos. Resulta notable la similitud entre ambos patrones y aun cuando el valor de la constante observado para el Fe(II) es mayor al esperado, puede explicarse en términos parecidos a los empleados en el caso de la fenantrolina. Por otra parte, al calcularse el valor de k_{int} en términos de k_f y K_{ee} , es decir, $k_{int} = k_{TH}/K_{ee}$, se encuentran valores menores a los esperados (ver tabla XXVIII). Para el cálculo de los valores estimados de k_{int} , se ha usado la ecua-

ción (5) para determinar el valor de K_{ee} , empleando como valores de máximo acercamiento en el complejo de esfera externa 30 nm para el átomo donador y 60 nm para el nitrógeno protonado

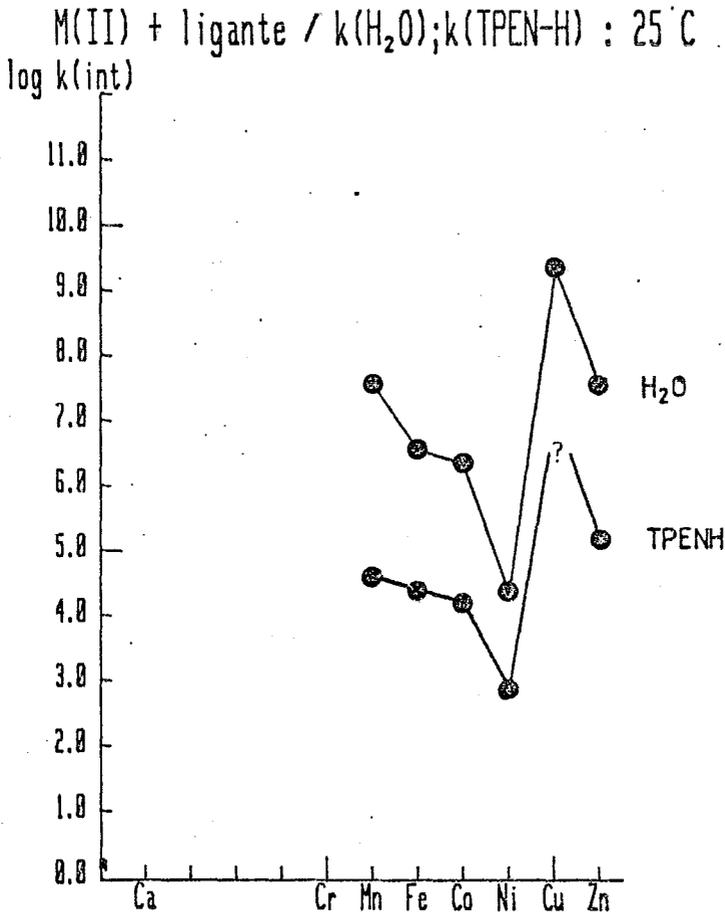


Figura 37. Comparación de los patrones de cambio de k_{TH} y k_{int} .

[18,32]. Puede observarse que el patrón de cambio es el mismo para ambas constantes (k_{int}^{calc} y k_{int}^{obs}). Y que si bien los valores de k_{int}^{obs} son menores a los esperados, ellos se debe a lo sencillo de la aproximación empleada. Debe recordarse que los valores de k_{int} obtenidos por medio de este tipo de aproximación tienen un error inherente que puede hacer variar el resultado un factor de 2 a 3.

TABLA XXVIII. Valores de k_{int}^{obs} y k_{int}^{calc} para los iones estudiados.		
METAL	$\log k_{int}^{obs}$ [55]	$\log k_{int}^{calc} = \log(k_{TH}/K_{ee})$
Mn	7.55	6.15
Fe	6.50	5.93
Co	6.05	5.75
Ni	4.43	4.42
Cu	9.37	---
Zn	7.52	6.75

NOTA: $K_{ee} = 2.16 \times 10^{-2}$; con $a = 30.0 \text{nm}$ y $a' = 60.0 \text{nm}$

II.6.2. El caso del níquel.

Ya se ha dicho que, debido a la lentitud de sus reacciones, el ion mejor examinado fue el Ni(II). Éste es el único de los iones para el que se pudo obtener el valor de la constante de

velocidad de formación del compuesto con el ligante no protonado. En la figura 38 se muestran los valores de las tres constantes para la reacción entre Ni(II) y TPEN, es decir: k_T , k_{TH} y k_{TH2} . Puede apreciarse que los valores obtenidos para el ligante estudiado aparecen dentro del intervalo esperado para las especies con cargas similares. Así puede observarse que si se grafican los valores de $\log k_f$ respecto a la carga del ligante, se obtendrá una recta como la mostrada en la figura 38, donde los valores de las constantes de formación del ligante quedan situados sobre la recta indicada.

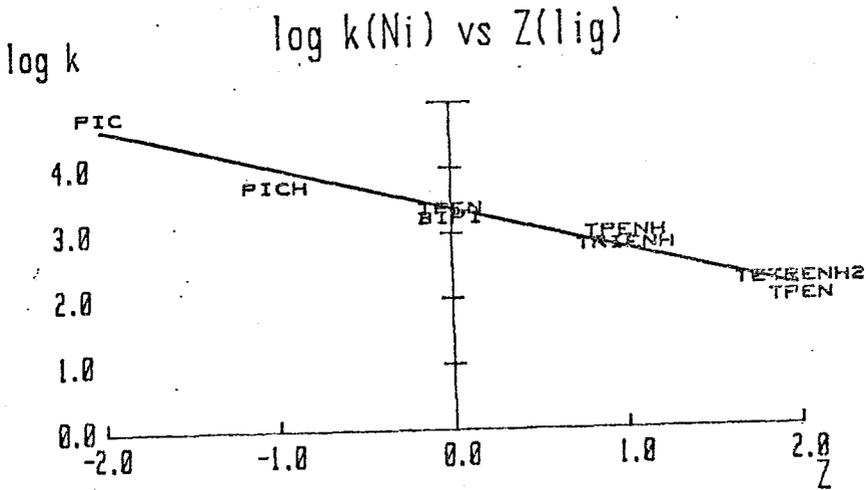
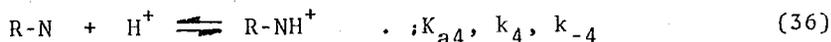


Figura 38. Gráfica de los valores de k_f para especies de ligantes con cargas diferentes.

II.6.3. Influencia de la especie protonada.

Como ya se dijo, existe suficiente evidencia acumulada [22a, b, c, d, 27] como para poder afirmar que la velocidad de sustitución de un ligante depende de dos factores primordiales, para la segunda mitad de la primera serie de transición [33]. Estos dos factores son, a saber: 1) la velocidad de salida de la molécula de agua que será sustituida por el ligante entrante. 2) La constante de formación del complejo de esfera externa K_{ee} , la cual está muy influida por factores electrostáticos (véase la tabla V y la ecuación (5)), pero existe la posibilidad de que existan otra serie de interacciones difíciles de calcular. El complejo de esfera externa es el precursor del paso reactivo determinante de la velocidad. En este trabajo los valores obtenidos de k_{int} determinados como el cociente k_f/K_{ee} , resultaron menores al valor experimental. Ello no resulta demasiado raro, ya que como se ha indicado antes, el límite de exactitud de la ecuación (5), es de un factor de 2 o 3 [15, 17, 32] y es muy sensible al valor de máximo acercamiento que se hubiere escogido. Considerando lo anterior, se puede aceptar que la reacción estudiada ocurre a través del mecanismo de Eigen, procediendo a través de un ataque inicial de alguno de los nitrógenos piridínicos no protonados (debido a razones electrostáticas) con la consecuente formación de los anillos correspondientes a los demás nitró-

genos. La presencia de un nitrógeno protonado producirá un retardo en este paso. En el caso del Ni(II) este paso no resulta importante ya que pierde agua muy lentamente. Para el caso de los otros iones sin embargo, sí se observa una disminución en la velocidad, en particular para el caso de los iones que intercambian agua más rápido. Lo anterior puede explicarse en términos del mecanismo para la asociación ácido-base. Sean R-N y H⁺ las especies que reaccionarán, es decir:



Para esta reacción se conocen los valores de K'_{a4} y k_4 el primero es el inverso de la constante de disociación y se sabe que el segundo representa la constante de asociación protónica de una base en solución acuosa, la cual, está controlada por difusión (osea es del orden de 10^{11}), e implica que la velocidad de desprotonación de la amina es igual a K'_{a4}/k_4 . Si se recuerda que el valor de la constante de la primera protonación del TPEN es de 7,07, esto es $K'_a = 10^{7.07}$, entonces el valor de k_4 resulta ser $8,5 \times 10^3$, la cual es una velocidad que no alcanza a modificar la velocidad de formación del complejo de níquel, pero que si afecta a los demás iones,

II.7, Conclusiones.

De la discusión anterior y con base en los resultados obtenidos, se pueden elaborar las conclusiones siguientes:

1) Existe invariabilidad en el orden de reacción respecto a la concentración de cada uno de los iones metálicos y a su vez también existe esta constancia respecto a la concentración del ligante, en todo el intervalo de concentraciones elegido. Ello implica que la reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo de intercambio disociativo (I_d [34a] ó S_{N1} [34b]), es decir, el correspondiente al mecanismo postulado por Eigen. Ahora bien, la ley de velocidad que tiene este mecanismo es:

$$\frac{d[M(TPEN)]}{dt} = \frac{K_{ee} k_{int} [M] [TPEN]}{1 + K_{ee} [TPEN]} \quad (37)$$

Pero en las condiciones que se han empleado en este trabajo, en que los valores de [TPEN] son relativamente pequeños y dado que el valor de K_{ee} es muy pequeño, la ecuación anterior se re-

duce a:

$$\frac{d[M(TPEN)]}{dt} = K_{ee} k_{int} [M] [TPEN] \quad (38)$$

quedando explicado así por qué no se observa variación en k_f respecto a la concentración del ligante,

2) Se han logrado separar las contribuciones de tres diferentes especies con diferentes grados de protonación a la constante de velocidad observada para el caso del Ni y solamente dos de estas contribuciones para cada uno de los otros iones empleados. Para el caso del Cu fue imposible efectuar ninguna medición, ya que la velocidad de reacción resultó ser extremadamente grande.

3) Dadas las características del sistema se puede considerar que los tres diferentes grados de protonación del ligante, TPEN, TPENH y TPENH₂, son especies reactivas y sus constantes de velocidad tienen valores relativos de: k_T k_{TH} k_{TH2} . Los valores obtenidos son muy parecidos a los de otras especies similares. Para el caso particular del níquel los valores obtenidos para estas especies son más cercanos a los de otros ligantes.

4) Los valores obtenidos de la constante k_{TH} son ligeramente menores a los esperados, excepto para el Ni(II), y ello se explica en términos del retardo producido por la disociación de la especie protonada, para cerrar el anillo. Sin embargo, se observa claramente el paralelismo entre los patrones de cambio de

k_{TH} y k_{int} .

De lo anterior se puede obtener como conclusión general que el mecanismo más probablemente seguido por esta reacción es el de intercambio disociativo.

CAPITULO III.

Reacción entre Cu(TPEN) y Cu(II).

III.1, Introducción.

III.1.1. Detección de la reacción entre Cu(II) y Cu(TPEN).

Como se ha indicado en el capítulo anterior, al tratar de determinar la velocidad de formación del complejo de cobre con la TPEN, se ha observado una reacción secundaria lenta. Esta segunda reacción fue muy desconcertante en un principio, pero al examinar las condiciones de reacción que se estaban usando, se encontró que debido a las características de los complejos de cobre con ligantes hexadentados existe la posibilidad de que este compuesto reaccione con el cobre en exceso presente

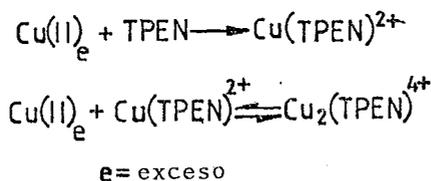


Figura 39, Reacción entre Cu(II)+Cu(TPEN).

en la propia disolución. Una revisión de la literatura (vide infra), indica que los complejos de cobre con poliaminas, mono o dinucleares son muy comunes. La existencia de ligantes similares al EDTA como el CyDTA[35], los cuales generan compuestos mono y binucleares, particularmente con el cobre, generó que, durante la década pasada, se presentara un gran interés por la síntesis y caracterización de compuestos relacionados que pudiesen presentar esta característica. Esto, aunado con la posibilidad de que los sitios activos de algunas de las metaloenzimas que intervienen en el transporte de oxígeno sean similares a los complejos binucleares de cobre mencionados [56,11,36], ha tenido como consecuencia que en los últimos cinco años se presenten una gran cantidad de estudios relacionados con el tema. Así, en 1979, se reporta que el ligante N,N,N',N'(2-metil-benzimidazol)-etanodiamina forma compuestos mononucleares con Co, Ni y Cd y binucleares con cobre[10]. Los mismos autores[11], hacen un estudio exhaustivo del ligante frente a diversos compuestos de Cu(I) y Cu(II), determinando la estructura de uno de los complejos con Cu(II) mononucleares (ver las figuras 40 y 41).

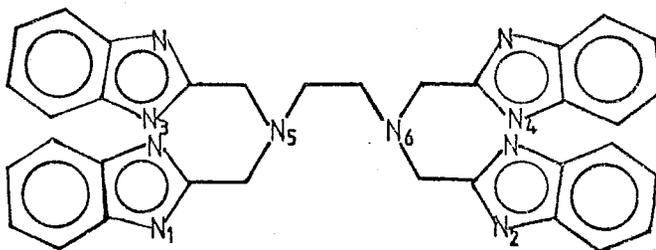


Figura 40. La N,N,N',N' tetra(2metil-benzimidazol)etilen-diamina. [10]

Más tarde, en 1981, se produce un ligante derivado del p-diaminoxileno, con cuatro sustituyentes piridínicos, reportándose la estructura de un complejo binuclear con Cu(II)[36]. Posteriormente se reporta el comportamiento de un complejo de Cu(II) con un derivado del piridin-2carbaldehído y la espermina[37]. En otro artículo se estudian las propiedades espectroscópicas de un complejo binuclear de Cu(II) con un derivado del diaminociclohexano y el benzoimidazol, en presencia y en ausencia de oxígeno, observándose una serie de cambios que implican la posibilidad del cambio del estado de oxidación del metal[38]. Ya en 1982 se muestra la existencia de un compuesto binuclear de Cu(I), con TPEN presentándose su estructura de rayos[39].

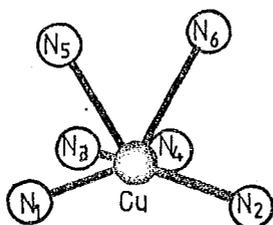


Figura 41. Geometría de coordinación del átomo de Cu en el [Cu(N,N,N',N'-tetra(2metil-benzoimidazol)-etanodiamina)], [11].

Una extensión del trabajo de la ref. 10, elaborada por otros autores, se sintetizan los complejos del mismo ligante con Ni, Co, Cu y Fe[40]. El estudio de la interacción de complejos binucleares de cobre con catecoles sustituidos genera dudas acerca del propio mecanismo de interacción[41]. Un ejemplo de compues-

tos de valencia múltiple se reporta como un complejo trinuclear de cobre con oximas de diferentes diaminas[43]. Un estudio potenciométrico de la estabilidad de ligantes multidentados y diversos iones metálicos muestra que el Cu(II) puede formar complejos mono y binucleares, contrariamente a los demás iones que sólo forman complejos mononucleares[44]. Un nuevo complejo binuclear de cobre se caracteriza estructuralmente por medio de difracción de rayos X, y adicionalmente se determinan sus propiedades magnéticas junto con su espectro de RPE[45]. Así, se puede contemplar la plausibilidad de la existencia de una reacción entre el complejo mononuclear de cobre con TPEN y otro átomo de cobre, para formar el complejo binuclear. Así, como una extensión del trabajo presentado en el capítulo anterior, se decidió hacer un estudio de la reacción observada.

III.2. Parte experimental.

III.2.1. Reactivos.

Los reactivos empleados son grado analítico y no se purificaron. El TPEN utilizado se sintetizó por medio de la técnica descrita por Anderegg y Wenk [1]. El cloruro de cobre (II) era de una disolución Titrisol de Merck de México, el hexafluoruro de amonio era de BDH.

III.2.2. Síntesis y caracterización de $\text{Cu}(\text{TPEN})$ y $\text{Cu}_2(\text{TPEN})$.

$[\text{Cu}(\text{TPEN})] (\text{ClO}_4) (\text{PF}_6)$: En un vaso con 1 mL de agua destilada en ebullición se disuelven 0,108 g (0,206 mM) de TPEN como perclorato. A esta disolución se le añaden 1,3 mL de una disolución de CuCl_2 0,15735 M (,204 mM). A esta disolución todavía caliente se le incorporan 0,1 g de NH_4PF_6 (,6 mM) y se deja reposar por 48 h. Transcurrido ese intervalo, se observó la formación de cristales azules. Los cristales se filtran y lavan

con agua fría (4 a 6 C). Estos cristales se caracterizan por medio de espectroscopía de IR, encontrándose además de los picos atribuibles al complejo de Cu(II) con TPEN (véase la tabla III), otros asignables a ClO_4^- y PF_6^- . El porcentaje elemental de esta muestra, calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{PF}_6)$, es C=42.62%, N=11.53%, H=3.82% y el encontrado es de C=42.1%, N=12.0%, H=3.86%. Los cristales han sido enviados para dilucidar su estructura molecular por difracción de rayos-X. (Ver apendice)

$[\text{Cu}_2(\text{TPEN})(\text{Cl})_3(\text{PF}_6)]$: En un vaso de precipitados con 1 mL de agua destilada, se disuelven 0,108g de TPEN como perclorato. A esta disolución se le agregan 2,6 mL de una disolución de CuCl_2 0,15736 M (0,408mM). A la mezcla resultante se le agregan 0,8g de NH_4PF_6 (5mM), dejándose reposar durante 72 horas; después de lo cual se observa la presencia de cristales azul oscuro. Estos cristales se filtran y mas tarde se lavan con agua destilada. El espectro de IR presenta varias bandas asignables al complejo además de una banda atribuible al PF_6 . El porcentaje elemental calculado para un compuesto de fórmula mínima $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Cu}_2(\text{Cl})_3(\text{PF}_6)$ es de C=38,90%, N=10,47%, H=3,49% y el encontrado es C=39,15% N=10,36%, H=3,44%. Estos cristales también se han enviado para su determinación estructural por medio de rayos-X. (Ver apendice).

$\text{Cu}(\text{TPEN})(\text{ClO}_4)\text{Cl}$: En un vaso de precipitados con 2 mL de agua destilada se disuelven 0,53g (1,01mM) de TPEN como perclorato. A esta disolución se le añaden 6,4mL de una disolución de CuCl_2 0,15736 M (1,00mM). Esta disolución se deja reposar por varias

horas obteniéndose un precipitado microcristalino azul. Este precipitado se caracteriza por medio de espectroscopía de IR. El espectro muestra además de las bandas del complejo, bandas asignables al perclorato iónico. El porcentaje elemental calculado para $\text{CuC}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Cl}(\text{ClO}_4)$ es de C=51.43%, N=13.85%, H=4.61%, encontrándose: C=50.73%, N=14.31%, H=4.47%.

III.2.3. Disoluciones.

Todos los reactivos empleados a lo largo de este trabajo son de calidad analítica. Y no fueron purificados. La solución de Cu(II) usada para preparar tanto el patrón de Cu(TPEN) como el de Cu(II) para todos los experimentos era Cu(II) Titrisol, con un gramo de Cu(II) como cloruro, la cual se lleva a 100 mL (0.15736 M) y se almacena perfectamente sellada. Esta disolución se rectifica cada vez que se preparan nuevas disoluciones, por medio de la observación de la absorción de una dilución (1:2) en 795nm ($\epsilon=12.9\text{LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La disolución de TPEN empleada se rectifica por medio del método utilizado en el capítulo II. Para mantener la fuerza iónica constante se usó KCl de J.T. Baker grado analítico. El amortiguador utilizado fue ácido acético y acetato de sodio también de J.T. Baker.

III.2.4. Condiciones de reacción.

Todos los experimentos se llevaron a cabo a fuerza iónica constante de 0.3M de KCl. El pH se controla haciendo uso de una solución amortiguadora de ácido acético/acetato de sodio cuya concentración fue de 1.5×10^{-2} M. Para ello se preparó una disolución inicial con KCl 1.0M y 5.0×10^{-2} M, disolución que será empleada a lo largo de todo el trabajo para preparar todas las disoluciones. El pH de cada disolución se ajustó añadiendo la cantidad requerida de HCl o de NaOH. El volumen añadido para la preparación de cada una de las disoluciones resulta despreciable frente al volumen total. El intervalo de pH empleado es de 3.0 a 4.0. Este intervalo no se extendió más allá debido a la observación de lo que aparentemente era una reacción del cobre con el ion acetato.

III.2.5. Instrumental.

Tanto para las mediciones del equilibrio como para las determinaciones de velocidad, se han empleado un espectrofotómetro Bausch & Lomb mod. spectronic 2000 con una celda de observación termostatada fabricada en el departamento de Química Inorgánica, y un espectrofotómetro Perkin Elmer mod. 599 con control de temperatura. Las mediciones del valor del pH se hicieron usando un potenciómetro digital Conductronic mod. 130

de dos cifras decimales. Los datos se procesaron en la computadora HP 9816.

III.2.6. Procedimiento. Determinación del equilibrio.

Para determinar la constante de equilibrio del sistema es preciso conocer, entre otras cosas, la estequiometría del sistema y asegurar que la reacción propuesta procede en el intervalo de concentraciones empleado. Para ello conviene hacer uso del método de Job o "variaciones continuas" [47]. A fin de realizar este experimento se preparan dos disoluciones equimoleculares de las especies reactivas, id est: Cu(II) y Cu(TPEN). A estas dos disoluciones se les ajusta el pH midiéndolo directamente con el potenciómetro. La concentración de estas disoluciones fue de 7.85×10^{-4} M. Estas disoluciones se mezclan de manera tal que la concentración relativa de ambos reactivos varíe, manteniéndose constante la suma de las concentraciones de éstos, esto es $C_{\text{Cu}} + C_{\text{Cu(TPEN)}} = 7.85 \times 10^{-4}$. A cada una de las disoluciones así preparadas se les determina el cambio en el pH y si éste resulta menor a 0.05 unidades, se llevan a un espectrofotómetro donde se corre el espectro. Ahora bien, los valores de absorbancia así obtenidos se procesan para obtener la absorbancia correspondiente a la reacción es decir:

$$A^* = A_0 - A_{\text{Cu}} - A_{\text{Cu(TPEN)}} \quad (39)$$

o lo que es lo mismo:

$$A^* = A_o - \epsilon_{Cu} C_{Cu} - \epsilon_{Cu(TPEN)} C_{Cu(TPEN)} \quad (40)$$

donde A^* = exceso de absorbancia, A_o = absorbancia observada, A_{Cu} ; $A_{Cu(TPEN)}$ = absorbancia inicial de los reactivos, ϵ_{Cu} ; $\epsilon_{Cu(TPEN)}$ = coeficientes de extinción molar de los reactivos. C_{Cu} ; $C_{Cu(TPEN)}$ = concentraciones iniciales de los reactivos. Una gráfica que muestra este valor de exceso de absorbancia vs la fracción molar de Cu(TPEN) se presenta en la figura 42. La gráfica muestra un máximo en $X_{Cu(TPEN)} = 5$. Ello significa que existe una especie cuya estequiometría es 1 a 1 generada por la reacción entre el cobre y el complejo de cobre con TPEN.

Para determinar el valor de la constante de equilibrio, se prepararon una serie de soluciones en las que uno de los reactivos permaneció constante y el otro se varió. En este caso el Cu(TPEN) tiene un coeficiente de extinción molar de 175 en $\lambda = 692\text{nm}$, y se optó por hacer las mediciones en esta longitud de onda, manteniendo la concentración de esta especie constante y la del Cu(II) variable. Por medio de este método se puede determinar el valor del coeficiente de extinción molar correspondiente al exceso de absorbancia. Esto se representa como:

$$\epsilon^* = \epsilon_{Cu_2T} - \epsilon_{Cu} - \epsilon_{CuT} \quad (41)$$

Este coeficiente ϵ^* , puede tratarse como un solo coeficiente. Para poder determinar este coeficiente, simplemente se ha

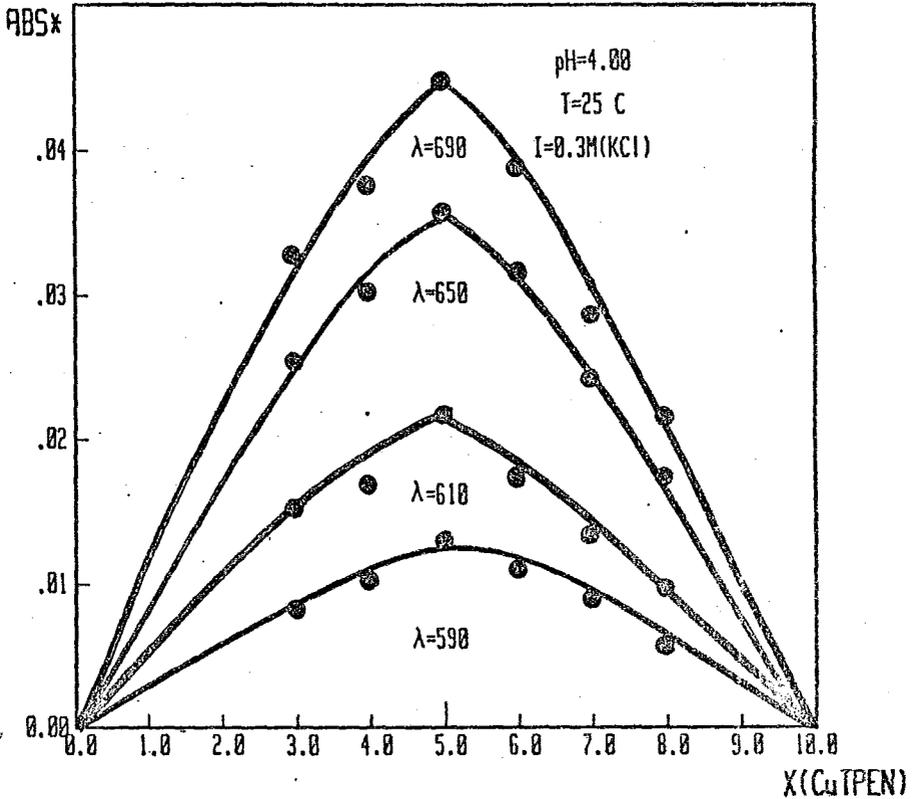


Figura 42, Gráfica de exceso de absorbancia vs fracción molar de Cu(TPEN).

supuesto que al agregar los reactivos en gran exceso, el grado de conversión del otro en complejo es completo, así, si $C_{Cu} \gg C_{CuT}$, se puede suponer que $[Cu_2(TPEN)] = C_{Cu(TPEN)}$, de manera que:

$$\epsilon^* = \frac{A^*}{C_{CuT}} \quad (42)$$

Véanse las figuras 43 y 44.

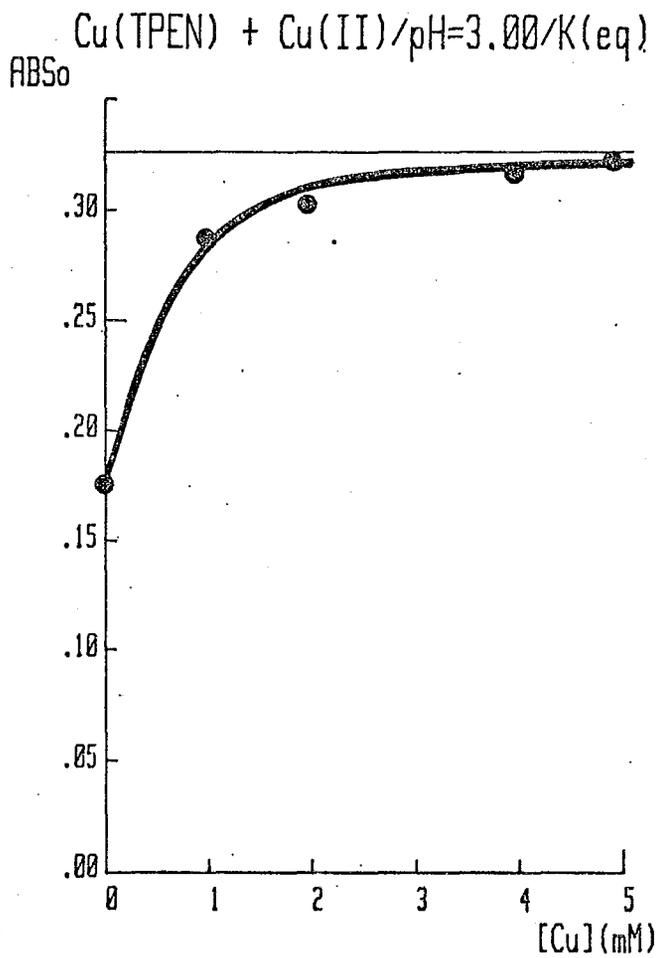


Figura 43. Gráfica de A_{60} vs [Cu] a pH=3.00.

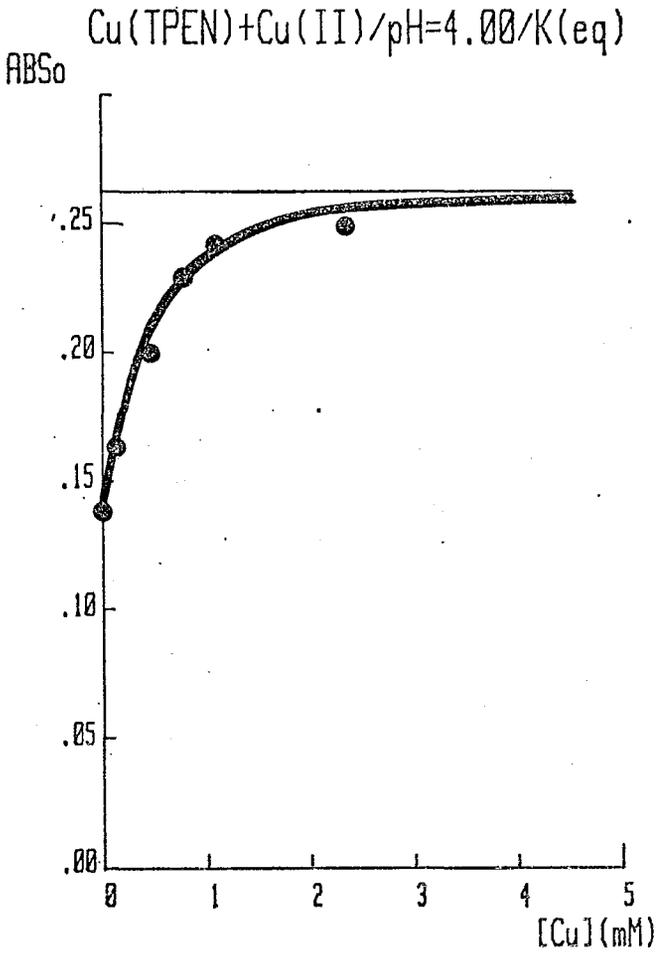


Figura 44. Gráfica de A_0 vs [Cu] a pH=4.00

Una vez habiendo obtenido el valor de ϵ^* se puede determinar el valor de la constante de estabilidad por el medio de la

ecuación siguiente[48]:

$$K(\text{est}) = \frac{A^*/\epsilon^*}{(C_{\text{Cu}}(\text{TPEN}) - [A^*/\epsilon^*]) (C_{\text{Cu}} - [A^*/\epsilon^*])} \quad (43)$$

Estas determinaciones se llevan a cabo en dos diferentes valores de pH, para determinar si varía el coeficiente de extinción molar respecto al pH y se observa que esto no ocurre. Así pues, se pueden determinar los valores de la constante de estabilidad para diferentes valores de pH en donde se utilice una sola relación de concentraciones de reactivos determinándose simplemente por medio del cambio en la absorbancia usando la ecuación 44.

III.2.7. Procedimiento; Determinaciones cinéticas,

Debido a las características particulares del sistema y no contando con aparatos para detectar velocidades de reacción muy altas (como en el caso de los experimentos del capítulo III), fue menester trabajar en condiciones de segundo orden. Ello ocurrió debido a que: si se intentaba aumentar la concentración de algún reactivo, la velocidad de reacción aumentaba de tal manera que era imposible medirla. Si por otra parte se trataba de disminuir la concentración de alguno de los reactivos, entonces el cambio de absorbancia resultaba demasiado pequeño para el espectrofotómetro. Así, en los experimentos realizados se han mezclado cantidades de los reactivos que cumplen con la desigual-

dad siguiente:

$$\frac{[\text{Cu(TPEN)}]}{[\text{Cu}]} \ll 10 \gg \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu(TPEN)}]} \quad (44)$$

En uno de los valores de pH se han llevado a cabo varios experimentos en los cuales se han cambiado las concentraciones de los reactivos con el objeto de observar si el valor de $k(\text{obs})$ obtenido varió o no respecto a las concentraciones citadas. Debido a que la constante obtenida no varía con las concentraciones de los reactivos, la determinación de la constante de velocidad para los otros valores de pH se realiza con un solo par de concentraciones, las determinaciones de las velocidades de reacción se llevan a efecto de dos a cinco veces cada una.

III.3. Resultados,

III.3.1, Determinación de la constante de estabilidad,

Para determinar el valor de la constante de velocidad del sistema, se ha optado por hacer las siguientes consideraciones; 1) Se ha supuesto que $\text{Cu}(\text{TPEN})$ es una especie estable, ya que el valor de la constante de estabilidad para este complejo es del orden de 10^{20} y además no varía prácticamente con el pH. Esto quiere decir que aún cuando pudiese existir disociación al disolverse el compuesto de agua, la cantidad disociada puede despreciarse. Además, se ha revisado el espectro de esta especie en soluciones con pH que va desde 3,0 a 4,0 y no se observaron cambios en el mismo. 2) Se ha determinado el coeficiente de extinción molar de la especie formada id est: $\text{Cu}_2(\text{TPEN})$ en los extremos del intervalo de pH, y se ha observado su constancia. Lo anterior puede apreciarse en las gráficas 43 y 44, en las cuales se puede observar un valor "máximo de absorbancia". Por otra parte, el valor del coeficiente de extinción molar también puede determinarse graficando el valor del coeficiente de extinción observado, el cual se representa como:

$$\epsilon_o = A_o / C_{Cu(TPEN)} \quad (45)$$

contra el valor de este coeficiente menos el coeficiente de extinción de la especie mononuclear dividido por la concentración del cobre (el cual es el reactivo en exceso), esto se representa como sigue:

$$\frac{\epsilon_o - C_{Cu(TPEN)}}{[Cu]} = \frac{\epsilon_o - 175}{[Cu]} \quad (46)$$

ya que 175 es el valor del coeficiente de extinción molar del Cu(TPEN). De esta manera, de la gráfica se puede obtener una línea recta (véase la tabla IV), la cual tiene una ordenada al origen cuyo valor es el coeficiente de extinción mencionado. Lo anterior se muestra en la figura 45,

Conocido el valor del coeficiente de extinción de la especie en cuestión, se puede determinar el valor de la constante de equilibrio usando la ecuación (43),

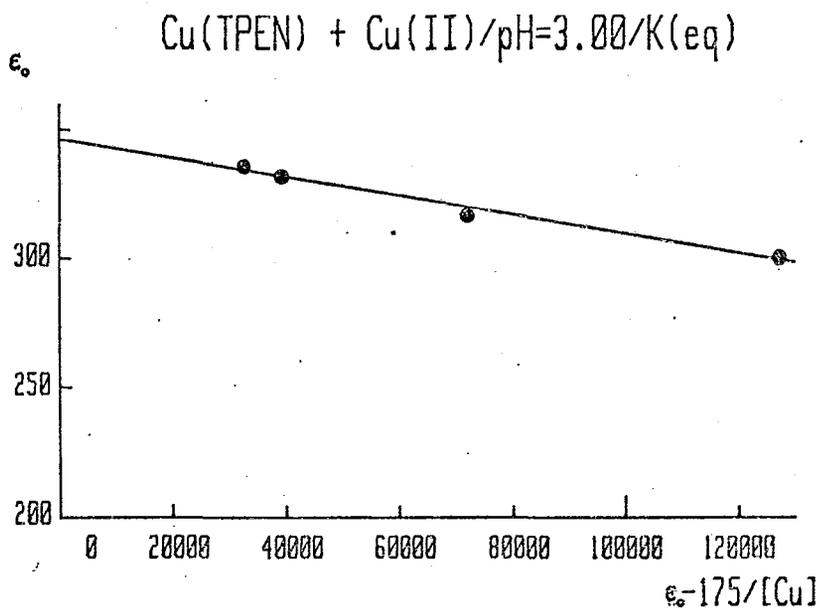


Figura 45. Gráfica de ϵ_0 vs $\epsilon_0^{-175}/[\text{Cu}]$.

En la figura 46 se muestra una gráfica de los valores de $\text{K}(\text{est})$ vs pH.

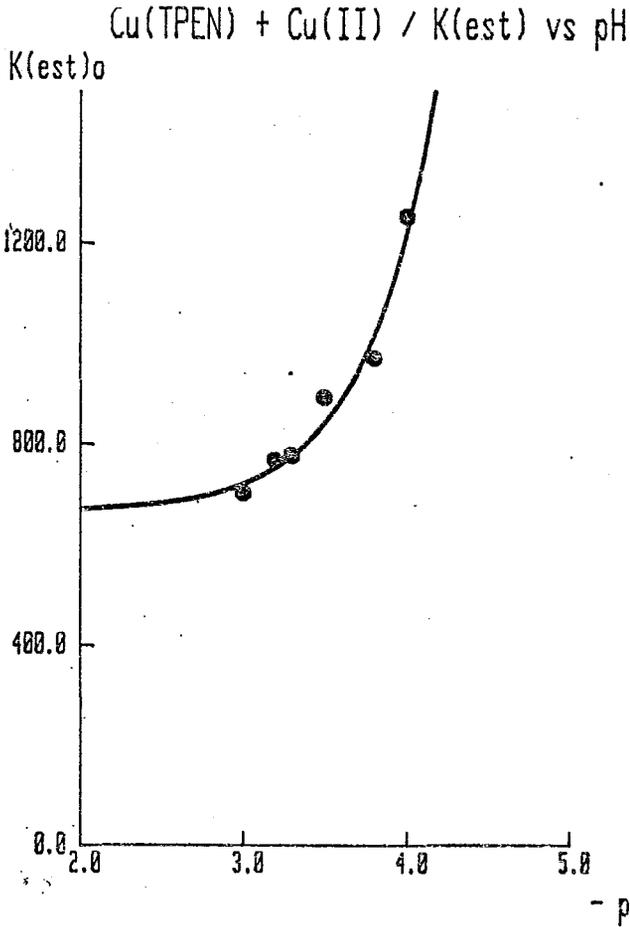


Figura 46, Gráfica de $K(\text{est})$ vs. pH.

En la tabla XXIX se presentan los valores de la constante de equilibrio obtenidos, junto con el valor de pH correspondiente, También en esta tabla se presentan los valores $1/[\text{H}]$, En la

figura 47 se presenta una gráfica de $K(\text{est})$ vs $1/[\text{H}]$.

$\text{Cu}(\text{TPEN}) + \text{Cu}(\text{II}) / K(\text{est})$ vs $1/[\text{H}]$

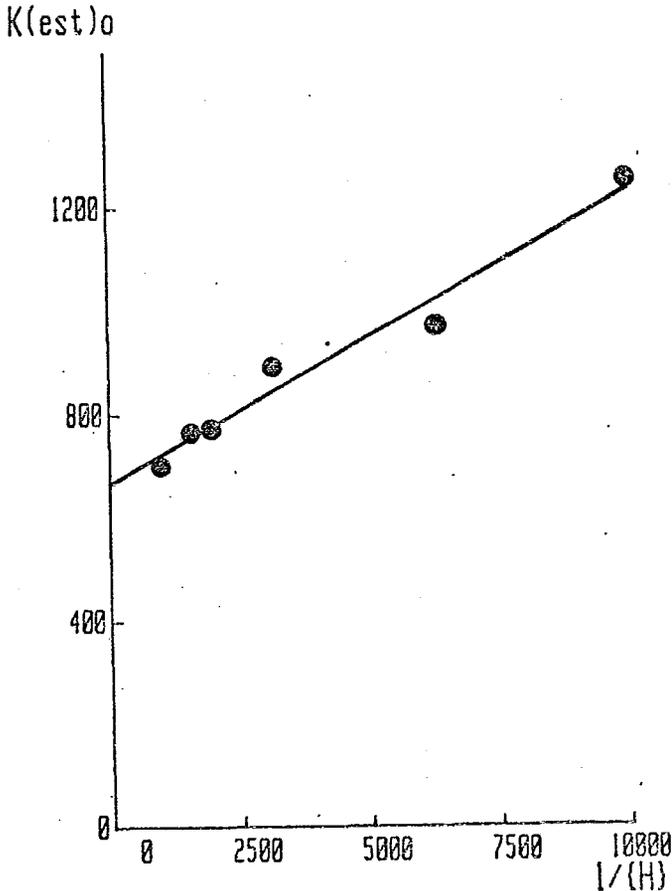


Figura 47. Gráfica de $K(\text{est})$ vs $1/[\text{H}]$.

Con esta información se puede determinar cuál es la contribución del pH (o más bien de $[\text{H}]$) a la constante de estabilidad de la reacción. Del examen de la tabla y de ambas gráficas se

puede concluir que la reacción depende de manera inversa respecto a la concentración de protones, La recta mostrada en la figura 47 se ha obtenido por medio del uso de los coeficientes determinados a través de la regresión de los datos de $K(\text{est})$, vs $1/[H]$. Ello también se muestra en la tabla XXIX,

TABLA XXIX. Reacción entre Cu y Cu(TPEN). Valores de $K(\text{est})$

---	--- pH ---	---	--- $K(\text{est})$ ---
	3.00		700.0
	3.20		765.0
	3.30		775.0
	3.50		890.0
	3.80		970.0
	4.00		1250.0
<hr/>			
---	--- $1/[H]$ ---	---	--- $K(\text{est})$ ---
	1000.0		700.0
	1584.9		765.0
	1995.3		775.0
	3162.3		890.0
	6309.4		970.0
	10000.0		1250.0
<hr/>			
$K\{\text{Cu}(\text{TPENH})\} =$.0566	+/-	0.000
$K\{\text{Cu}(\text{TPEN})\} =$	664.7169	+/-	.622
	Corr=		.98552

III.3.2, Determinación de las constantes de velocidad,

Como ya se ha indicado, fue preciso trabajar en condiciones de segundo orden. Un trazo típico obtenido para las reacciones efectuadas se muestra en la figura 48. En la tabla XXX se muestran los datos obtenidos de la traza, como absorbancia vs tiempo.

TABLA XXX, Reacción de Cu+Cu(TPEN), Absorbancia vs tiempo.

$$\text{Cu(TPEN)} + \text{Cu(II)} / [\text{Cu(TPEN)}] = 52\text{mM}; [\text{Cu}] = 3.695\text{mM}$$

--t--	--(abs)--
6.00	+0.0390
9.00	+0.0450
12.00	+0.0500
15.00	+0.0530
18.00	+0.0550
21.00	+0.0570
24.00	+0.0570
27.00	+0.0610
30.00	+0.0620
33.00	+0.0630

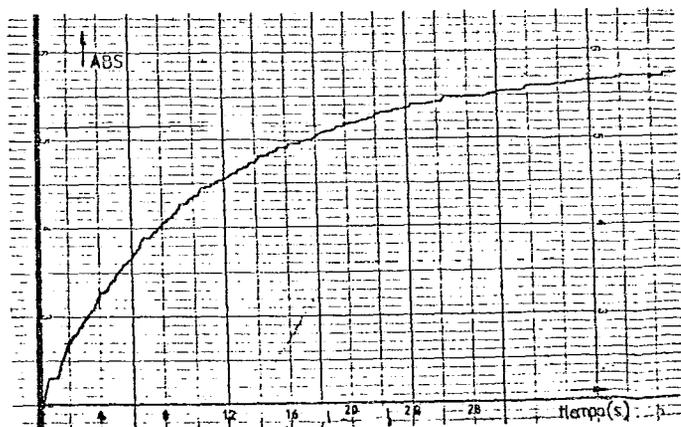


Figura 48. Trazo observado para la reacción de Cu(II) + Cu(TPEN). pH=4.00.

Estos datos fueron procesados con la ecuación integrada para una reacción de segundo orden irreversible:

$$\ln \frac{B_0(A_0 - Y)}{A_0(B_0 - Y)} = (A_0 - B_0)kt \quad (47)$$

donde: A_0 = concentración inicial de A

B_0 = concentración inicial de B

Observándose que; 1) los datos obtenidos se ajustaban a una recta sólo en los primeros puntos (es decir, sólo al inicio de la reacción), ver la figura 49 y la tabla XXXI, 2) Al cambiar la concentración relativa de los reactivos, cambiaba la constante de velocidad.

TABLA XXXI. Reacción de Cu+Cu(TPEN). 2do orden irrev.

Cu(TPEN) + Cu(II) / [Cu(TPEN)] = .52mM; [Cu] = .605mM

pH=4.00	$\ln[(A_0 - Y)/(B_0 - Y)]$	tiempo (s)
	+ .198867	6.00
	+ .196348	9.00
	+ .203052	12.00

$k(\text{obs}) = +2.7813E+01 \quad +/- \quad 1.118E-08$

$\ln = +1.7481E-01 \quad +/- \quad 9.728E-07$

corr = .999500208153

Cu(TPEN) + Cu(II) / k(obs) 2do Ord. Irr.
 $\ln[(B_0-Y)/(A_0-Y)]$

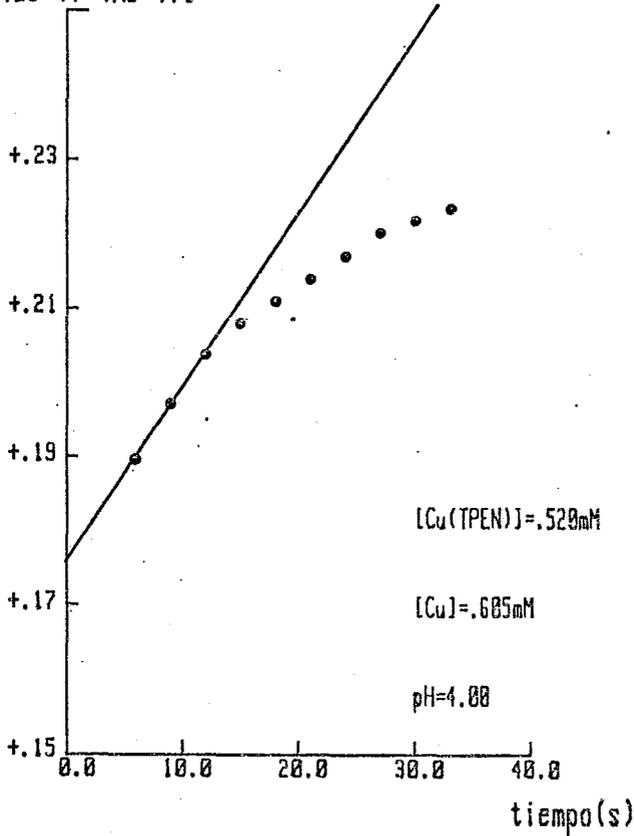


Figura 49. $\ln[(B_0-Y)/(A_0-Y)]$ vs tiempo.

El comportamiento señalado antes usualmente indica que la reacción tratada es reversible. Es menester entonces tratar los datos con una ecuación que contemple el proceso completo, es decir, que considere el paso reversible de la reacción[18]. Para

poder hacerlo es preciso integrar la ecuación diferencial que surge de la reacción reversible. Esto es:



en donde la aparición de C se expresa como:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_f C_A C_B - k_d C_C \quad (49)$$

Si las concentraciones de las especies involucradas se expresan como:

$$C_A = A_0 - Y ; C_B = B_0 - Y ; C_C = Y \quad (50)$$

donde A_0 y B_0 son las concentraciones iniciales de A y B, sustituyendo estas expresiones en (50), se tiene:

$$\frac{dY}{dt} = k_f (A_0 - Y) (B_0 - Y) - k_d Y \quad (51)$$

La integración de la ecuación anterior genera la siguiente expresión:

$$\ln \left[\frac{(2Y - Q - R)}{(2Y - Q + R)} \right] = \ln \left[\frac{(Q - R)}{(Q + R)} \right] + k_f R t \quad (52)$$

en la ecuación (52), los términos R y Q son:

$$Q = \left(\frac{A_0 B_0}{Y_e} \right) + Y_e ; \quad R = (Q^2 - 4A_0 B_0)^{\frac{1}{2}}$$

Al graficar el lado derecho de la ecuación (52) vs el tiempo, se obtiene una recta cuya pendiente es $k_f R$.

Los datos procesados así se muestran en la tabla XXXII, donde a la vez se indica directamente el valor de la constante observada para las condiciones usadas obtenida como: el valor de la pendiente de la recta dividido por el valor de R. En la

figura 50 se presenta la recta obtenida con los coeficientes generados.

TABLA XXXII. Reacción Cu+Cu(TPEN). 2do orden reversible		
Cu(TPEN) + Cu(II) / [Cu(TPEN)] = .52mM; [Cu ²⁺] = .105mM		
pH=4.00	$\ln[(2Y-Q-R)/(2Y-Q+R)]$	tiempo(s)
	+2.885208	6.00
	+3.101630	9.00
	+3.331854	12.00
	+3.503536	15.00
	+3.638310	18.00
	+3.725445	21.00
	+3.983578	24.00
	+4.217570	27.00
	+4.359827	30.00
	+4.526449	33.00
$r(\text{obs}) = +4.2167E+01 \quad +/- \quad 4.047E-06$ $\ln = +2.5681E+00 \quad +/- \quad 1.848E-03$ $\text{corr} = .998497424394$		

Y a continuación se presentan, en la figura 51, las rectas correspondientes a otras concentraciones de los reactivos, usadas para comprobar la constancia de la constante de velocidad respecto a la variación de las concentraciones. De los valores obtenidos puede deducirse que la constante de velocidad no varía.

En las figuras 52 a 55 se muestran las gráficas de la expresión integrada de segundo orden reversible para cada uno de los valores de pH en que se trabajó. En la tabla XXXIII se presentan los valores de las constantes obtenidas por medio de la regresión.

Cu(TPEN) + Cu(II) / k(obs) 2do Ord. Rev.
 $\ln[(2Y-Q-R)/(2Y-Q+R)]$

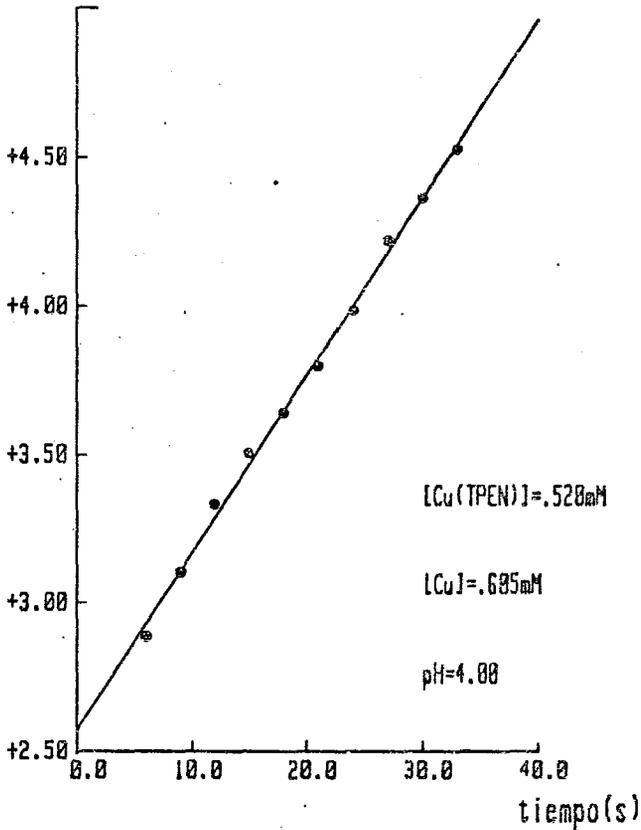


Figura 50. $\ln[(2Y-Q-R)/(2Y-Q+R)]$ vs tiempo, pH = 4.00.

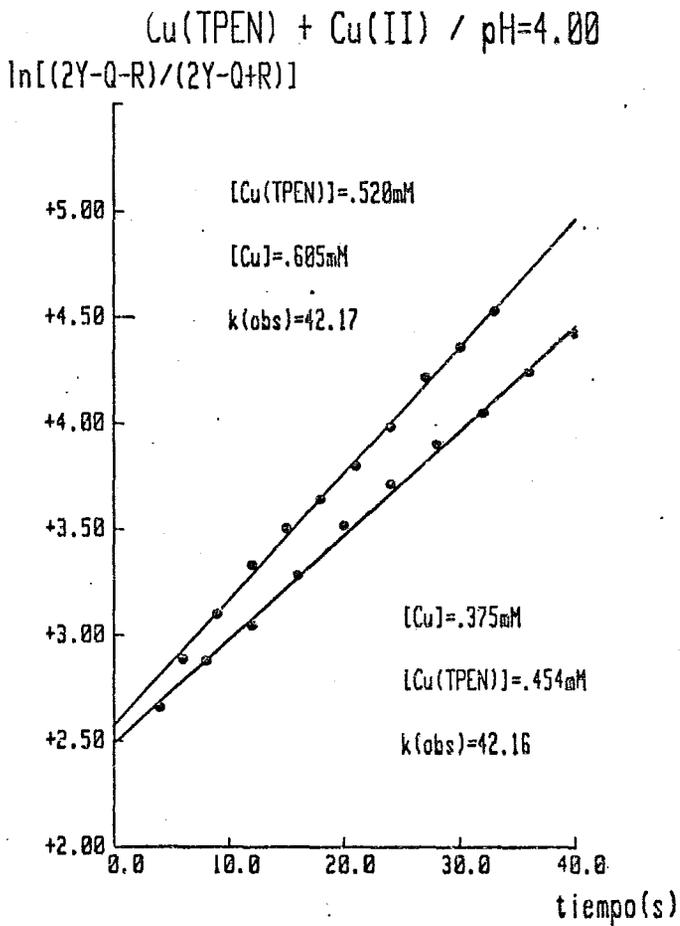


Figura 51, Gráfica de $\ln[(2Y-Q-R)/(2Y-Q+R)]$, para dos juegos de concentraciones.

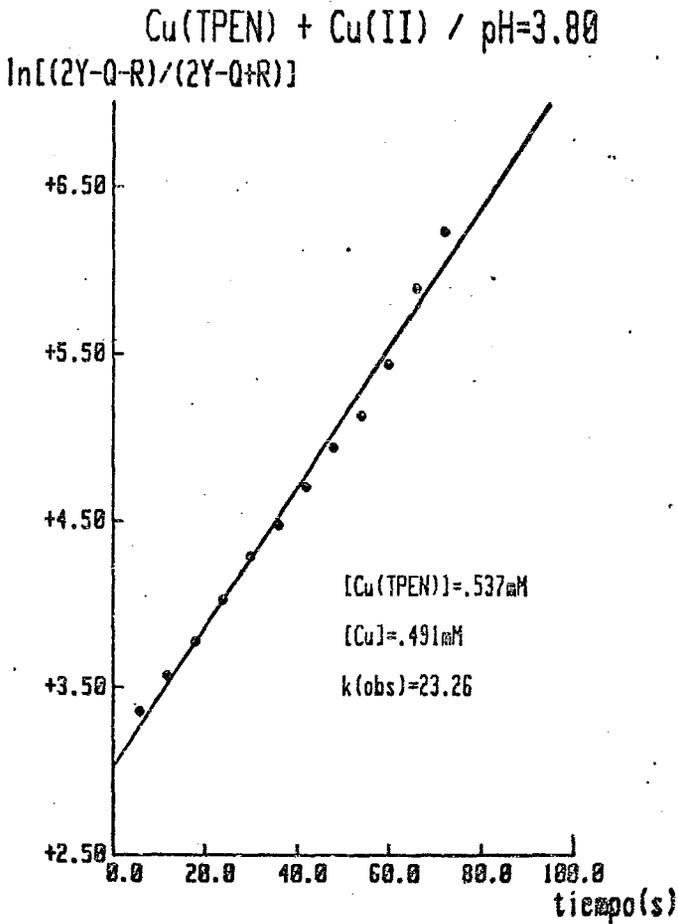


Figura 52. $\ln[(2Y-Q-R)/(2Y-Q+R)]$ vs tiempo; pH = 3.80.

Cu(TPEN) + Cu(II) / pH=3.50
 $\ln[(2Y-Q-R)/(2Y-Q+R)]$

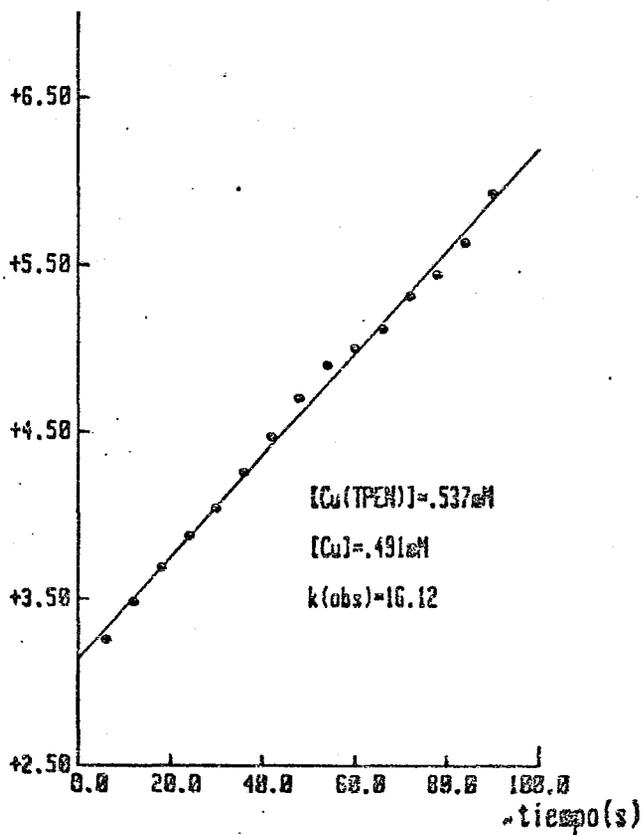


Figura 53. $\ln[(2Y-Q-R)/(2Y-Q+R)]$ vs tiempo; pH = 3.50.

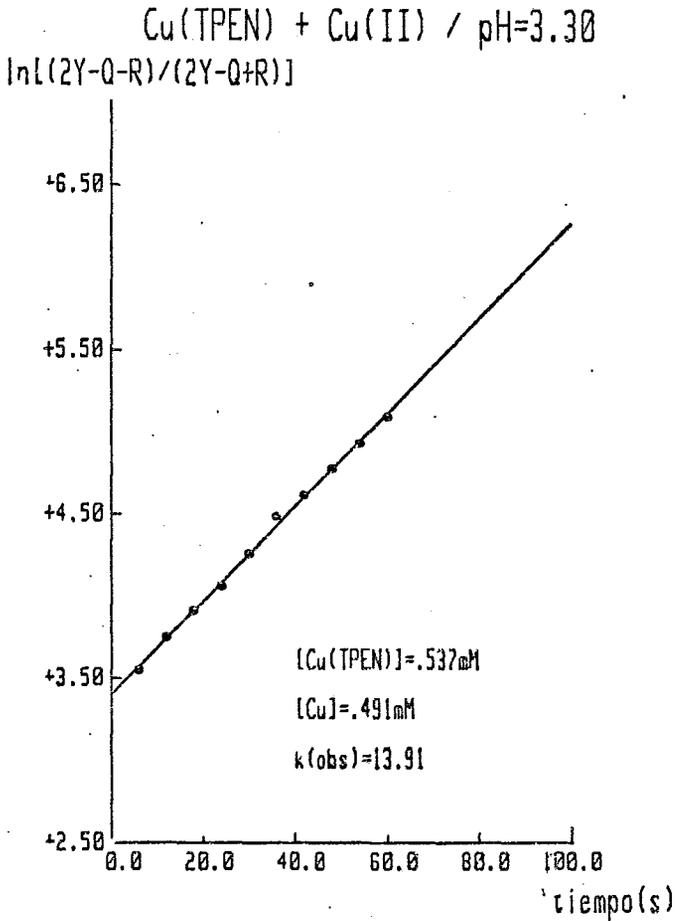


Figura 54. $\ln[(2Y-Q-R)/(2Y-Q+R)]$ vs tiempo; pH = 3.30.

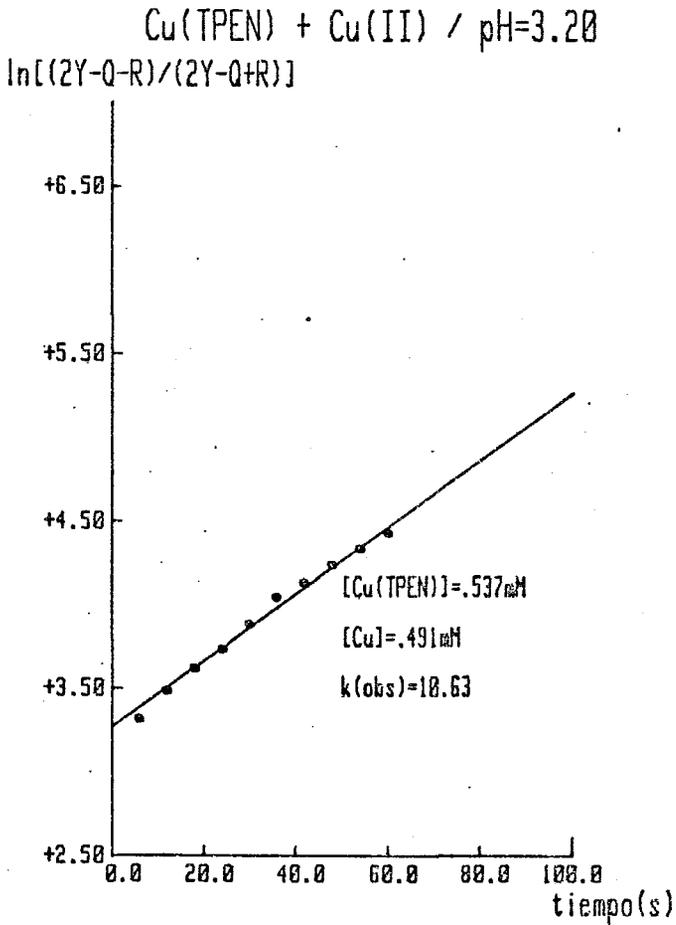


Figura 55. $\ln[(2Y-Q-R)/(2Y-Q+R)]$ vs tiempo; pH = 3.20,

TABLA XXXIII. Reacción de Cu+Cu(TPEN). Valores de $k(2do)$.

Cu(TPEN) + Cu(II) / pH=4.00

[Cu(TPEN)]=0.52mM; [Cu]=0.605mM

$k(obs)=+4.217E+01$ +/- $2.71E-06$
 $in=+2.568E+00$ +/- $1.23E-03$
 $corr= .9985$

[Cu(TPEN)]=0.454mM; [Cu]=0.375mM

$k(obs)=+4.217E+01$ +/- $1.01E-05$
 $in=+2.486E+00$ +/- $6.25E-03$
 $corr= .9987$

[Cu(TPEN)]=0.537mM; [Cu]=0.491mM

pH=3.80

$k(obs)=+2.227E+01$ +/- $3.57E-05$
 $in=+3.070E+00$ +/- $5.91E-02$
 $corr= .9959$

pH=3.50

$k(obs)=+1.714E+01$ +/- $1.12E-05$
 $in=+3.126E+00$ +/- $3.35E-02$
 $corr= .9980$

pH=3.30

$k(obs)=+1.392E+01$ +/- $6.71E-05$
 $in=+3.395E+00$ +/- $9.30E-02$
 $corr= .9990$

pH=3.30

$k(obs)=+1.075E+01$ +/- $6.72E-05$
 $in=+3.417E+00$ +/- $9.32E-02$
 $corr= .9994$

III.4. Tratamiento de los datos.

III.4.1. El sistema considerado

En la tabla XXXIV y en la figura 56 se muestran los valores obtenidos de la constante de velocidad de segundo orden respecto al pH. Considerándolas, se tiene que el sistema puede caracterizarse como sigue: 1) la velocidad de reacción depende de la concentración de ambos reactivos. Así, en el intervalo de concentraciones empleado:

$$\frac{[Cu_2(TPEN)]}{dt} = k_1 [Cu] [Cu(TPEN)] - k_{-1} [Cu_2(TPEN)]$$

es decir, es una reacción de segundo orden reversible; 2) según lo observado en la tabla XXXIV y la figura 56, la velocidad de reacción depende del pH. El comportamiento observado es indicativo de que existe una especie cuya concentración depende del pH. El perfil observado en la figura 56 indica que la constante que define al equilibrio está lejos del intervalo de pH usado, dado que la constante aumenta con respecto al pH, entonces conviene observar como varía $k(\text{obs})$ vs $1/[H]$. Ello se muestra en la figura 57 y en la tabla XXXV.

TABLA XXXIV. Reacción de $\text{Cu} + \text{Cu}(\text{TPEN})$. Valores de $K(2^{\text{do}})$
vs pH.

$\text{Cu}(\text{TPEN}) + \text{Cu}(\text{II}) / k(\text{obs})$ vs pH

---	-- pH --	- k(obs) -
	3.2	10.6
	3.3	13.9
	3.6	17.1
	3.8	23.7
	4.0	42.0

$\text{Cu}(\text{TPEN}) + \text{Cu}(\text{II}) / k(\text{obs})$ vs pH
- k(obs) -

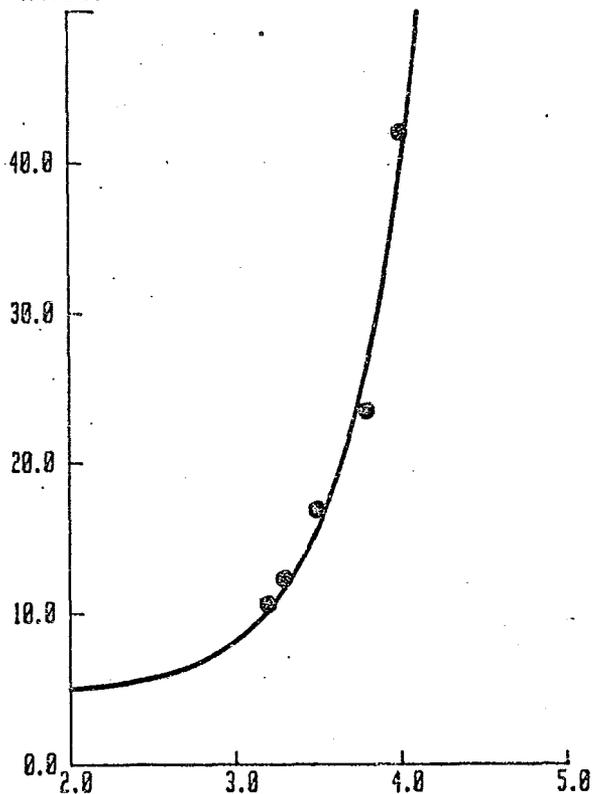


Figura 56. Gráfica de $k(\text{obs})$ vs pH,

- pH -

TABLA XXXV. Reacción de Cu+Cu(TPEN). $k(2do)$ vs $1/[H]$.

	$1/[H]$	$k(obs)$
	1594.9	10.4
	1995.3	13.6
	3162.3	17.1
	6309.6	23.7
	10000.0	42.0
K_{HT}	$k\{Cu(TPENH)\} =$.0035 +/- 0.000
	$k\{Cu(TPEN)\} =$	5.4744 +/- .004
		Corr = .98408

Cu(TPEN) + Cu(II) / $k(obs)$ vs $1/[H]$
 $k(obs)$

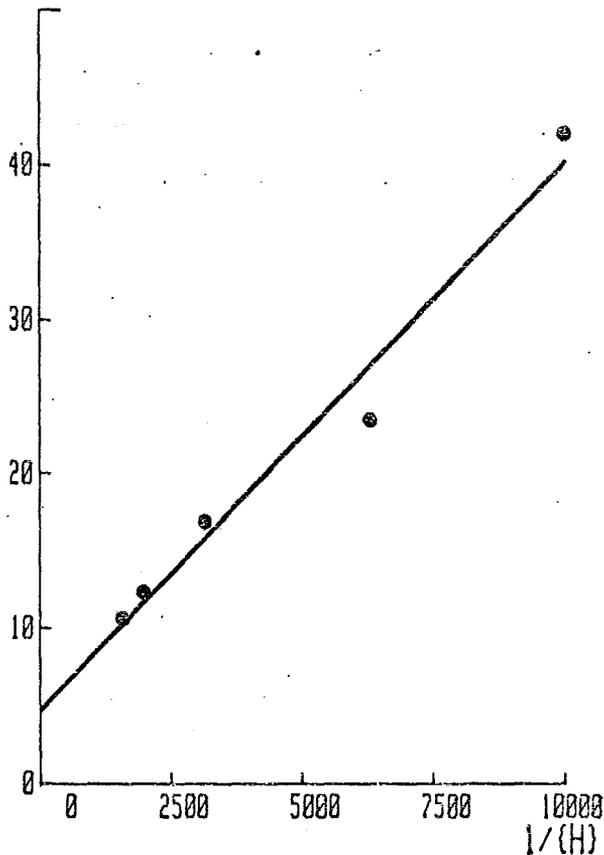
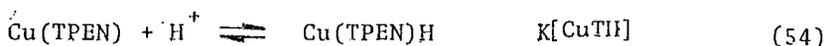


Figura 57. Gráfica de $k(obs)$ vs $1/[H]$.

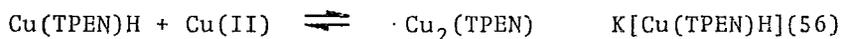
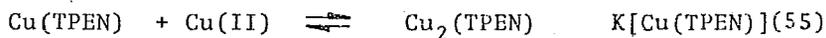
La gráfica de $k(\text{obs})$ vs $1/[\text{H}]$, presenta una recta cuya ordenada al origen es diferente de cero. Ello sugiere que hay dos términos en la ley de velocidad, uno de los cuales depende del pH. Ello implica que hay dos pasos que controlan la velocidad y que están precedidos por un equilibrio de desprotonación rápido. Es decir, las dos formas (protonada y desprotonada) del equilibrio precedente son reactivas y la constante de equilibrio es pequeña.

III.4.2. El modelo usado,

De lo presentado en el parágrafo anterior, se puede sugerir un modelo que puede esquematizarse como se indica a continuación:



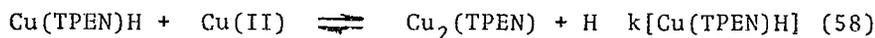
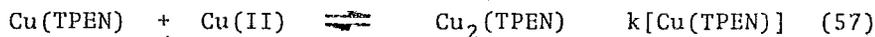
esto es, existe un equilibrio en el cual el complejo se protona. Esto trae como consecuencia que en el caso de la determinación del equilibrio, se tenga:



esto es, existen dos contribuciones a la constante de equilibrio, una dependiente y otra independiente del pH.

Por lo que concierne a las determinaciones cinéticas, se

tiene que cada una de las formas del Cu(TPEN), reaccionará con diferente velocidad con el Cu(II), esto es:



Con el modelo anterior se tiene que una expresión que define el comportamiento de la constante de equilibrio respecto a la concentración de protones es:

$$K(\text{est}) = K[\text{Cu(TPEN)}] + \frac{K[\text{CuTH}]K[\text{Cu(TPEN)H}]}{[\text{H}]} \quad (59)$$

en donde las constantes están definidas en las ecuaciones (54) a (56). Por otro lado se tiene que para las determinaciones cinéticas la ley de velocidad se puede expresar como:

$$k(\text{obs}) = k[\text{Cu(TPEN)}] + \frac{K[\text{CuTH}]k[\text{Cu(TPEN)H}]}{[\text{H}]} \quad (60)$$

en la cual se tienen las constantes definidas en las ecuaciones (54), (57) y (58).

Haciendo uso de las ecuaciones (59) y (60), es posible determinar los valores de las constantes. En este caso y debido al desconocimiento que se tiene de $K[\text{CuTH}]$, se tendrá que se puede determinar un valor compuesto ($K[\text{CuTH}]K[\text{Cu(TPEN)H}]$ y $K[\text{CuTH}]k[\text{Cu(TPEN)H}]$) y un valor de la constante que no depende de la concentración de protones ($K[\text{Cu(TPEN)}]$ y $k[\text{Cu(TPEN)}]$).

Con las ecuaciones anteriores se pueden precisar los datos para obtener los valores de las constantes. Esto se muestra en

la figura 47 y en la tabla XXIX, para las constantes de equilibrio y en la figura 57 y en la tabla XXXV para las constantes de velocidad.

III.4.3. Presentación de los parámetros.

Los valores obtenidos para las constantes, se muestran a continuación:

Equilibrio:

$$K[\text{CuTH}]K[\text{Cu(TPEN)H}] = 0.056$$

$$K[\text{Cu(TPEN)}] = 6.64 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$$

Velocidad:

$$K[\text{CuTH}]k[\text{Cu(TPEN)H}] = 3.5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k[\text{Cu(TPEN)}] = 4.5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

III.5 Conclusiones.

Como resultado de la observación de una reacción lateral presente en la reacción entre Cu(II) y TPEN, aparentemente se han aislado y caracterizado dos compuestos de este ligante con diferentes proporciones del ion metálico. Con experimentos adicionales se ha demostrado que la proporción de Cu(II) a ligante presente para cada uno de los compuestos es 1:1 y 2:1. Se ha demostrado que la formación del compuesto binuclear es el resultado de un ataque del ion metálico libre a una molécula del complejo mononuclear. Se ha determinado que esta segunda reacción se lleva a cabo en todo el intervalo de pH empleado. El intervalo empleado de pH no se ha ampliado, pues, a valores de pH mayores a 4.00 (límite superior); se observaron interferencias producidas por el acetato del amortiguador. El comportamiento de las constantes de velocidad y de equilibrio frente al pH indican que existen dos formas con diferente grado de protonación del complejo (1:1), siendo ambas reactivas frente al ataque del cobre libre. Se han determinado los valores de

las constantes de equilibrio y de velocidad para la reacción, dilucidando cuál es el valor de la contribución de cada una de las formas. Desafortunadamente fue imposible determinar el valor de la constante de equilibrio de protonación, de manera que a su vez también fue imposible determinar el valor de las constantes de velocidad y de equilibrio correspondientes a la especie protonada. Esto a su vez trae como consecuencia que las constantes de velocidad de la reacción inversa tampoco puedan determinarse.

CAPITULO IV.

Reacción entre Fe(TPEN) y Cu(II).

IV.1. Desquelatación auxiliada por iones metálicos.

IV.1.1. Generalidades.

Cuando un ión metálico se encuentra unido a cierto tipo de ligantes, estos pueden ser atacados por iones metálicos que se encuentren libres en la disolución, de tal modo que el ligante intercambia el ión original por el atacante. Estas reacciones, que involucran el intercambio de una especie ácida por otra, esto es, una especie deficiente en electrones por otra, se conocen como sustitución electrofílica (S_E) [22e]. Estas reacciones son catalizadas a menudo por la presencia de protones en el medio. La mayor parte de estas reacciones siguen cinéticas simples de segundo orden. En algunas ocasiones se han observado desviaciones en este comportamiento, cuando se hace uso de concentraciones muy grandes del ión metálico entrante. Usualmente la reacción se ha expresado como:



en donde el ión metálico entrante primero forma un complejo bi-

nuclear con el complejo original y expulsa al otro ión. Este tipo de reacciones han sido seguidas por medio de métodos espectroscópicos y polarográficos. Este último método solo se ha usado en contadas ocasiones.

Como se ha indicado, estas reacciones están gobernadas por: la concentración del ión entrante, la concentración del complejo original y el pH. En el caso de la existencia de intermediarios binucleares detectables, la velocidad de reacción se verá muy influida por la estabilidad del complejo binuclear[49,50]. Se ha observado que también la velocidad de reacción relativa entre dos iones depende de los factores señalados. La eficiencia de sustitución dependerá de ambos, el ión metálico entrante y el saliente, así como del ligante mismo. Lo anterior, aunado al amplio espectro de velocidades presentado por los diferentes iones metálicos ha dado lugar al estudio exhaustivo de este tipo de reacciones

IV.1.2 Análisis cinético diferencial de iones metálicos.

Como resultado de un estudio muy extenso de la cinética de ligantes multidentados[51], realizada por Margerum y colaboradores, en una serie titulada "Multidentate ligand kinetics", y en particular como resultado del estudio de un ligante hexadentado, llamado 1,2-diamino-ciclohexano-N,N',N',N' tetraacetato (CyDTA), los autores proponen un nuevo método analítico[52,53], que des-

cansa en las diferencias de comportamiento cinético que muestran las reacciones de los complejos de este ligante. Al método se le conoce con el nombre de análisis cinético diferencial y consiste básicamente en lo siguiente:

1. La disolución que se desea analizar se mezcla con el ligante.
2. Al tiempo cero, se añade un exceso de algún ión metálico que pueda sustituir a los iones presentes en la disolución problema. (usualmente Cu, Pb o Hg; dependiendo de la mezcla que se tenga).
3. Después de añadir el ión secuestrante, se sigue el cambio de absorbancia respecto al tiempo.
4. Como la velocidad de reacción depende de la concentración de protones, el pH debe ajustarse con un amortiguador. El pH puede ajustarse de tal manera que las velocidades de reacción de algunos de los complejos sean suficientemente lentas como para estudiarse con los métodos comunes de detección.
5. Debido a que la velocidad de aparición del complejo del ión secuestrante es proporcional a la constante de velocidad de disociación de los complejos en la solución, multiplicados por la concentración de estos, es decir:

$$\frac{d[M^S]}{dt} = k_{d1}[M^1L] + k_{d2}[M^2L] + \dots + k_{dn}[M^nL] \quad (62)$$

donde M^S es el ión secuestrante; M^1, M^2, \dots , etc., son los diferentes iones metálicos de la disolución; k_{d1}, k_{d2}, \dots , son las constantes de velocidad de disociación de los iones respectivos del ligante usado. Estas constantes varían mucho de un metal a otro. Y se hace entonces necesario determinar el valor de cada una de éstas, en

las condiciones de reacción empleadas, para poder determinar la concentración de los iones en la disolución. Esta determinación se hace con disoluciones patrón en las mismas condiciones que las de la muestra que se someterá a análisis.

6. Dadas las características del método, la temperatura y la fuerza iónica, además del pH, deben mantenerse constantes,

IV.1.3. Posibles aplicaciones del TPEN al análisis cinético diferencial.

En virtud de la gran aplicabilidad del método y dado que en los artículos presentados por Margerum y colaboradores[53] no se hace mención del Fe(II), debido quizá a su comportamiento electroquímico, se ha tratado de caracterizar el sistema que sigue: Fe(TPEN) + Cu(II), con objeto de prescribir el campo de aplicación de este ligante respecto al método analítico descrito.

Debido a la gran estabilidad del complejo de Fe(II) con el TPEN, este método resulta muy conveniente para determinar la presencia de Fe(II) en disoluciones que también tienen Fe(III). Ya que absorben en regiones superpuestas del espectro, y causan interferencias para la determinación espectrofotométrica (ver figura 58). Sin embargo, la velocidad de sustitución de Cu(II) en ambos complejos es muy diferente. De esta manera se tiene que el uso de este ligante podría rendir en principio buenos resultados.

Con objeto de demostrar la aplicabilidad de este compuesto,

se ha efectuado el estudio que se detalla a continuación.

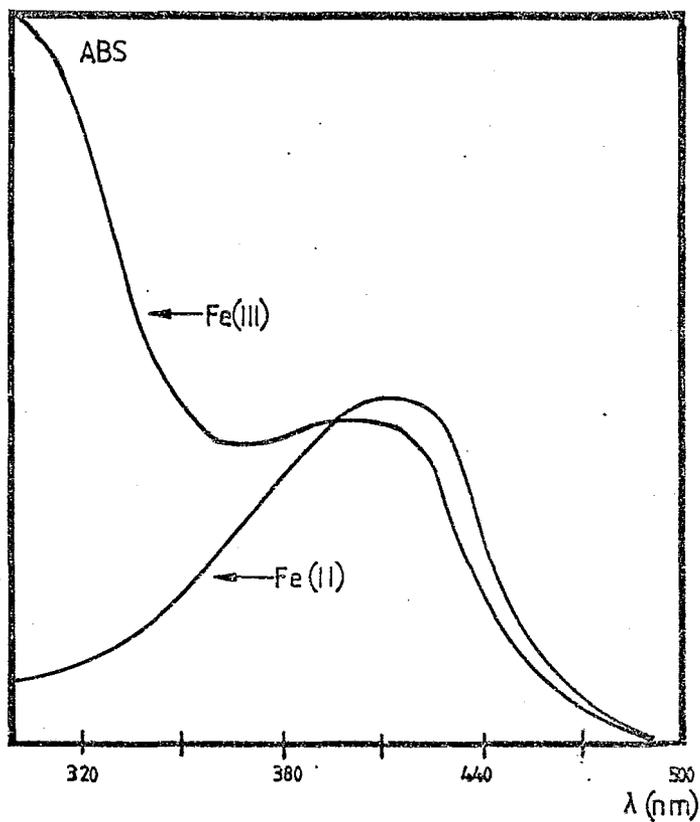


Figura 58. Espectro electrónico de los complejos de Fe(III) y Fe(II) con TPEN.

IV.2. Parte experimental.

IV.2.1. Disoluciones.

Como en los casos anteriores, todos los reactivos empleados fueron grado analítico. Las disoluciones de Fe(II) se prepararon a partir del elemento metálico puro (hierro reducido) y ácido perclórico. La disolución patrón de Fe(II) se caracterizó por medio del método descrito en el en el capítulo II. Todas las disoluciones de Cu(II) se elaboraron a partir de un patrón del ion, confeccionado por medio de la dilución de una ampollita con 1g del mismo (titrisol de Merck de México). El pH de las disoluciones así producidas se ajusta a un valor inferior a tres para prevenir la oxidación o la precipitación de hidróxidos. La disolución del complejo de Fe(II) con el ligante, se hace realizando una mezcla de cantidades equimoleculares de éste y de Fe(II). Esta disolución se caracteriza midiendo la absorbancia de una dilución de la disolución original en 416nm. Esta prueba se llevó a cabo cada dos o tres días para detectar cualquier cambio. Se elaboró a su vez una disolución contaminada con Fe(III), mostrando el espectro que se presenta en la figura 58. En todos los experimentos se ha usado KCl (J.T. Baker), para mantener la fuerza iónica constante. El amortiguador destinado a mantener el pH de la disolución constante, ha sido ácido acético/acetato de sodio (J.T. Baker), y para hacer cambiar el pH de un experimento a otro se ha empleado ácido clorhídrico 1.0 M (J.T. Baker). To-

das las preparaciones fueron efectuadas usando la misma cantidad de una disolución que tenía KCl y amortiguador, diluyéndose para obtener los valores de concentración deseados.

IV.2.2. Condiciones de reacción.

Todas las disoluciones se prepararon con la misma fuerza iónica constante (0.3M KCl) y una concentración del amortiguador de 1.5×10^{-2} M. La concentración de las disoluciones de partida fue de 1M(KCl) y de 5×10^{-2} M del amortiguador. El intervalo de pH estudiado fue de 3.20 a 4.75. La temperatura de trabajo fue 25 ± 1 .

IV.2.3. Instrumentos.

Todas las determinaciones cinéticas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Baush & Lomb mod. Spectronic 2000, con una celda termostatada fabricada en el laboratorio. La temperatura se controló con un baño de temperatura constante Thermoline mod. 750. La temperatura se midió dentro de la celda. Las medidas de pH se obtuvieron con un potenciómetro digital Conductronic modelo 130 de dos cifras decimales. Todos los datos se procesaron con una computadora HP 9816.

IV.2.4. Procedimiento.

Los experimentos preliminares demostraron que era posible trabajar en condiciones de primer orden. Para obtener los datos, se han preparado disoluciones del complejo de concentración conocida, con diferentes valores de pH cada una. La concentración de la disolución patrón con la cual se prepararon todas las disoluciones del complejo Fe(TPEN), era de $8,9 \times 10^{-4}$. Esta disolución se diluyó en relación 1:10 (2,5 mL a 25 mL), la fuerza iónica de las disoluciones fué de 0,3M (7,5 mL (KCl 1M) en 25 mL) y el pH se controló con amortiguador $1,5 \times 10^{-2}$ (7,5 mL acetato 5×10^{-2} M en 25 mL). También se ha preparado una disolución de Cu(II) para cada uno de los valores de pH empleados. Estas disoluciones se hicieron diluyendo la disolución original (0.15736M de Cu(II) 3.5 mL en 10 mL) de manera que la disolución resultante tuviese una concentración de $5,08 \times 10^{-2}$ M. Las disoluciones tenían una fuerza iónica de 0.3M (3 mL (KCl) en 10 mL) y la concentración del amortiguador fue de $1,5 \times 10^{-2}$ M (3 mL (amortiguador) en 10 mL). Cada experimento se realizó llevando a cabo la siguiente secuencia: En una celda de vidrio de 3 mL de capacidad se ponen 2.5 mL de una disolución de Fe(TPEN) $8,9 \times 10^{-5}$ M.

A esta disolución se le añaden: 50, 100, 200, 250 o 275 μ L de una disolución del blanco con fuerza iónica y amortiguador de concentración idéntica a las de todas las disoluciones preparadas.

La mezcla se agita y se deja estabilizar hasta que la temperatura del seno de la disolución es de $25 \text{ C}^{\pm} 0.1$.

Así la etapa siguiente consiste en añadir 250, 200, 100, 50 o 25 μL respectivamente, de una disolución Cu(II) $5.51 \times 10^{-2} \text{ M}$ con fuerza iónica y amortiguador con la misma concentración.

En todos los experimentos el volumen total fue de 2.8 mL. El curso de todos los experimentos fue el que se indica a continuación:

1. En la celda de referencia se puso una solución del blanco.
2. En la celda de observación se colocan 2.5 mL de Fe(TPEN) $8.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ que al diluirse a 2.8 mL será de $7.95 \times 10^{-5} \text{ M}$. Esto se comprueba espectrofotométricamente (véase la figura 59).
3. A esta disolución se le añaden volúmenes adecuados del blanco y disolución de Cu(II) . La disolución se agita con una espátula recubierta con teflón y se mide entonces la variación de la absorbancia respecto al tiempo. El descuido en la agitación de la muestra con los dos reactivos provocará la aparición de un trazo ondulado. Se hicieron una serie de experimentos en las longitudes de onda de 430, 400 y 416 nm, sin observar cambios en la velocidad de reacción. Adicionalmente se hicieron experimentos en los cuales la observación se hizo en la región de aparición del complejo de Cu(II) ($\lambda = 692 \text{ nm}$, $\epsilon = 175 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) y tampoco se observaron cambios en la velocidad de reacción. Los experi-

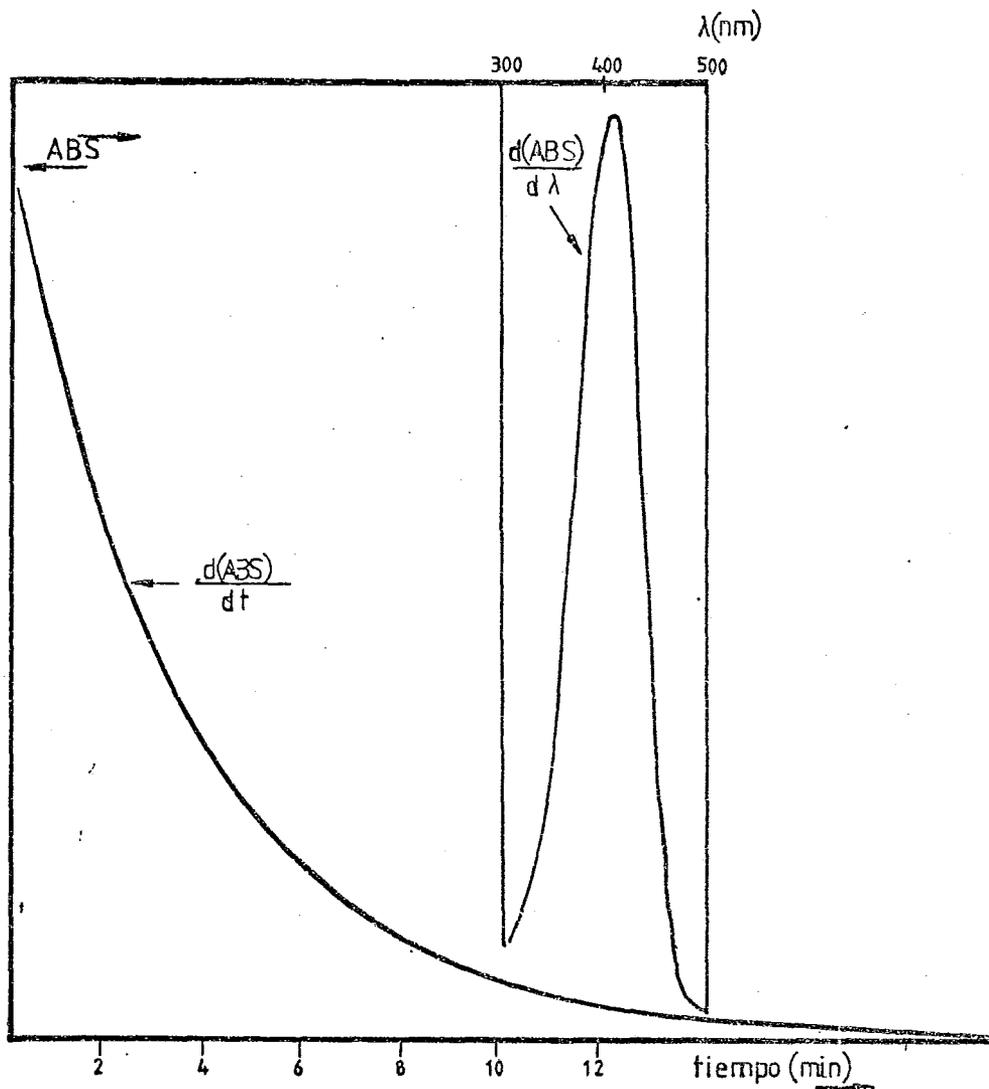


Figura 59. Banda de absorción de Fe(TPEN) y trazo observado de la reacción con Cu(II).

mentos se realizaron en $\lambda = 416 \text{ nm}$, por ser esa la longitud de mayor absorción. Para conocer el pH exacto de las disoluciones se llevó a cabo el mismo experimento para cada pH usado, de tal modo que el volumen fuese adecuado para sumergir el electrodo en la disolución. Las reacciones llevada a cabo de esta manera no mostraron cambios apreciables en el pH.

IV.3. Resultados.

IV.3.1. Las constantes observadas.

Los valores de las constantes de velocidad se determinaron para cada concentración de cobre y en cada uno de los valores de pH empleados. El trazo registrado ($dABS/dt$, véase la figura 59), se procesa por medio de la regresión lineal de los valores obtenidos del logaritmo de la absorbancia, para cada valor de tiempo. En la tabla XXXVI se presenta como muestra de una de las corridas tabulándose ABS vs tiempo. A continuación en la misma tabla se presentan los valores del $\ln(ABS)$ para cada tiempo, junto con los valores obtenidos por medio de la regresión. Los valores de concentración de $Cu(II)$ empleados fueron de:

4.91mM, 3.96mM, 1.96mM, 0.98mM, 0.50mM.

Y por otro lado los valores de pH en los que se realizó el estudio fueron:

4.75, 4.05, 3.85, 3.50 y 3.20.

Los valores de las constantes de velocidad para los expe-

rimentos se presentan en la tabla XXXVII.

TABLA XXXVI..Valores de Absorbancia vs tiempo y de ln(ABS) vs tiempo.		
Fe(TFER) + Cu(II) / [Cu]=4.91mM / pH=3.21		
tiempo(s)	-ABS-	
60.	0.410	
72.	0.365	
84.	0.320	
96.	0.282	
108.	0.255	
120.	0.222	
132.	0.195	
144.	0.172	
156.	0.151	
168.	0.135	
180.	0.121	
192.	0.105	
204.	0.096	
216.	0.081	
228.	0.075	
240.	0.065	
252.	0.060	
276.	0.055	
288.	0.050	
PROCESADO	ln(ABS)	tiempo(s)
	-0.8916	60.00
	-1.0079	72.00
	-1.1394	84.00
	-1.2658	96.00
	-1.3655	108.00
	-1.5051	120.00
	-1.6348	132.00
	-1.7603	144.00
	-1.8905	156.00
	-2.0025	168.00
	-2.1120	180.00
	-2.2538	192.00
	-2.3434	204.00
	-2.5173	216.00
	-2.5903	228.00
E(obs)=-1.023E-02 +/- 4.75E-09		
ln=-2.78E-01 +/- 1.11E-04		
CORREL. 0.997		

TABLA XXXVII. Valores de las constantes de velocidad
de primer orden para cada concentración.
Fe(TFEN) + Cu(II) / pH=4.75

[Cu]=4.91mM	
k(obs)=-1.047E-03	+/- 7.62E-11
ln=-2.504E-01	+/- 1.83E-04
corr=-.9997	
[Cu]=4.91mM	
k(obs)=-9.317E-04	+/- 1.10E-10
ln=-1.568E-01	+/- 2.35E-04
corr=-.9998	
[Cu]=0.98mM	
k(obs)=-2.698E-04	+/- 1.38E-11
ln=-2.119E-01	+/- 5.09E-05
corr=-.9985	

Fe(TFEN) + Cu(II) / pH=4.50

[Cu]=4.91mM	
k(obs)=-1.165E-03	+/- 7.93E-11
ln=-2.211E-01	+/- 5.90E-04
corr=-.9997	
[Cu]=3.96mM	
k(obs)=-8.417E-04	+/- 2.16E-10
ln=-3.024E-01	+/- 1.41E-03
corr=-.9991	
[Cu]=1.96mM	
k(obs)=-4.572E-04	+/- 5.24E-11
ln=-2.391E-01	+/- 6.77E-04
corr=-.9999	
[Cu]=0.98mM	
k(obs)=-2.410E-04	+/- 5.48E-11
ln=-2.205E-01	+/- 7.07E-04
corr=-.9996	

TABLA XXXVII (continuación)

Fe(TPEN) + Cu(II) / pH=4.05

[Cu]=4.91mM

k(obs)=-2.489E-03 +/- 8.52E-09
 in=-3.532E-02 +/- 1.21E-02
 corr=-.9937

[Cu]=3.96mM

k(obs)=-1.708E-03 +/- 3.90E-09
 in=-1.982E-01 +/- 8.21E-03
 corr=-.9992

[Cu]=1.96mM

k(obs)=-7.939E-04 +/- 1.56E-09
 in=-2.562E-01 +/- 5.03E-03
 corr=-.9999

[Cu]=0.98mM

k(obs)=-3.917E-04 +/- 1.56E-09
 in=-2.162E-01 +/- 5.04E-03
 corr=-.9998

[Cu]=0.50mM

k(obs)=-2.203E-04 +/- 1.56E-09
 in=-2.075E-01 +/- 5.04E-03
 corr=-.9998

TABLA XXXVII (continuación)

Fe(TPEN) + Cu(II) / pH=3.85

[Cu]=4.91mM

$k(\text{obs}) = -3.159\text{E}-03 \quad +/- \quad 1.95\text{E}-08$
 $in = -2.446\text{E}-01 \quad +/- \quad 7.39\text{E}-03$
 $corr = -.9997$

[Cu]=3.96mM

$k(\text{obs}) = -2.406\text{E}-03 \quad +/- \quad 1.55\text{E}-08$
 $in = -2.433\text{E}-01 \quad +/- \quad 6.55\text{E}-03$
 $corr = -.9999$

[Cu]=1.96mM

$k(\text{obs}) = -1.337\text{E}-03 \quad +/- \quad 1.01\text{E}-08$
 $in = -2.206\text{E}-01 \quad +/- \quad 5.21\text{E}-03$
 $corr = -.9999$

[Cu]=0.98mM

$k(\text{obs}) = -7.054\text{E}-04 \quad +/- \quad 1.01\text{E}-08$
 $in = -2.071\text{E}-01 \quad +/- \quad 5.21\text{E}-03$
 $corr = -.9999$

[Cu]=0.50mM

$k(\text{obs}) = -4.032\text{E}-04 \quad +/- \quad 1.01\text{E}-08$
 $in = -2.019\text{E}-01 \quad +/- \quad 5.21\text{E}-03$
 $corr = -.9999$

TABLA XXXVII (continuación)

Fe(TPEN) + Cu(II) / pH=3.50

[Cu]=4.91mM

k(obs)=-4.068E-03 +/- 9.45E-08
 in=-4.841E-01 +/- 2.14E-02
 corr=-.9934

[Cu]=3.96mM

k(obs)=-3.469E-03 +/- 6.34E-08
 in=-5.002E-01 +/- 1.89E-02
 corr=-.9938

[Cu]=1.96mM

k(obs)=-2.181E-03 +/- 1.95E-08
 in=-3.220E-01 +/- 1.01E-02
 corr=-.9996

[Cu]=0.98mM

k(obs)=-1.077E-03 +/- 1.96E-08
 in=-1.624E-01 +/- 1.01E-02
 corr=-.9995

[Cu]=0.50mM

k(obs)=-6.174E-04 +/- 1.96E-08
 in=-1.834E-01 +/- 1.01E-02
 corr=-.9997

TABLA XXXVII (FINAL)

Fe(TPEN) + Cu(II) / pH=3.20

[Cu]=4.91mM

k(obs)=-1.023E-02 +/- 1.62E-04
 in=-2.783E-01 +/- 3.79E-02
 corr=-.9997

[Cu]=3.96mM

k(obs)=-7.492E-03 +/- 9.65E-07
 in=-3.473E-01 +/- 2.68E-02
 corr=-.9997

[Cu]=1.96mM

k(obs)=-4.127E-03 +/- 2.42E-07
 in=-2.735E-01 +/- 1.87E-02
 corr=-.9998

[Cu]=0.98mM

k(obs)=-2.702E-03 +/- 4.11E-08
 in=-3.481E-01 +/- 9.45E-03
 corr=-.9987

[Cu]=0.50mM

k(obs)=-1.808E-03 +/- 2.40E-08
 in=-3.847E-01 +/- 1.19E-02
 corr=-.9991

En las figuras 60 a 65 se presentan los datos de absorbancia procesados, mostrados como puntos cuyas coordenadas son $\ln(\text{ABS})$ vs tiempo. Las rectas exhibidas se elaboraron con los coeficientes obtenidos por medio del ajuste de mínimos cuadrados de los datos transformados.

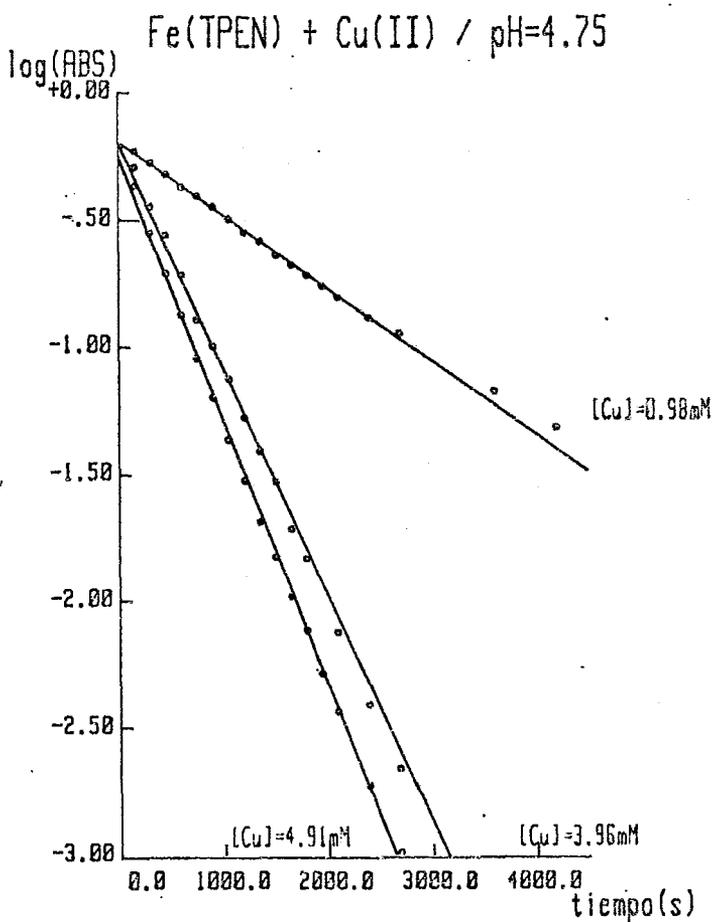


Figura 60. Gráfica de $\ln(\text{ABS})$ vs tiempo. $\text{pH}=4.75$.

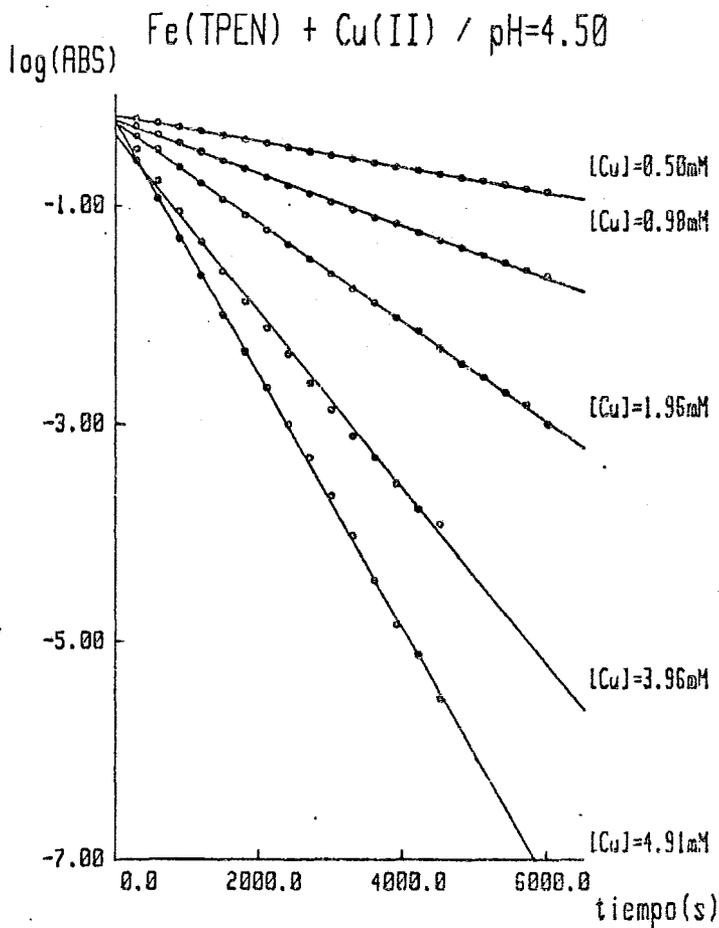


Figura 61. Gráfica de ln(ABS) vs tiempo, pH=4.50.

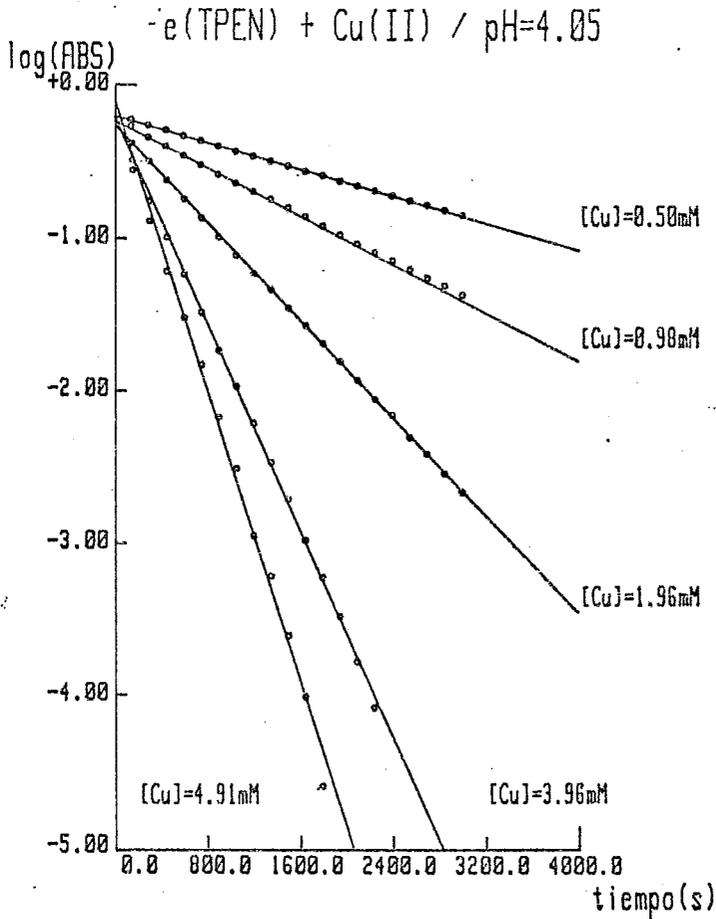


Figura 62. Gráfica de $\ln(\text{ABS})$ vs tiempo, $\text{pH}=4,05$.

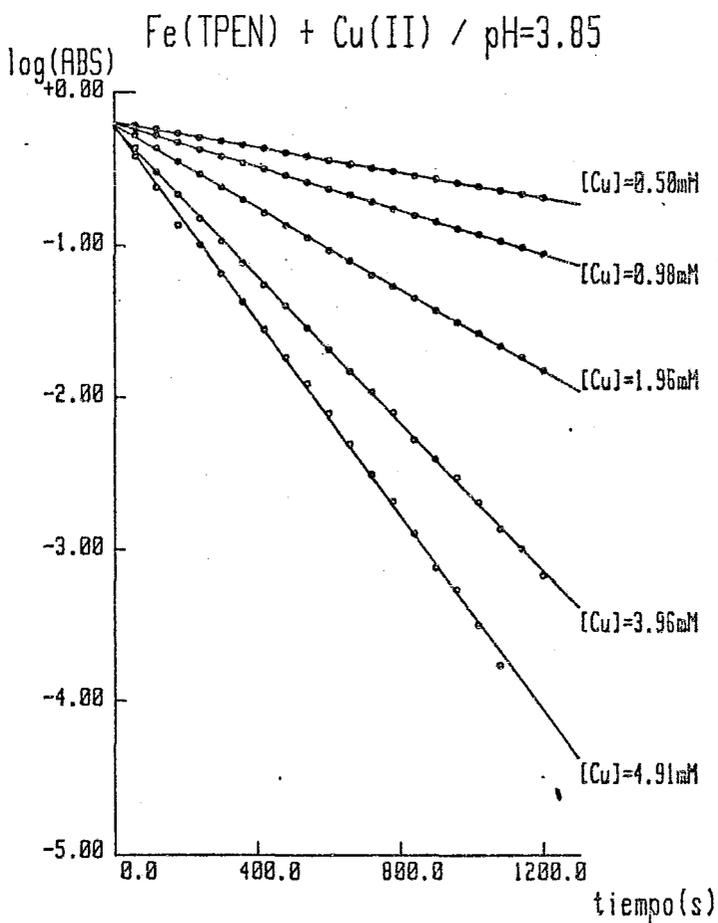


Figura 63. Gráfica de $\ln(\text{ABS})$ vs tiempo. $\text{pH}=3.85$.

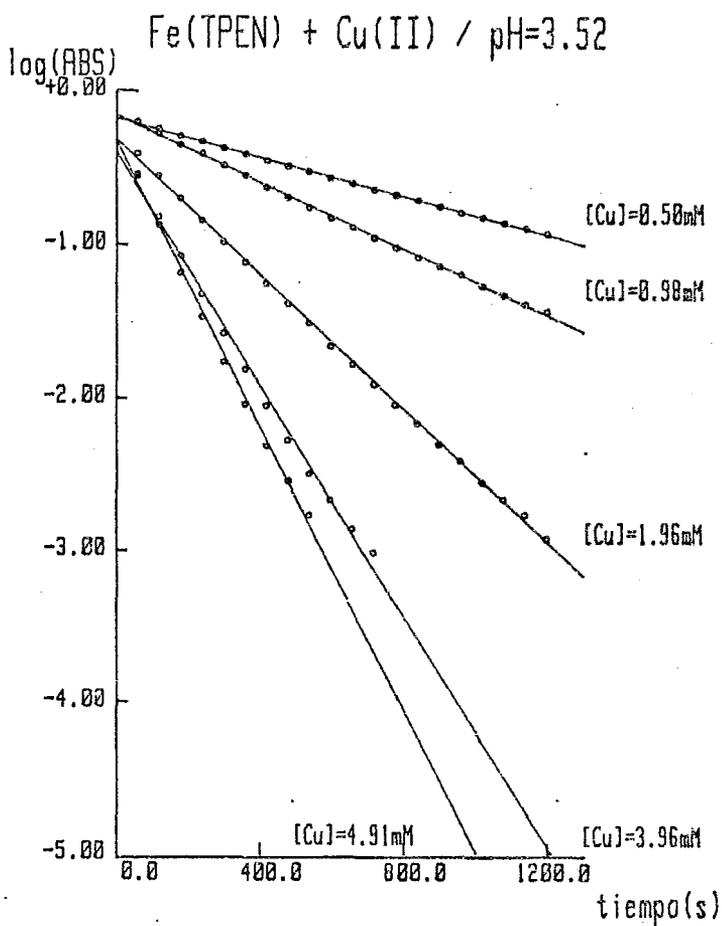


Figura 64. Gráfica de ln(ABS) vs tiempo, pH=3.50.

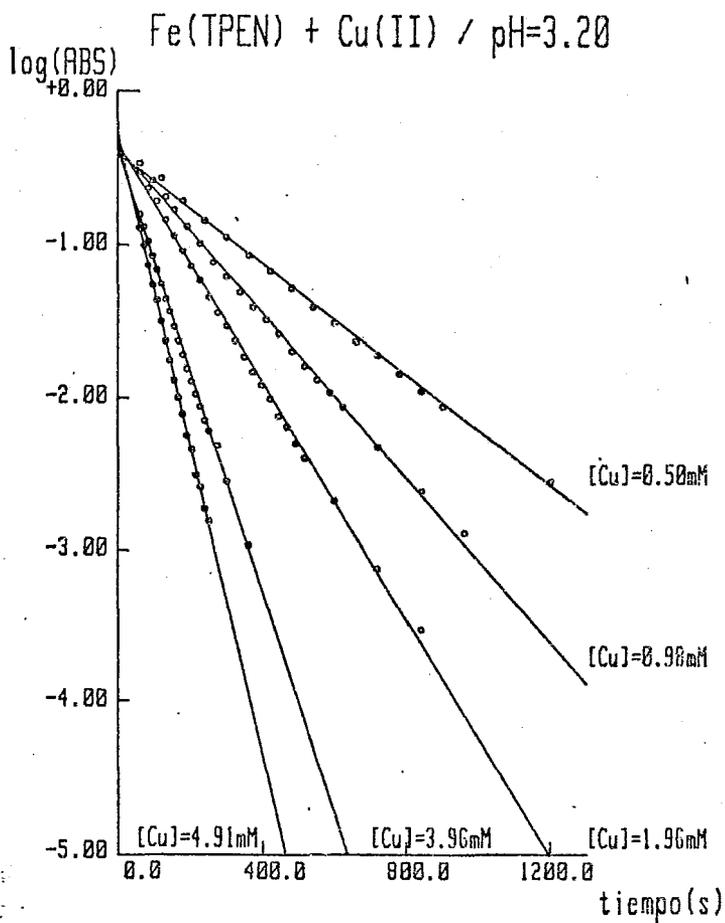


Figura 65. Gráfica de $\ln(\text{ABS})$ vs tiempo, $\text{pH}=3.20$.

Los valores de las constantes de primer orden obtenidas de esta manera fueron a su vez graficadas contra las concentraciones respectivas para cada uno de los valores de pH. Esto se muestra en la figura 66, para el caso particular de $\text{pH}=4.05$.

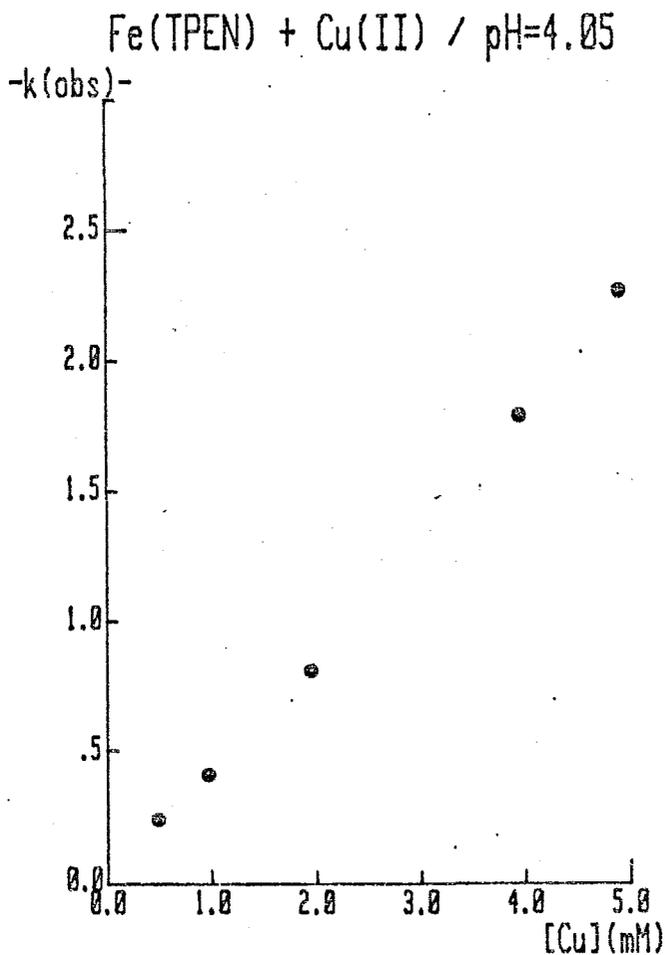


Figura 66. Gráfica de $k(\text{obs})$ vs (Cu) , $\text{pH}=4.05$.

Los datos de $k(\text{obs})$ contra $[\text{Cu}]$ se han ajustado por medio del método de mínimos cuadrados a una recta que pasa por el origen, determinándose el coeficiente que define a ésta. Véanse las figuras 67 y 68.

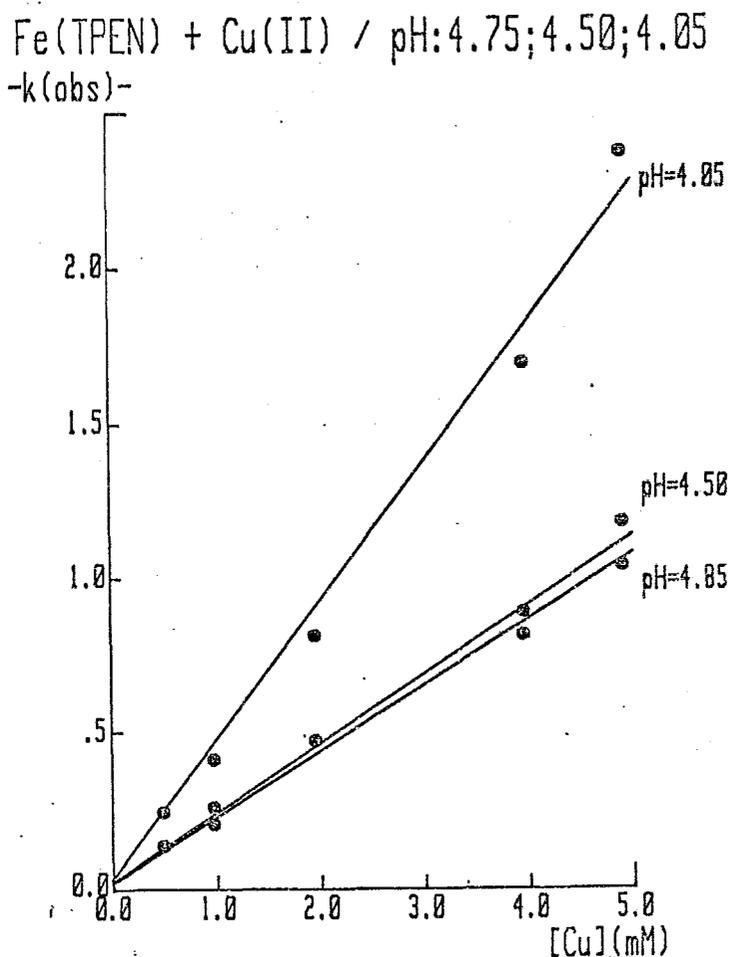


Figura 67, Gráfica de $k(\text{obs})$ vs $[\text{Cu}]$, pH: 4.05 a 4.85.

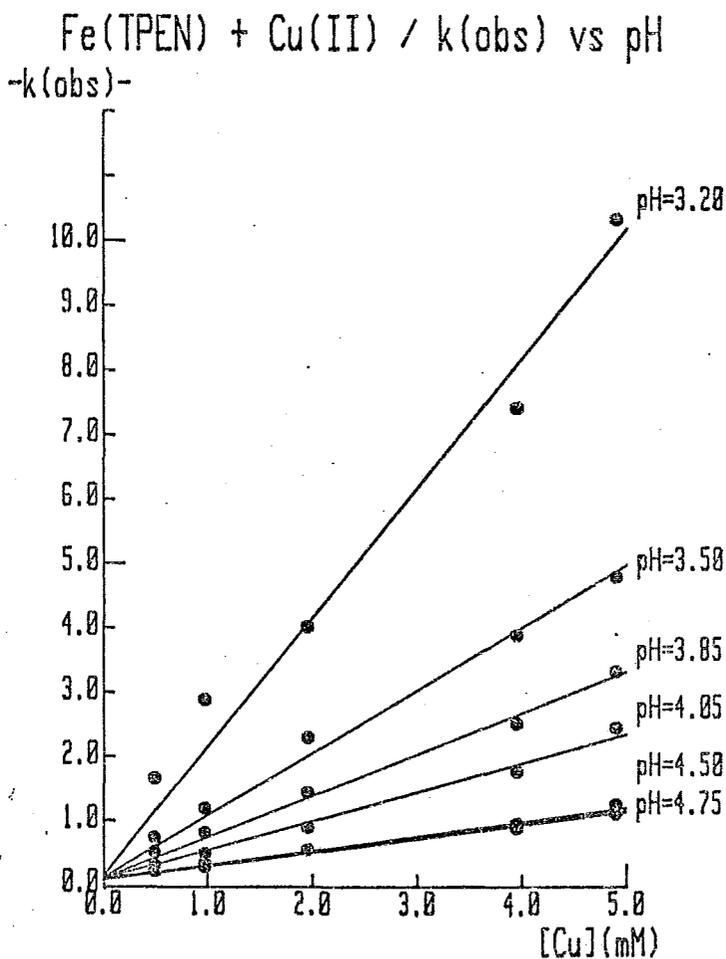


Figura 68. Gráfica de $k(\text{obs})$ vs $[\text{Cu}]$, pH: 3.20 a 4.75.

El coeficiente generado por los ajustes de mínimos cuadrados corresponde a la constante de segundo orden para la reacción al pH en el cual fueron obtenidos. Los valores de las constantes de segundo orden se presentan en la tabla XXXVIII.

TABLA XXXVIII. Valores obtenidos de las constantes de segundo orden.

Fe (TFEN) + Cu(II) / pH vs. k(2do)

pH=4.75	-- [Cu] --	- k(obs) -
	4.91	1.03
	3.96	.88
	.98	.19
k(2do) = .2142 +/- .000626 Corr = .99785		
pH=4.50	-- [Cu] --	- k(obs) -
	4.91	1.17
	3.96	.80
	1.96	.46
	.98	.24
	.50	.12
k(2do) = .2252 +/- .002562 Corr = .99133		
pH=4.05	-- [Cu] --	- k(obs) -
	4.91	2.36
	3.96	1.68
	1.96	.79
	.98	.39
	.50	.22
k(2do) = .4524 +/- .008643 Corr = .99487		
pH=3.95	-- [Cu] --	- k(obs) -
	4.91	3.23
	3.96	2.42
	1.96	1.34
	.98	.71
	.50	.40
k(2do) = .6455 +/- .007991 Corr = .99742		

TABLA XXXVIII (continuación)

Fe(TPEN) + Cu(II) / pH vs k(2do) (continuación)

pH=3.50	-- [Cu] --	- k(obs) -
	4.91	4.69
	3.96	3.78
	1.96	2.18
	.98	1.08
	.50	.62
k(2do)= .9732 +/- .024172 Corr= .9984e		
pH=3.20	-- [Cu] --	- k(obs) -
	4.91	10.23
	3.96	7.31
	1.96	3.89
	.98	2.75
	.50	1.70
k(2do)=2.0148 +/- .329080 Corr= .99062		

Finalmente, los valores de las constantes de segundo orden se graficaron contra el pH, tal como se presenta en la figura 69.

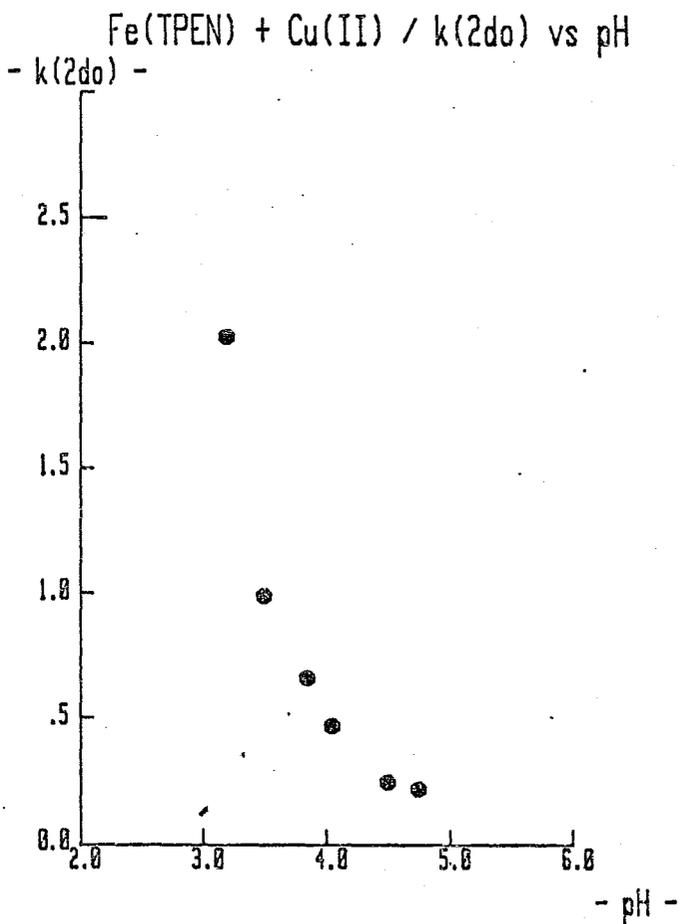


Figura 69. Gráfica de k(2do) vs pH.

IV.4. Tratamiento de los datos.

IV.4.1. Análisis del sistema.

De los valores obtenidos en este estudio se pueden hacer las siguientes consideraciones:

- 1.- Cuando la reacción se hace a pH constante, se observa que el comportamiento es de primer orden respecto al ión entrante y de primer orden respecto al complejo (la prueba para obtener el orden de reacción para el complejo sólo se efectuó a un valor de pH=4.50, con dos concentraciones de Fe(TPEN)). Ello implica que en el intervalo de concentraciones y en el intervalo de pH empleados la velocidad de reacción es:

$$-\frac{d[\text{Fe(TPEN)}]}{dt} = \frac{d[\text{Cu(TPEN)}]}{dt} = k_d [\text{Fe(TPEN)}] [\text{Cu(II)}] \quad (63)$$

es decir, el orden global de la reacción es de dos.

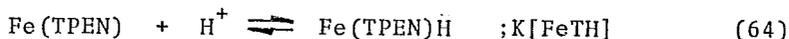
- 2.- Al examinar la variación de la constante observada respecto al pH, se encontró la mostrada en la figura 69, donde se observa que la constante decrece conforme aumenta el pH. Esto sugiere la existencia de una especie que al protonarse, reacciona. Cuando se examina cómo varía la constante de velocidad observada respecto a la concentración de protones, se obtiene la gráfica que se exhibe en la figura 70, la cual sugiere una recta cuya ordenada al origen es diferente de cero. Una tabulación donde se indican los valores de la constante contra la concentración de protones se muestra en

la tabla XXXIX. Lo anterior implica que existen dos formas reactivas, una protonada y otra sin protonar, que ambas son reactivas, que el equilibrio entre ambas es rápido y que el intervalo de pH examinado no incluye el pK de este proceso de protonación, también indica que la forma protonada es más reactiva [35,27b].

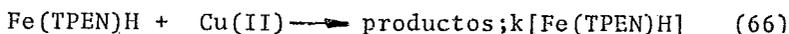
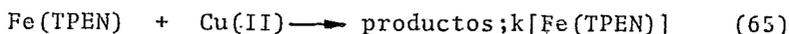
TABLA XXXIX. Valores de k(2do) vs pH y [H]		
Fe(TPEN) + Cu(II) / k(2do) vs pH		
-----	-- pH --	- k(2do) -
	4.75	.20
	4.50	.23
	4.05	.35
	3.85	.45
	3.50	.57
-----	-- [H] --	- k(2do) -
	.0000178	.201
	.0000316	.227
	.0000891	.452
	.0001413	.645
	.0003162	.973
	.0006310	2.010
k(Fe(TPEN)H)=	2880.4889 +/-	16.660
k(Fe(TPEN))=	.1623 +/-	0.000
	Corr=	.99596

IV.4.2, El modelo utilizado,

Una vez considerados los hechos anteriores, se tiene que el modelo sugerido puede representarse así:



las cuales pueden reaccionar con el cobre así:



Como puede verse, este esquema es similar al del capítulo II, excepto por dos salvedades:

El pH siempre resulta mayor que el valor del pK de la reacción de protonación, y

La especie más reactiva es la especie más protonada,

Si ahora se expresa la ley de velocidad para esta reacción, se tiene:

$$k(2do) = \frac{k[\text{Fe(TPEN)H}][\text{H}] + k[\text{Fe(TPEN)}]K[\text{FeTH}]}{[\text{H}] + K[\text{FeTH}]} \quad (67)$$

que puede transformar así:

Como $[\text{Fe(TPEN)}] > [\text{Fe(TPEN)H}]$ y como $[\text{H}] \ll K[\text{FeTH}]$; entonces, haciendo las mismas consideraciones que en el capítulo II, se tiene:

$$k(2do) = \frac{k[\text{Fe(TPEN)H}][\text{H}]}{[\text{H}] + K[\text{FeTH}]} + \frac{k[\text{Fe(TPEN)}]K[\text{FeTH}]}{[\text{H}] + K[\text{FeTH}]} \quad (68)$$

y dadas las condiciones, se puede despreciar la concentración de protones en el denominador, y entonces:

$$k(2do) = \frac{K[Fe(TPEN)H][H]}{K[FeTH]} + k[Fe(TPEN)] \quad (69)$$

Esta ecuación representa una recta cuya pendiente es $k[Fe(TPEN)H]/K[FeTH]$ y su ordenada al origen es $k[Fe(TPEN)]$. Para conocer el valor de $k[Fe(TPEN)]H$, debe conocerse el valor de $K[FeTH]$. En la figura 70 se muestra una gráfica en donde se presenta la recta mencionada.

Fe(TPEN) + Cu(II) / k(2do) vs (H)
- k(2do) -

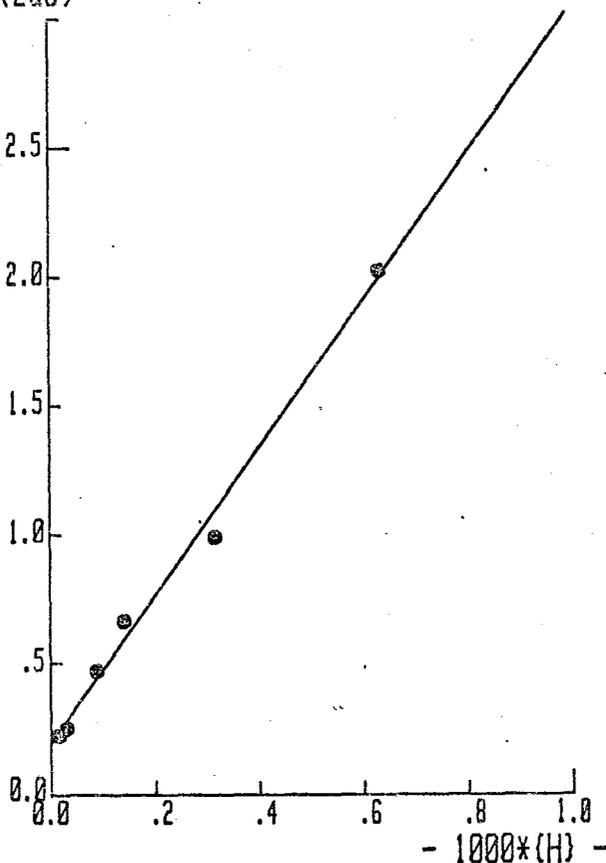


Figura 70. Gráfica de k(2do) vs 1000*H.

IV.4.3. Procesamiento de los datos y presentación de los parámetros.

Con la ecuación propuesta en el párrafo anterior, se pueden procesar los datos que se han obtenido. Al ajustar los datos por medio del método de mínimos cuadrados a una recta, el ajuste genera los coeficientes cuyos valores corresponden a $k[\text{Fe}(\text{TPEN})]$ y a $k[\text{Fe}(\text{TPEN})]/K[\text{FeTH}]$. La recta mostrada en la figura 70 fue generada con los coeficientes obtenidos por medio de la regresión de los datos mostrados en la tabla XXXIX. En la figura 71, se muestra el perfil de $k(2do)$ respectó al pH generado con los valores de los coeficientes obtenidos. Así, los valores obtenidos de las constantes representan a las especies mostradas en el esquema anterior. Los valores de las constantes se indican a continuación:

$$k[\text{Fe}(\text{TPEN})] = 0.1623\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k[\text{Fe}(\text{TPEN})]/K[\text{FeTH}] = 2.88 \times 10^3$$

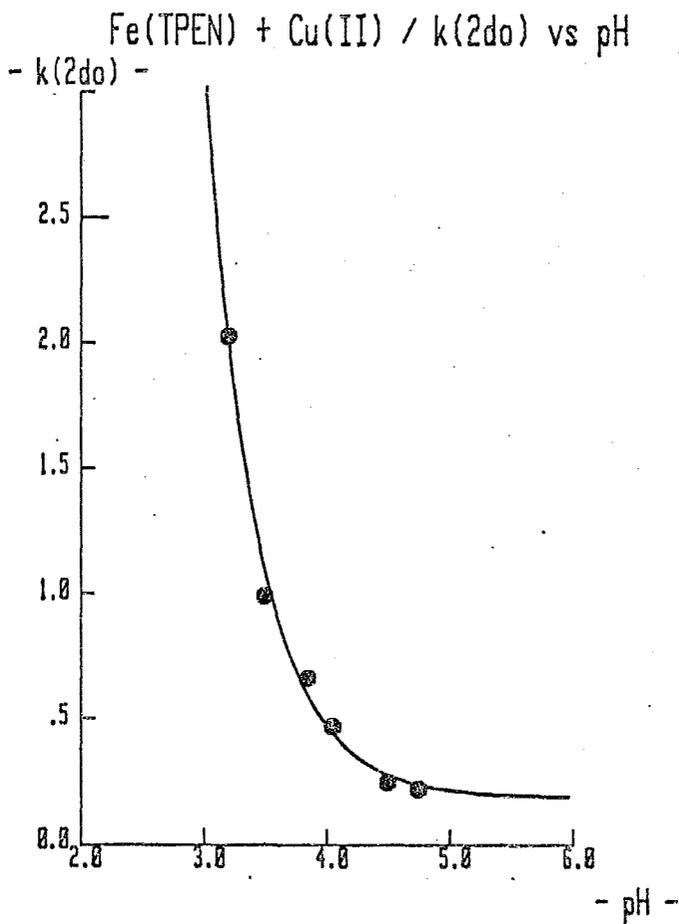


Figura 71. Gráfica de k(2do) vs pH.

IV.5. Conclusiones,

Se han determinado los valores de las constantes de velocidad para la reacción de intercambio de iones metálicos para el caso particular del complejo de Fe(II) y TPEN frente al Cu(II) como ión secuestrante. Los valores obtenidos caracterizan al sistema y permiten vislumbrar los usos posibles de éste; entre otros, determinar Fe(II) en presencia de Fe(III). Se ha mostrado que el compuesto de coordinación de Fe(II) y TPEN se protona en el intervalo de pH usado y ello conduce a una mayor velocidad en la sustitución del ion metálico. Adicionalmente, se observa que el Cu(II) presenta una capacidad electrofílica muy grande, pues, según lo observado, existe una velocidad residual de sustitución para la especie sin protonar, de tal manera que, aun a valores de pH relativamente altos, la reacción procede, dando lugar a la sustitución. Del análisis de los datos no se puede asegurar la ausencia de compuestos binucleares que intervinieran en la reacción; esto es, aunque en el intervalo estudiado aparentemente no existe variación de la constante de segundo orden respecto a la concentración del Cu(II), puede ser que cuando las concentraciones de este metal fuesen cinco o diez veces mayores, este efecto se presentase. Sin embargo, y debido a que no se contaba con los instrumentos ad hoc para la detección de velocidades mayores, esos experimentos no se llevaron a cabo y, por tanto, quedan pendientes para un estudio posterior. Aunado a lo anterior, es posible que este efecto se pudiese mostrar ante mayo-

res concentraciones de protones en la disolución. De todas maneras, se puede concluir que en el intervalo estudiado, la velocidad de formación del complejo de cobre, es mucho mayor que la velocidad de formación de un complejo binuclear si lo hubiere.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA.

- [1] Anderegg, G. y F.Wenk, Helv. Chim. A., 50, 2330.(1967)
- [2] Sillen, L.G. y A.E. Martell:
Stability Constants of metal-ion complexes, vols. I a IV.
The Chemical Society, Londres, 1964.
- [3] Phillips, C.S.G. y R.J.P. Williams:
Inorganic Chemistry Vol. II.
Oxford University Press, Nueva York, 1966.
- [4] Högfeltdt, E.:
Stability Constants of metal-ion complexes
Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [5] Irving, H. y R.J.P. Williams, J. Chem. Soc., 3192 (1953)
- [6] Schwarzenbach, G, Helv. Chim. A. 36, 581 (1953)
- [7] Anderegg, G. et al., Helv. Chim A., 60,123 (1977)
- [8] Slade, R.C. et al., J. Chem Soc. (A), .61 (1968)
- [9] Tomlinson, A.A.G. y B.J. Hathaway, J. Chem. Soc. (A) ,
1905 (1968)
- [10] Hendriks, H.M.J. et al., Recueil, 98/9, 499, (1979)
- [11] Reedijk, J., et al. Inorg. Chem. 20, 2408 (1981).
- [12] Nakai H., Bull Ch. Soc. Jpn., 53, 1321, (1980)
- [13] Eigen M. y Wilkins, R.G., Mechanisms of Inorganic Reactions,
ACS Series #49, 55 (1965)
- [14] Berniger, F.M. y E.M. Gindler, J. Am. Chem Soc., 77,
3200 (1955)
- [15] Fouss, R.M., J. Am Chem Soc. , 80, 5059 (1958).
- [16] Pearson, R. G. y P. Ellegen, Inorg. Chem, 6,1379 (1967)
- [17] Rorabacher, D.F., Inorg. Chem., 5, 1891, (1966)

- [18] Rorabacher, D.B. et al., Inorg. Chem., 8, 1498 (1969).
- [19] Wendt, H. Inorg. Chem., 8, 1927 (1969)
- [20] Brintzinger, H. y G.G. Hammes, Inorg. Chem., 5, 1286 (1966)
- [21] Holyer, R.H. et al., Inorg. Chem., 4, (1965)
- [22] a.- Wilkins, R.G., Acc. Chem. Res., 3, 408 (1970)
 b.- Kustin, K. y J. Swinehart, Progr. Inorg. Chem., 13, 107 (1970)
 c.- Burgess, J.
 d.- Metal ions in solution
 John Wiley & sons, Nueva York, 1978.
 e.- Wilkins, R.G., Pure and Appl. Chem., 33, 538 (1973)
 f.- Wilkins, R.G., Comments Inorg. Chem., 2, 187 (1983)
- [23] Jordan, R.B. , Inorg. Chem., 15, 748 (1976),
- [24] Cassatt, J.C. y R.G. Wilkins, J. Am. Chem. Soc., 90, 645 (1968)
- [25] Margerum, D.W. et al. Inorg. Chem., 2, 667 (1963)
- [26] Moreno Esparza, R. Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, México, 1981.
- [27] a.- Hiromi, H.
 Kinetics of Fast Enzyme Reactions
 John Wiley & sons, Nueva York, 1979.
 b.- Wilkins, R.G.
 The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of
 Transition Metal Complexes
 Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1974.
 c.- Frost, A.A. y R.G. Pearson,
 Kinetics and Mechanism
 John Wiley & sons, Nueva York, 1961.

- [28] Schwartzbach, G. y H. Flaschka,
Complexometric Titrations
Methuen, Londres, 1969.
- [29] Sokol, L.S.W. et al. Inorg. Chem., 19, 1263 (1980).
- [30] Miller F. y R.G. Wilkins, J. Am. Chem Soc., 92, 2687 (1970).
- [31] Meyer, T.J. y Taube H. Inorg. Chem., 7, 2369, (1968).
- [32] Kruse, W. y D. Thusius, Inorg. Chem., 464, 7 (1968).
- [33] Dominey, L.A. y K. Kustin, Inorg. Chem., 23, 103 (1984).
- [34] a.-Langford H. y H.B.Gray,.
Ligand Substitution Processes
W.A.Benjamin, y York, 1974
b.- Referencia 22b.
- [35] Margerum D.W. y T.J. Bydalek, Inorg. Chem. 2, 683 (1963).
- [36] Karlin, K.D. et al., J. Coord. Chem., 11, 61 (1981).
- [37] Kimura, M., et al., I. Chim. Acta. 56, 83, (1981).
- [38] Nishida, Y. et al., I. Chim. Acta., 54, L103 (1981).
- [39] Gagné, R.R. et al., I. Chim. Acta., 21, 254 (1982).
- [40] Sakurai, T. et al., I. Chim. Acta., 67, 1, (1982).
- [41] Bolus, D. y G.S. Vigeo, I. Chim. Acta., 67, 19 (1982).
- [42] Mandal, S.D. y K. Nag, Inorg. Chem., 22, 2567 (1983).
- [43] Datta, D. y A. Chakravorty, Inorg. Chem., 22, 1611 (1983).
- [44] Yoshida, I. et al., Inorg. Chem., 22, 2795 (1983).
- [45] Sikorav, S., et al., Inorg. Chem., 23, 490 (1984).
- [46] Karlin, K.D., et al., Inorg. Chem. 23, 521 (1984).

- [47] Angelici, R.J.,
Synthesis and technique in inorganic chemistry
Saunders, Filadelfia, 1977.
- [48] McBryde, W.A.E., Talanta, 979 (1974).
- [49] Bhat, T.R. et al., Inorg. Chem., 7, 1132, (1966).
- [50] Margerum et al., Inorg. Chem., 5, 1132 (1966)
- [51] I -Bydalek, T.J. y D.W.Margerum J. Am. Chem. Soc., 83, 4326 (1961)
II - id. Inorg. Chem. 1, 852 (1962)
III-Margerum, D.W. et al. Inorg. Chem., 2, 667 (1963)
IV -Byadlek, T.J. y D.W.Margerum, Inorg. Chem., 2, 678 (1963)
V -Margerum, D.W. y T.J.Byadlek, Inorg. Chem. 2, 683 (1963)
VI -Margerum, D.W. y T.J.Byadlek, Inorg. Chem. 3, 667 (1964)
VII-Margerum, D.W. et al. J. Am. Chem. Soc., 87, 4463 (1965)
VIII-Margerum, D.W. y J.D.Carr, J. Am. Chem. Soc., 88, 1639, (1966)
IX -Janes, D.L. y D.W.Margerum, Inorg. Chem. 5, 1135 (1966)
X -Margerum D.W. et al., Inorg. Chem. 6, 283 (1967)
XIII-Smith, G.F. y D.W.Margerum, Inorg. Chem., 8, 135 (1969)
- [52] Pausch, J.B. y D.W.Margerum, Anal. Chem., 41, 226 (1969)
- [53] Margerum D.W. et al., Anal. Chem. 41, 233 (1969)
- [54] Ruckdeschel, F.R.
Basic Scientific Subroutines Vol. II
McGraw-Hill Co., Nueva York, 1981.
- [55] Swift, T.J. y R.E.Connick, J. Chem Phys., 37, 307 (1962)
- [56] Hendriks, H.M.J. et al., J. Chem. Soc. Dalton, 623 (1982)

A P E N D I C E

Una vez concluida la escritura de este trabajo, se recibieron los resultados previos del análisis estructural de rayos X de los compuestos que se supusieron eran mono y dinucleares de cobre.

Sin embargo los resultados muestran que en el caso del complejo mononuclear, el cobre se encuentra rodeado de cinco nitrógenos y uno de ellos procedente de un anillo piridínico se encuentra aislado y muy lejos de la esfera de coordinación.

Para el caso del complejo que se supuso era binuclear, se encuentra que el análisis muestra un complejo mononuclear y el cobre se encuentra hexadentado con dos simetrías diferentes que han coprecipitado.

Aparentemente este resultado se presentó porque la especie binuclear tiene una constante de estabilidad muy pequeña también es posible que existan en disolución ambas especies mono y dinuclear, siendo la primera la que precipitó.

Se esperan obtener más resultado para un trabajo posterior.