

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

COMPLEJOS DE COORDINACION.
PARAMETROS TERMODINAMICOS.
INDICES ESTATICOS CALCULADOS
POR EL METODO DE
LOS ORBITALES MOLECULARES.



INSTITUTO DE QUÍMICA

T E S I B I B L I O T E C A

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN QUIMICA
PRESENTA EL PROFESOR
N. ANIBAL BASCUÑAN BLASET
UNIVERSIDAD DE CHILE

MEXICO

1969



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Esta Tesis se llevó a cabo en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de los Drs. Raúl Cetina Rosado y Jacobo Gómez Lara. Mi más profundo -agradecimiento a ambos directores de Tesis por sus estimulantes consejos y valiosa guía durante la realización de las diversas etapas de este trabajo.

Vayan también mis agradecimientos al Sr. Director del Instituto de Química, Dr. Alberto Sandoval L., por las facilidades otorgadas para desarrollar la Tesis y por su decidido apoyo económico.

También agradezco a los maestros investigadores por las ayudas prestadas así como por la fraternal acogida que me dieron. Otro tanto hago para el personal administrativo que de una u otra manera -allanó más de alguna dificultad surgida durante mi permanencia en el Instituto. Termino señalando mi reconocimiento a esos modestos colaboradores que solucionan tantos pequeños problemas y que forman el cuerpo del personal de Intendencia.

La realización de los estudios doctorales fue posible gracias a las becas y ayudas económicas de los siguientes organismos : OEA, UNESCO, UNAM y Universidad de Chile. Mis agradecimientos a todos y cada uno de estos organismos y, en especial, a los Directores de las respectivas dependencias, a todos los cuales les debo reconocimiento por la solicitud con que atendieron, en cada oportunidad, a mis demandas.

Debo dejar constancia explícita de mis agradecimientos al Químico Sr. Manuel Madrazo Garamendi y al Dr. José F. Herrán, -- quienes en su calidad de Director de la Facultad de Química, el primero, y de Jefe de la División de Estudios Superiores y del Centro-Latinoamericano de Química, el segundo, me prestaron en todo momento su entusiasta y decidida ayuda en todas mis gestiones académicas y económicas.

A mis maestros mexicanos los agradecimientos más sinceros por la entrega desinteresada, entusiasta y estimulante de sus mejores esfuerzos intelectuales.

A mis compañeros y mis amigos mexicanos, gracias por su comprensión y cariño.

Con todo cariño a mi esposa e hijos, sin cuya comprensión y colaboración no habría llegado a realizar este trabajo. Vean en él reflejado parte de su propio esfuerzo.

INDICE DE CONTENIDOPRIMERA PARTE

	Página
I.-INTRODUCCION	1
1.1. Ideas Preliminares	1
1.2. Principales constantes que se estudian	3
II.-FACTORES QUE AFECTAN A LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS	6
2.1. La entropía	6
2.2. La entalpía	8
2.3. La naturaleza del ligante	11
2.4. La naturaleza del catión	26
2.5. Efecto del sustrato	41
III.-LAS CONSTANTES TERMODINAMICAS DE ALGUNOS COMPLEJOS DE 2-OH-1-NAFTALDEHIDO	46
3.1. Introducción	46
3.2. Parte Experimental	48
3.3. Resultados obtenidos y discusión	57

SEGUNDA PARTE

I.-INTRODUCCION	72
II.-TRATAMIENTO DE LOS ORBITALES	74
III.-METODO DE PARISER-PARR-POPLE	78
IV.-MODIFICACIONES DE MATAGA	81
V.-EL EFECTO INDUCTIVO	82
VI.-EL EFECTO MESOMERICO	86
VII.-REACTIVIDAD QUIMICA	87
VIII.-METODO DE CALCULO	92
IX.-RESULTADOS Y DISCUSION	99

TERCERA PARTE

I.-CONCLUSIONES	103
-----------------	-----

BIBLIOGRAFIA

	105
--	-----

INDICE DE TABLAS

Tabla	Página
I.- Valores comparativos de energía libre, entalpía y entropía ..	5
II.- Funciones termodinámicas para las sustituciones del tipo [ML _n] + nX ⇌ [MX _n] + 2 nL, a 25° C en medio con NaNO ₃ 1M y 2M	7
III.- Cambios termodinámicos asociados con la formación de los quelatos metálicos en soluciones acuosas	10
IV.- Efecto de los sustituyentes en la estabilidad	12
V.- Efecto de la posición del sustituyente sobre la estabilidad ..	13
VI.- Efectos del grupo sulfón en los pK _n y log K ₁ del ácido anilín-diacético	14
VII.- Constantes de acidez de β-dicetonas alifáticas en 75% de dioxano a 25° Celsius	15
VIII.- Variaciones de energía libre cuando un ligante sustituye a otro	17
IX.- Efectos de la sustitución N-alquímica sobre la estabilidad de los complejos de Cu(II) y Ni(II) con etiléndiamina, a a 25° C	19
X.- Efecto estérico de los grupos alquílicos sobre la estabili- dad de los glicinatos de Cu y Ni	23
XI.- Constantes de estabilidad de los complejos de algunos aminoácidos	23
XII.- Constantes de estabilidad de los complejos de algunos diácidos orgánicos	24
XIII.- Valores de log K ₁ para complejos de poliaminas a 20° C y fuerza iónica 0.1	25
XIV.- Efectos de la naturaleza polidentada del ligante sobre las estabilidades de los quelatos	26

Tabla	Página
XV.- Constantes de estabilidad de los complejos de algunos cationes bivalentes con el salicilaldehído, la etiléndiamina y la 8-OH-quinolina	30
XVI.- Potenciales de ionización y constantes de estabilidad de metales de transición	35
XVII.- Variación de la electronegatividad en el C	40
XVIII.- Valores de γ cuando X vale 20, 45 y 70%	51
XIX.- Valores de γ , $-2 \log \gamma$ y $\log U_H$	54
XX.- Valores de pK_D a cuatro temperaturas	54
XXI.- Valores calculados para $\log K_n$, $\log K_1/K_2$ y ΔG_n (sin corrección de Van Uitert)	58
XXII.- Valores calculados para $\log K_n$, $\log K_1/K_2$ y ΔG_n (con las correcciones de Van Uitert)	61
XXIII.- Valores de las constantes de acetyl-acetonatos, 2-hidroxil-1-naftaldehído y salicilaldehído	66
XXIV.- Parámetros termodinámicos calculados a partir de β_2 para cuatro temperaturas	70
XXV.- Parámetros termodinámicos calculados a partir de $\log B_2$ para cuatro temperaturas (con la corrección de Van Uitert)	70
XXVI.- Parámetros e integrales utilizados en los cálculos	94
XXVII.- Desplazamientos observados (en eV) y calculados de las bandas 1L_a (48 780.5 cm^{-1}) y 1L_b (38 089 cm^{-1}) del benceno debido a la sustitución	96
XXVIII.- Valores de $\log \beta_2$, cargas sobre los átomos y suma de q_s y q_g	99
XXIX.- Valores de $\log K_1$ y K_2 y de las densidades electrónicas sobre los átomos de oxígeno	100
XXX.- Valores de $\log \beta_2$ y cargas de unión	102

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Clasificación Periódica de los Elementos	27
2	Tipos de Complejos de acuerdo con el átomo dador	28
3	Tipos de Complejos más estables según el átomo dador de electrones	29
4	\log_2 contra número atómico	34
5	Correlación entre el segundo potencial de ionización y el log de β_2	37
6	Correlación de las constantes de estabilidad con el $e^{\Delta/r}$ de los quelatos de los ácidos amino-carboxílicos	39
7	$\log K_1$ a 30° en función de zX_M para diversos ligantes ..	42
8	Trazado de pK_D como una función de la fracción molar de dioxano	44
9	Efecto de la temperatura en el valor del coeficiente de actividad del HCl para diversas composiciones de la mezcla dioxano-agua	52
10	Efecto del % de dioxano en el coeficiente de actividad del HCl	53
11	Trazado de pK_D contra $1/T$	55
12	Correlación entre log de la constante de estabilidad y algunas propiedades de los iones metálicos	65
13	Correlación de las constantes de formación de los ace- til-acetonatos con los 2-OH-1-naftaldehidatos de Cu, Ni y Mg	68
14	Barrera de energía libre, sobre la que debe cruzar el sistema para pasar del estado inicial al final	90
15	Diagrama molecular de parámetros estáticos	93

Figura	Página
16 Correlación entre los valores de las deltas calculadas y los valores de las sigmas primas	95
17 Correlación entre los valores de delta δ_i calculado y delta δ_i observado	98
18 Correlación entre los valores de $\log \beta_n$ y los valores de las sumas de las cargas q_n y q_e	101

P R I M E R A P A R T EI.- INTRODUCCION1.1.- Ideas Preliminares

En solución, los complejos resultan de la asociación reversible de uno o más iones metálicos M^{n+} con uno o más ligantes L. Los complejos pueden ser mono o polinucleares según tengan uno o más iones metálicos. Los cationes, en solución, se encuentran rodeados de una esfera de solvatación interna o primaria en la que juegan un papel muy importante los pares de electrones libres de la molécula de disolvente. Existe una gran variedad de iones y moléculas, orgánicos e inorgánicos, que pueden actuar como ligantes. Estos ligantes pueden ser mono o polidentados, según que presenten uno o varios puntos (átomos) de la molécula que se puedan unir al catión correspondiente. La unión del ligante a la partícula receptora suele ir acompañada del desplazamiento de moléculas de solvante de la esfera interior, pero no es necesario que por cada ataque del ligante haya que desalojar a una molécula del solvato.

Lo anterior, ha determinado el que -desde fines del siglo pasado-- se hayan hecho numerosos intentos para llegar a una interpretación adecuada de la unión química entre metal y ligante, así como muchos esfuerzos para calcular la naturaleza de esas uniones, empleando para ello numerosas y variadas formas de experimentación, así como diferentes modelos físicos y matemáticos. Uno de los caminos usados ha sido el de establecer una relación entre la constante de equilibrio y la fuerza de unión

de las partículas en juego. Ello llevó, a los fisicoquímicos, a establecer el concepto de constante de equilibrio el que se aplicó, posteriormente, a los complejos con el nombre de "constantes de formación" o "constantes de estabilidad". Estas constantes fueron relacionadas con la energía libre mediante la expresión $\Delta G = -2.303 RT \log K$, para una temperatura dada.

Por otra parte, los trabajos de Bjerrum¹ ampliaron el campo del estudio de los complejos y lograron una mayor aceptación de los conceptos acerca de la formación de éstos, así como de las constantes sucesivas de formación de dichos compuestos. Se establecieron así las relaciones entre las actividades de los reaccionantes y las variaciones de energía libre, así como con la serie de complejos del tipo $ML_1, ML_2, ML_3, \dots, ML_n$, todos los cuales pueden existir en equilibrios sucesivos. De las dudas iniciales se llega a la aseveración de que la formación de un complejo entre un catión y varios ligantes va siempre acompañada de pasos sucesivos, susceptibles de ser establecidos físicamente y con constantes de formación específicas para cada paso.

1.2- Principales constantes que se estudian.

En general, es posible expresar la estabilidad de un complejo con base en sus constantes de formación, o bien, en función de la variación de energía libre que acompaña a la reacción. Por tal razón, se hará un recuento de los conceptos de K , ΔG , ΔH y ΔS relacionándolos, en lo posible, con los complejos.

a) Las reacciones de Equilibrio.

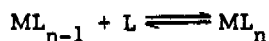
En toda reacción se encuentra una parte del reaccionante libre y otra combinada en forma de productos. Por otra parte, se ha podido demostrar que existe un intercambio de partículas entre el reactivo libre y el combinado, estableciéndose un equilibrio dinámico entre las especies reaccionantes y las especies formadas, lo cual se conoce como el principio de reversibilidad microscópica. Para el caso específico de los complejos tal hecho puede representarse por la reacción:



En esta ecuación, de acuerdo con la Ley de Acción de Masas, se tiene $K_n = \frac{ML_n}{[M][L]^n}$, en que K_n es la constante total de equilibrio y corresponde al cociente de las concentraciones. Si se expresa con un paréntesis de llave, se dice que corresponde al cociente de actividades y se escribe:

$$\beta_n^\circ = \frac{\{ML_n\}}{\{M\}\{L\}^n}$$

y la constante de estabilidad para una etapa o paso será el cociente de actividad K_n° , el que se expresa por:



En todos los casos se omite la acción del disolvente, en virtud de que frente a los reactivos o productos la concentración del disolvente permanece prácticamente constante.

Cuando no es posible determinar los coeficientes de actividad suele usarse coeficientes aproximados tomados, generalmente, de otro sistema análogo al que se estudia. En otros casos, se hacen determinaciones a fuerzas iónicas diferentes y luego se hace la extrapolación a fuerza iónica cero. El problema se complica enormemente para el caso de una serie de complejos formados en pasos sucesivos. La determinación del coeficiente de actividad es relativamente sencilla cuando se trata de un complejo muy estable que existe en alta concentración, frente a una muy baja concentración de ligante libre, ocurriendo lo contrario cuando se tiene un complejo débil. Para el caso de complejos complicados, parece ser preferible controlar los coeficientes de actividad usando un sustrato de electrólito fuerte, que de fuerza iónica constante al medio, y determinar las constantes estequiométricas de estabilidad válidas para dicho medio salino en particular.^{2,3}

b) Las Relaciones entre K y otras Constantes.

Se ha visto que la variación de energía libre ΔG para una reacción alcanza el equilibrio se relaciona con la constante de equilibrio K mediante la ecuación

$$\Delta G = -2.303 RT \log K$$

la que a 25 °C es igual a $-1.364 \log K \left[\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right]$

Por otra parte, se sabe que ΔG , en reacciones a temperatura y presión constantes, es igual a $\Delta H - T\Delta S$. Igualando estas dos ecuaciones se tiene:

$$-2.303 RT \log K = \Delta H - T\Delta S$$

de donde
$$\log K = \frac{\Delta H - T\Delta S}{-2.303 RT} = \frac{1}{2.303 R} \left[\Delta S - \frac{\Delta H}{T} \right] (+)$$

Las funciones termodinámicas totales se relacionan con las parciales mediante las expresiones siguientes:

$$\Delta G_n = \Sigma \Delta G_n, \Delta H_n = \Sigma \Delta H_n \text{ y } \Delta S_n = \Sigma \Delta S_n$$

Aun cuando, en general, se considera que el uso de estas ecuaciones no es el más apropiado para obtener los valores de ΔH y ΔS , se ha encontrado que si se emplea fuerza iónica constante (ej. perclorato de sodio 0.3 molar), los errores se reducen hasta $0.6 \left[\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right]$ para ΔH_1° y a 5 u.e. para ΔS_1° , diferencias que son comparables con los errores experimentales de los métodos calorimétricos, tal como puede apreciarse en el trabajo de Gutnikov y Freiser.⁴

Volviendo a la ecuación (+) se observa que la formación del complejo es favorecida por variaciones positivas de la entropía, así como por variaciones negativas de la entalpía, lo cual no implica que el conjunto de condiciones sea necesario para que ocurra la reacción, como puede apreciarse en la Tabla I.

T A B L A I

Valores Comparativos de Energía Libre, Entalpía y Entropía

ML'	$\frac{\Delta G_1^\circ}{\text{Kcal}}$	$\frac{\Delta H_1^\circ}{\text{mol}}$	ΔS_1° u.e.	ML	$\frac{\Delta G_1^\circ}{\text{Kcal}}$	$\frac{\Delta H_1^\circ}{\text{mol}}$	ΔS_1° u.e.
[HCOO Ca]+	1.94	1.0	10	[HCOO Mg]+	1.94	-1.8	~1
[CH ₃ -COOCa]+	1.69	0.9	9	[CH ₃ -COO-Mg]+	1.69	-1.5	~1
[Ce SO ₄]+	4.59	4.7	31	[Ce ClO ₄] ² +	2.60	-11.8	-31

II. - FACTORES QUE AFECTAN A LA ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS.

Aunque es difícil el observar aisladamente los factores que influyen en la estabilidad de los complejos, es conveniente intentar el estudio de cada uno de ellos por separado para determinar su efecto.

2.1. - La Entropía.

Si se considera el proceso $M + L \rightleftharpoons ML$, el incremento de la entropía será negativo, sufriendo una modificación el contenido de entropía traslacional, vibracional, rotacional y de mezclado. El proceso no es tan sencillo como aparenta, ya que en un primer paso los cationes y los ligantes tienen que liberarse del disolvente. Entre mayor sea la polidentación del quelatante, o cuanto mayor sea la carga del catión, se tiene que un mayor número de moléculas de disolvente son las que les rodean. Al unirse el ligante al catión y al recuperar su libertad las moléculas de disolvente, se tendrá un incremento en la entropía del sistema. En cambio, si el ligante no presenta carga, es de esperarse que sea menor la variación de entropía y que sea admisible la aproximación consistente en no tomar en cuenta al término $T\Delta S$ en la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.⁶

En lo referente al catión, la entropía está directamente relacionada con el tamaño del catión, de manera que, por ejemplo, la entropía de hidratación de M^{2+} en los metales de transición aumenta al disminuir los radios de dichos metales. Asimismo, los iones con carga eléctrica elevada tienen una esfera mayor de solvatación que los iones con carga pequeña. Esto lleva a cambios de entropía, más positivos, cuando se forma un complejo con catión de alta carga que cuando lo hace con catión de carga pequeña. En las

reacciones por etapas, los pasos de formación del complejo van acompañados de cambios decrecientes de la entropía.⁷ La entropía como es de esperar es normalmente positiva, pero pueden encontrarse casos en los cuales sea negativa. Tal es el del complejo de plata que aparece en la Tabla siguiente:⁸

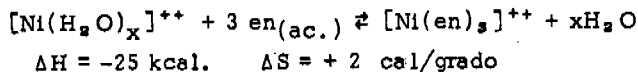
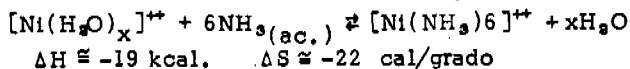
T A B L A I I

Funciones Termodinámicas para las Sustituciones del tipo
 $[ML_n] + n X \rightleftharpoons [MX_n] + 2 nL$, a 25° C en medio con $NaNO_3$ 1 M y 2 M

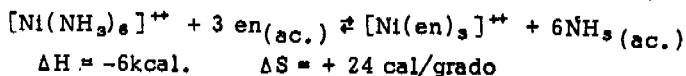
M	L	X	$-\Delta G_1$ kcal/mol	$-\Delta H_1$ kcal/mol	ΔS_1 u.e.	$-\Delta G_2$ kcal/mol	$-\Delta H_2$ kcal/mol	ΔS_2 u.e.
Ni	NH ₃	en	3.41	2.01	4.8	8.17	4.19	13.3
Cu	NH ₃	en	4.21	3.0	4.1	10.08	5.4	15.7
Zn	NH ₃	en	1.55	-0.1	5.3	2.32	-1.6	13.3
Cd	NH ₃	en	1.20	-0.1	4.3	4.34	0.8	11.8
Cd	MeNH ₂	en	1.4	~0	4.7	5.56	-0.2	19.3
Ag	NH ₃	tn	-2.2	1.3	-12	---	--	--

En el caso de la plata se piensa que el anillo quelatante está muy tensionado y que por ello es que se tiene entropía negativa. En cambio, los altos valores de entropía para otros complejos se deberían a la formación de anillos muy estables.

El significado y la importancia de la entropía, en la formación de quelatos, fue destacada por Calvin⁹ al comparar las siguientes reacciones:



Combinando las dos ecuaciones anteriores se obtienen los siguientes resultados :



Se observa que aunque la entalpía de formación del complejo $\text{Ni}(\text{en})_3^{++}$ es menor que la del $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$, la reacción se desplazará favoreciendo a la primera, debido a la gran variación de entropía. La diferencia para ΔH puede deberse a que substituye oxígeno por nitrógeno en la unión L-M y la variación para ΔS se debería al número mayor de moléculas liberadas que el de moléculas que se unen.

De lo expresado anteriormente se concluye que hay un compromiso entre todos los factores que influyen en el valor de la entropía y que la actividad de ésta arroja un saldo resultante de la suma de las entropías contribuyentes.

2.2.- La Entalpía.

Una reducción en la entalpía del sistema reaccionante, implica un aumento de la estabilidad de los productos que se forman. Generalmente, las variaciones de entalpía entre uno y otro paso de la formación de un complejo son del orden de 0 a -5 Kcal/mol para los ligantes neutros unidentados, pero pueden llegar a valores de -20 Kcal. para ligantes neutros multidentados.²⁰ Las entalpías de unión, que acompañan a la formación de un complejo, corresponden a la sustitución de las moléculas solvatadas del disolvente por las moléculas del ligante. De esta manera, la formación de un complejo estará relacionada con la afinidad que presente el ligante hacia el catión y el calor

de formación será mayor cuanto más fuerte sea la unión metal-ligante frente a la unión metal-solvatante. De esta forma se ve que el problema de la estabilidad del complejo vuelve a centrarse alrededor de la solvatación del catión y del ligante.

Una buena idea acerca del papel de la entalpía, así como de la entropía, en la estabilidad del complejo expresada por ΔG se puede tener examinando los valores que aparecen en la Tabla III.¹¹

T A B L A III

Cambios Termodinámicos Asociados con la Formación de los
Quelatos Metálicos en Soluciones Acuosas.

Ion metálico	Fórmula producto	Ligando	$-\Delta G^\circ$, kcal./mol	$-\Delta H^\circ$, kcal./mol	$+\Delta S^\circ$, cal./°C.
Mg(II)	MA	Malonato ⁻²	+ 4.0	- 3.2	+ 24
Zn(II)	MA	Malonato ⁻²	+ 5.0	- 3.1	+ 27
Cu(II)	MA ₂ +2	En	+ 26.6	+ 24.6	+ 7
Cu(II)	MA ₂ +2	N-Me-En*	+ 25.3	+ 23.0	+ 8
Cu(II)	MA ₂ +2	(N-Et) ₂ En**	+ 23.3	+ 17.5	+ 21
Cu(II)	MA ₂ +2	Trien	+ 28.7	+ 22	+ 22
Ni(II)	MA ₂ +2	En	+ 18.1	+ 16.3	+ 7
Ni(II)	MA ₂ +2	N-Me-En	+ 17.2	+ 17.0	+ 1
Ni(II)	MA ₂ +2	(N-Et) ₂ En	+ 15.3	+ 7.8	+ 27
Ni(II)	MA + 2	Trien	+ 14.9	+ 13	+ 23
Mn(II)	MA-	NTA****	+ 11.73	- 2	+ 46
Mg(II)	MA-	NTA	+ 8.94	- 4	+ 44
Ca(II)	MA-	NTA	+ 10.36	0	+ 31
Ba(II)	MA-	NTA	+ 8.00	- 1	+ 23
Cu(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 24.4	+ 8.2	+ 55
Ni(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 24.0	+ 7.6	+ 55
Co(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 21.4	+ 4.1	+ 58
Zn(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 20.9	+ 4.5	+ 55
Cd(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 20.5	+ 9.1	+ 38
Pb(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 23.6	+ 13.1	+ 35
Mn(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 17.2	+ 5.2	+ 41
Mg(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 12.4	+ 3	+ 32
Cu(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 24.4	+ 8.2	+ 55
Sr(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 11.9	+ 4	+ 26
Ba(II)	MA ⁻²	EDTA	+ 10.5	+ 4	+ 22

* N-Me-En = N-metiletildiamina

** (N-Et)₂En = N,N'-diiletildiamina

**** NTA = Nitrilo-Tri-Acético

2.3.- La Naturaleza del Ligante.

La estructura y la composición del ligante influyen considerablemente en las constantes de estabilidad. La mayor o menor estabilidad del complejo es una consecuencia de: la disposición de los átomos, la polarización de las moléculas, los ángulos de enlace, el que haya o no formación de anillos, la naturaleza del átomo que se une al metal, etc.

a) La naturaleza del átomo donador de electrones afecta al comportamiento total del ligante del cual forma parte. Entre los átomos que se unen directamente a los iones metálicos tenemos: C, N, P, As, Sb, O, S, Se, Te, H, F, Cl, Br y I. Estos átomos darán electrones a un catión que presenta orbitales s o p desocupados, como ocurre con los metales de transición; aunque también pueden ser buenos aceptantes los orbitales d_g . El problema se complica si consideramos que, a veces, el átomo donador es a la vez aceptor; esto último puede ocurrir con los iones cianuro y acetilacetato o con la dimetil-glioxima, cuyos orbitales p están o pueden estar vacantes para actuar como aceptores en los enlaces $d_{\pi}-p_{\pi}$. La capacidad de aportar pares electrónicos a un ion metálico, por parte de un átomo, va estrechamente unida a la composición y forma del resto del ligante. Por ej., el N del amoníaco tiene un par más fácil de unirse al metal que el N de un anillo heterocíclico, el O del agua que el O de un éter, etc. Se ha intentado ordenar de estabilidad los que, generalmente, se cumplen. Así se tiene para los halógenos el orden $F > Cl > Br > I$, el que es válido para la mayoría de los iones metálicos. Es interesante señalar que Irving y Williams¹² han establecido una secuencia de estabilidad para los complejos de Mn (II)

con: salicilaldehído (dadores de O + O) > glicina (dadores de O + N) > etilendiamina (dador N + N) y que esta secuencia se invierte para los demás miembros de la serie de transición. Por otra parte, Van Uiter¹³ señala que los compuestos formados por agentes quelatantes, que enlazan a través del nitrógeno, muestran una mayor dependencia respecto a la electronegatividad del ión metálico que aquellos ligados a través del oxígeno.

b) La presencia de sustituyentes determina un cambio de las densidades electrónicas del ligante con sus puntos activos; estos sustituyentes pueden modificar así el grado de acidez del grupo donante de electrones. No menos importante es el efecto estérico que pueden producir. Como ejemplo del efecto del sustituyente sobre los valores de pK_D y $\log K_n$ se tiene a los complejos cúpricos del salicilaldehído y algunos de sus derivados, cuyas constantes fueron determinadas en dioxano-agua 50%.¹⁴

T A B L A IV

Efecto de los Sustituyentes en la Estabilidad

LIGANTE	pK	log K ₁	log K ₂
Salicilaldehído	9.50	7.05	5.63
5-metil-salicilaldehído	9.70	7.15	5.71
5-metoxi-salicilaldehído	9.65	6.76	5.60
3-metoxi-salicilaldehído	9.10	7.17	5.45
5-nitro-salicilaldehído	5.85	4.16	3.60

En el caso de los ligantes aromáticos influye la posición de los sustituyentes, tal como se ve en los salicilaldehídos cúpricos de la Tabla V.¹⁴ (15)

T A B L A V

Efecto de la posición del sustituyente sobre la estabilidad

Sustituyente		Orto*	Meta	Para	Solvente
Nitro	pK	6.0	7.4	5.9	50% dioxano
	log K ₁	4.15	4.9	4.35	
Metoxi	pK	9.10	9.3	9.65	50% dioxano
	log K ₁	7.17	7.5	6.76	
Cloro	pK	8.70	10.50	9.35	75% dioxano
	log K ₁	5.86	7.50	6.10	

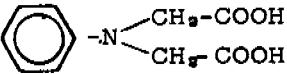
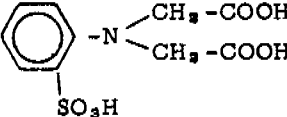
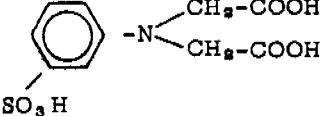
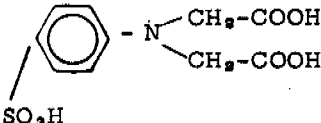
* Las posiciones orto, meta y para están dadas en función del grupo OH en el 2-OH-1-salicilaldehído.

Los efectos están relacionados estrechamente con la resonancia entre las dobles ligaduras y los átomos del radical. Asimismo, la posición afectará al efecto inductivo. Si se comparan los efectos sobre los pK_D y los log K₁ se ve que hay una relación entre los pK_D y log K₁ de los complejos del Cu(II). Ello puede atribuirse a un comportamiento diferente del Cu(II) respecto al H del OH. Por otra parte, si se analiza el de los cloro y nitro sustituidos del salicilaldehído, encontramos que el ión cúprico gana en estabilidad relativa al ión hidrógeno si el sustituyente es un aceptor de electrones π ; por ejemplo, el 5-NO₂ es un aceptor de electrones π y el cobre es un dador de electrones d_σ. En cambio, el grupo 5-Cl es un dador de electrones π lo que hace que el complejo de cobre sea menos estable. Además, los sustituyentes en la posición 4 afectan mucho menos a la densidad electrónica en el átomo de oxígeno fenólico que los sustituyentes en 5.

Se encuentran correlaciones más precisas para los sulfosustituidos

T A B L A VI

Efectos del grupo sulfón en los pK_n y $\log K_1$ del ácido anilndiacético

Agente ligante		pK_n	$\log K_1$
Acido anilndiacético		5.0	0.6
Acido 2-sulfo-anilndiacético		6.3	4.6
Acido 3-sulfo-anilndiacético		4.78	1.26
Acido 4-sulfo-anilndiacético		4.54	0.95

En esta Tabla se observa que el grupo sulfo disminuye los valores de pK_n en las posiciones 3 y 4 y que los aumenta en la posición 2. En cuanto al $\log K_1$ correspondiente al complejo de Ca se ve que sus valores van relacionados con el número de funciones que participan como ligantes.

c) Los efectos estéricos. Estos efectos pueden provenir tanto de las repulsiones mutuas, ligante-M, como de la magnitud de las interacciones que pueda tener el ligante con el catión. Un caso bastante ilustrativo se tiene en los derivados de la acetilacetona, en los que se observa una fuerte influencia de los grupos sustituyentes, de manera que a mayor tamaño de dichos radicales menor es la acidez registrada¹⁶ tal como puede apre

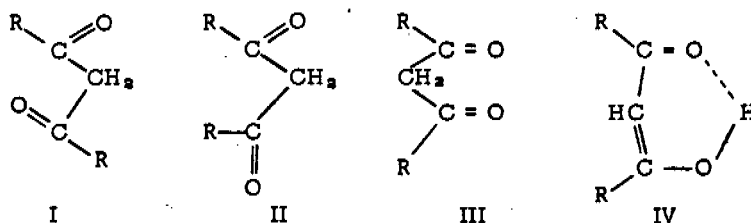
clarse en la Tabla VII.

T A B L A VII

Constantes de Acidez de β -dicetonas Alifáticas
en 75% de Dioxano a 25° Celsius.

DICETONA	$-\log K_a$
	11.27
	12.48
	14.48

La variación en el contenido enólico de las dicetonas alifáticas, cuyos posibles conformeros se presentan más adelante, pueden atribuirse al efecto estérico.

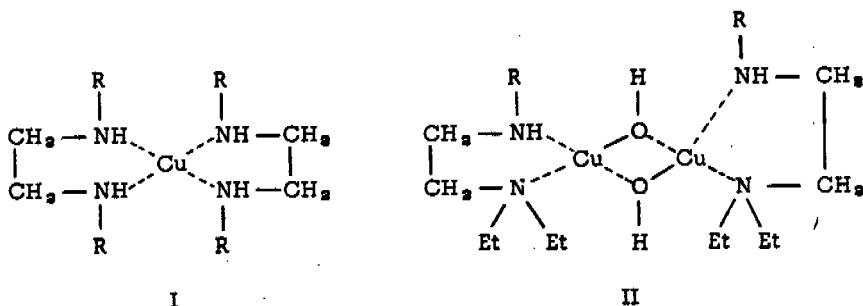


Si se examinan las fórmulas anteriores, se ve que la acetilcetona podría presentar las estructuras I ó II ya que ellas tienden a minimizar las repulsiones dipolo-dipolo entre los grupos carbonilos. Pero si se colocan sustituyentes cada vez más voluminosos, se obliga a los otros átomos a aproximarse. En tal caso, el enol tenderá a formar enlace de hidrógeno, con lo cual se disminuye la acidez de la dicetona.

Otro ejemplo de efectos estéricos se tiene en los sulfo-derivados del ácido anilín-diacético, en los cuales se observa que puede variar el número de grupos enlazantes del ligante; de manera que los ácidos anilín-diacético y 3 y 4 sulfo-anilín-diacético se comportan como ligantes tri-dentados y presentan la más baja estabilidad. El compuesto orto-sulfonado es un ligante tetradentado y presenta la más alta estabilidad. (Ver Tabla VI).

Como impedimento estérico de gran efectividad se tiene el caso descrito por Irving,¹⁷ que se refiere a la etiléndiamina, substancia que reacciona fácilmente con los iones cúpricos; otro tanto sucede con la N-metil y la N,N'-dietyl-etiléndiamina. Todas estas sustancias dan complejos mono

nucleares del tipo ML_2 , tal como se ve en la fórmula I. En cambio, las N-alkil-N', N'-diethyl-etilén-diaminas no pueden dar complejos mononucleares y forman los binucleares como se indica en la fórmula II:



Este fenómeno se debe a la fuerte repulsión estérica que provoca la presencia de grupos etilos alrededor del catión. Una estimación cuantitativa del impedimento estérico puede obtenerse calculando el cambio de energía libre que ocurre cuando un ligante es reemplazado por otro de tipo análogo, según puede observarse en la Tabla VIII.²⁷

T A B L A VIII

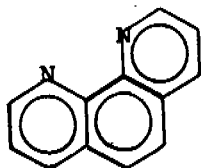
Variaciones de Energía Libre cuando un Ligante Sustituye a Otro

Reacciones representadas por	Co	Ni	Cu	Zn
$\log K_1(\text{en}) - \log K_1 K_2(\text{NH}_3)$	2.15	2.49	2.90	0.90
$\log K_2(\text{en}) - \log K_2 K_4(\text{NH}_3)$	3.02	3.36	4.03	0.01
$\log K_1(\text{Hptn}+) - \log K_1 K_2(\text{NH}_3)$	0.4	1.07	1.15	-0.6
$\log K_1(\text{Hptn}+) - \log K_1(\text{en})$	-1.8	-1.5	-1.8	-1.5
$\log K_1(\text{ptn}) - \log K_1 K_2 K_3(\text{NH}_3)$	2.0	2.5	0.6	-0.6
$\log K_1(\text{den}) - \log K_1(\text{ptn})$	1.3	1.4	4.9	2.15
$\log K_1(\text{den}) - \log K_1 K_2 K_3(\text{NH}_3)$	3.3	3.9	5.5	1.6
$\log K_1(\text{trien}) - \log K_1 K_2 K_3 K_4(\text{NH}_3)$	5.45	6.05	7.7	2.65
$\log K_1(\text{tren}) - \log K_1 K_2 K_3 K_4(\text{NH}_3)$	7.25	6.85	6.1	5.2
$\log K_1(\text{tren}) - \log K_1(\text{trien})$	1.8	0.8	-1.6	2.55
$\log K_1(\text{tren}) - \log K_1 K_2(\text{en})$	2.08	1.0	-0.83	4.29

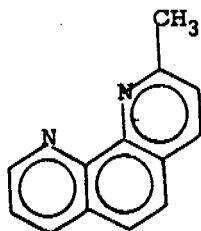
En la Tabla VIII se reportan los valores de $\log [K_1(en)/K_1K_2(NH_3)]$ infiriéndose que se gana en estabilidad cuando el ligante bidentado etilén-diamina reemplaza a dos moléculas de amoníaco. Asimismo, de los valores de $\log [K_3(en)/K_3K_4(NH_3)]$ se deduce que este argumento es también aplicable para el reemplazo del tercero y cuarto grupos atacados. La menor ganancia de estabilidad que se observa cuando una molécula del ligante bidentado y protonado en el grupo 2-amino [H-propilén-triamina] reemplaza a dos moléculas de amoníaco, puede atribuirse en parte a la repulsión entre el catión y el grupo amonio y en parte al aumento de tamaño del anillo del quelato formado.⁶

A veces el efecto estérico proviene de la distorsión que los sustituyentes provocan sobre los grupos o funciones activas del ligante, lo que determina un empaquetamiento defectuoso al actuar el ligante sobre el catión.

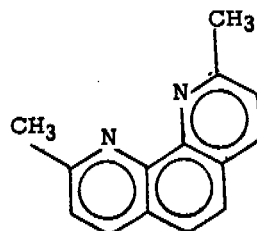
Se cita, como interesante, el caso de la fenantrolina, la 2-metil y la 2,9-dimetil-fenantrolina, las que en sus reacciones con los iones ferrosos dan soluciones rojo profundo, amarillo pálido e incolora, respectivamente; las medidas de las constantes de estabilidad muestran que éstas también decrecen al aumentar las sustituciones.



Orto-fenantrolina
1,10-fenantrolina.



2-metil-o-fenantrolina.



2,9-dimetil-o-fenantrolina.

La Tabla IX da una excelente ilustración del efecto estérico provocado al aumentar el volumen del o los sustituyentes en la etilén diamina.

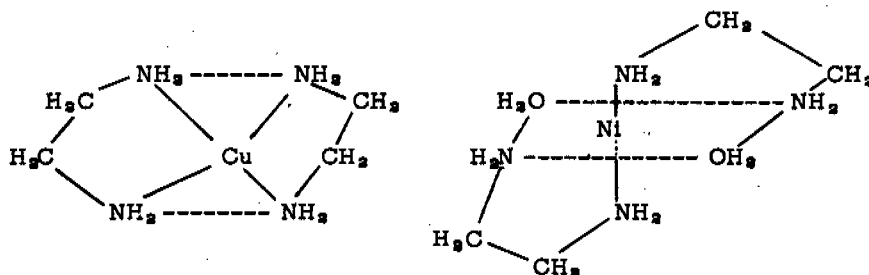
T A B L A IX

Efecto de la Substitución N-alquílica sobre la Estabilidad de los complejos de Cu(II) y Ni(II) con etilén-diamina, a 25° C.

Structure	R	pK ₁	pK ₂	Cu(II)			Ni(II)				
				log K _{MA}	log K _{MA₂}	log $\left(\frac{K_{MA}}{K_{MA_2}}\right)$	log K _{MA}	log K _{MA₂}	log K _{MA₃}	log $\left(\frac{K_{MA}}{K_{MA_2}}\right)$	log $\left(\frac{K_{MA_2}}{K_{MA_3}}\right)$
	H	7.47	10.18	10.76	9.37	1.39	7.60	6.48	5.03	1.12	1.45
	Methyl	7.36	10.40	10.55	8.56	1.99	7.36	5.74	2.01	1.62	3.73
	Ethyl	7.63	11.11	10.19	8.38	1.81	6.78	5.30	2.00	1.48	3.30
	n-Propyl	7.54	11.04	9.98	8.16	1.82	6.60	5.16	2.00	1.44	3.16
	n-Butyl	7.53	10.93	9.94	8.27	1.67	6.73	5.56	2.20	1.17	3.36
	Isopropyl	7.70	11.15	9.07	7.43	1.62	5.17	3.47	—	1.70	3.47
	Methyl	7.47	10.29	10.47	7.63	2.84	7.11	4.73	1.5	2.36	—
	Ethyl	7.70	10.46	9.30	6.32	3.02	5.02	3.3	—	2.32	—
	n-Propyl	7.53	10.19	8.79	5.55	3.24	5.32	2.5	—	3.0	—
	n-Butyl	7.59	10.40	8.07	4.84	3.53	5.42	—	—	—	—

Si se examinan los pK₁ se ve que la aparición de un metilo disminuye la acidez, ésto se acentúa con la presencia de un etilo el que daría mayor protección al hidrógeno. Los radicales n-propil y n-butil presentan una acción protectora casi análoga entre sí, pero no tan significativa como la del etilo. En cambio, el iso-propilo, con sus grandes grupos metilos van a interferir fuertemente determinando una disminución mayor de la acidez. Si se examinan los valores de log K₂, correspondientes a la formación del complejo ML₂, se nota que el complejo más estable es el de (en)₂M, siguiéndole el (N-metil-en)₂M y luego el [(N-etil)en]₂M. Como es de esperar, la constante más baja corresponde a la configuración que presenta el átomo ligante, mayormente bloqueado, la del [(N-isopropil)en]₂M. En los N,N' sustituidos vemos que ocurre otro tanto y que, si bien en los valores de pK hay algunas perturbaciones derivadas del tamaño del hidrógeno, al examinar las

constantes de los complejos se observa que sus valores de $\log K_1$ y $\log K_2$ decrecen en la forma que era de espera.⁴⁸ Para apreciar objetivamente lo anterior, se presentan las estructuras de los complejos de Cu y Ni con la etilén-diamina :



En la Tabla X, que se presenta a continuación, se encuentran los N-alquil sustituidos que son un buen ejemplo del efecto producido al aumentar el volumen del grupo sustituyente.

T A B L A X

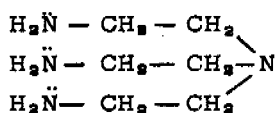
Efecto Estérico de los Grupos Alquílicos sobre la Estabilidad de los Glicinatos de Cu y Ni.

Structure	R	pK_{NH^+}	Cu(II)			Ni(II)		
			$\log K_{MA}$	$\log K_{MA_2}$	$\log (K_{MA}/K_{MA_2})$	$\log K_{MA}$	$\log K_{MA_2}$	$\log (K_{MA}/K_{MA_2})$
$\begin{array}{c} R-N-CH_2COOH \\ \\ H \end{array}$	H	9.62	8.38	6.87	1.51	5.86	4.78	1.08
	Methyl	10.01	7.94	6.65	1.29	5.50	4.38	1.12
	Ethyl	10.10	7.34	6.21	1.13	4.81	3.73	1.08
	n-Propyl	10.03	7.25	6.06	1.19	4.79	3.67	1.12
	n-Butyl	10.07	7.32	6.20	1.12	4.76	3.62	1.14
	n-Isopropyl	10.06	6.70	5.75	0.95	3.94	—	—
$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N-CH_2COOH \\ \diagup \\ R \end{array}$	Methyl	9.80	7.30	6.35	0.95	4.82	3.78	1.04
	Ethyl	10.47	6.88	5.98	0.95	4.21	—	—

El examen de los datos correspondientes a los alquil-glicinatos muestra que en estos compuestos también se cumple la acción del impedi-

mento estérico; de tal manera que, conforme el sustituyente sea más voluminoso y se encuentre más próximo, mayor será el impedimento que ejercerá para que el catión se aloje entre las pinzas del quelatante.¹⁹

Otro factor estérico puede provenir del hecho de que el catión requiera, por ejemplo, que el quelato sea de configuración planar y el agente quelatante no pueda asimilarse a tal condición. En tal caso, se verá que la constante de estabilidad del complejo es inferior que la esperada para el ligante respectivo. Tal es el caso de la sal cúprica de la β, β', β'' -triamino-



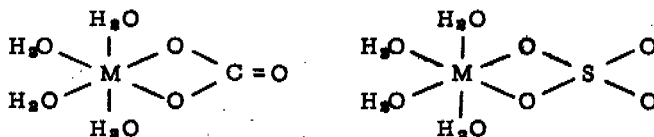
triethyl-amina. El quelato debe adoptar la forma tetraédrica, lo que no es corriente en el cobre. En cambio, con el zinc sí se tiene una muy buena estabilidad, ya que

éste exige una estructura tetraédrica.²⁰ (Ver últimos datos en la Tabla VI). Si se toman los valores de $\log K_1(\text{den}) - \log(\text{ptn})$, se ve que siempre hay una ganancia en la estabilidad cuando se reemplaza al triaminopropano (ptn) por una triamina no ramificada, como la dietilentriamina (den), por adaptarse es ta última con mayor facilidad a la estereoquímica del átomo al cual está coordinada. Este ligante tiene disposición adecuada para la formación de tres anillos coplanares cuando se quelata a un ión que usa orbitales planares dsp.² (Ver Tabla VIII). Entre los metales considerados, en la Tabla VIII, la ganancia de estabilidad por dicho efecto es especialmente importante para el caso del cobre (II) con la trietilén-tetramina, ya que esta última se adapta fácilmente a la configuración planar cuadrada que el catión requiere, en cambio, para el triamino-propano muestra que el complejo debe ser muy débil lo que

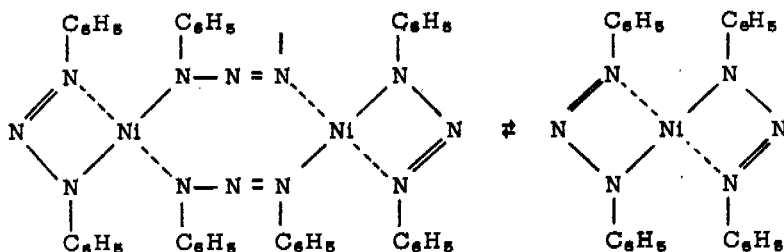
podría atribuirse a que el ligante actuara sólo como bidentado.

d) La Formación de Anillos. Ya se ha podido apreciar con anterioridad que este efecto es de gran importancia. Los factores que influyen en la estabilidad están determinados por: el número de anillos que forman un agente ligante, la existencia o no de tensiones en los anillos y la presencia de grupos que pudieran determinar impedimentos estéricos. En todo caso, y como una observación general, se tiene que los complejos quelatados son más estables que los análogos no-quelatados. Así, son más estables los derivados de la etilén-diamina que los de la metil-amina. Cuando esto no ocurre es casi seguro que $\log[K_1/K_2]$ es negativo para el quelatante y que el anillo no ha llegado a formarse, y si lo ha hecho se encuentra muy tensionado.

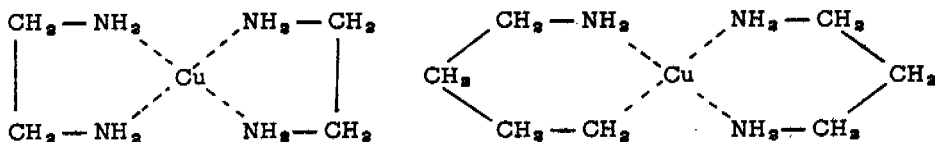
Desde el punto de vista del número de átomos comprometidos, en la formación de los anillos, se espera no encontrar quelatos de tres miembros y que los de cuatro miembros no sean muy abundantes. Entre estos últimos hay que señalar los compuestos inorgánicos del tipo de los carbonatos y los sulfatos²¹ como son los siguientes:



Se encuentran anillos de cuatro miembros en otros compuestos, como son los derivados del Ni con las triazinas, tales como los derivados del diazo-amino-benceno²² cuyas estructuras se anotan a continuación:



En lo que se refiere a los anillos de cinco miembros, lo general es que sean muy estables, mucho más que los correspondientes homólogos de seis miembros, hecho que se ha comprobado a través de la medición de las constantes de estabilidad respectivas. Se ha encontrado que muchos complejos derivados de la etilén-diamina y del 1,2-diaminopropano son más estables que aquellos obtenidos a partir del 1,3-diaminopropano.



En el campo de los aminoácidos, los complejos de glicina y α -alanina son más estables que los de β -alanina,²³ lo que se aprecia en las constantes de estabilidad de los complejos que forman con el Co y el Cu, datos que se incluyen en la Tabla XI.

T A B L A X I

Constantes de Estabilidad de los Complejos de algunos Aminoácidos

L I G A N T E S		Log β_s	
Nombre	Fórmula	Co	Cu
Glicina	NH ₂ -CH ₂ -COOH	8.36	15.19 *
Alfa-alanina	CH ₃ -CH(NH ₂)-COOH	7.72	14.83
Beta-alanina	NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	--	12.67

Entre los complejos en que interviene el oxígeno como ligante, se tiene que los oxalatos son más estables que los malonatos²⁴ tal como se aprecia en la Tabla XII.

T A B L A XII

Constante de Estabilidad de los Complejos
de algunos Diácidos Orgánicos.

LIGANTES		Log K ₁				
Nombre	Fórmula	Ba	Ca	Mg	Cd	Co
Oxálico	COOH-COOH	2.3	3.0	3.43	3.89	4.7
Malónico	COOH-CH ₂ -COOH	2.13	2.49	2.80	2.89	3.72

De esta manera, no es de extrañarse cuando se encuentra que, en una reacción de sustitución de anillos de seis miembros por anillos de cinco miembros, se registren valores positivos para la variación de la energía libre ($-\Delta G$).

En lo que se refiere a anillos de más de seis miembros, en general, se encuentra que a medida que aumenta el número de metilenos intercalados entre los extremos del quelatante, la estabilidad de los quelatos correspondientes disminuye. Si se toma como ejemplo a la tetrametiléndiamina y a la hexametilén-diamina, se ve que los complejos cúpricos de estos quelatantes bidentados son tan poco estables que la tendencia a formar los complejos cúpricos en agua es muy pequeña, es decir, las aminas compiten muy poco con el agua como agentes ligantes; se tiene más éxito trabajando en solución alcohólica.

El número de anillos que pueda formar un ligante está relacionada

con la estabilidad relativa de los complejos. Se puede decir en términos generales que la estabilidad de los complejos formados a partir de ligantes multidentados aumenta conforme aumenta el número de anillos del complejo. Este fenómeno es lo bastante general como para normar el criterio respecto a saber cuando se ha formado o no un anillo. Por ejemplo, en las poliaminas la estabilidad de los complejos de los metales divalentes, aumenta al aumentar el número de grupos funcionales dadores de electrones. Lo anterior puede apreciarse claramente en la Tabla XIII.²⁶

T A B L A XIII

Valores de $\log K_1$ para Complejos de Poliaminas
a 20° C y fuerza iónica 0.1

Ligantes	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
Etilén-diamina(en)	6.0	7.9	10.8	6.0	5.7
Dietylén-triamina(den)	8.1	10.7	16.0	8.9	8.4
Trietylén-tetramina(trien)	10.8	14.0	20.4	12.1	10.8
Tetrakis (aminoetil) etylén-diamina(penten)	15.8	19.3	22.4	16.2	16.8

Lo mismo se puede aplicar a la siguiente serie de compuestos homólogos: glicinatos (NH_2X) < imino-diacetato (NHX_2) < nitrilotriacetato (NX_3), cuyos complejos con los cationes Cu, Ni y Co tienen las constantes de estabilidad²⁶ señaladas en la Tabla XIV:

T A B L A X I V

Efectos de la Naturaleza Polidentada del Ligante
sobre las Estabilidades de los Quelatos.

Ligante	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)
H ₂ N - CH ₂ - COOH	8.6	6.2	5.2
HN { CH ₂ - COOH	10.6	8.2	7.0
CH ₂ - COOH			
N { CH ₂ - COOH	12.7	11.3	10.6
CH ₂ - COOH			
CH ₂ - COOH			

Desde el punto de vista termodinámico, la mayor estabilidad adquirida se refleja en un aumento de $-\Delta H$ así como en un incremento de $+\Delta S$. En el caso de los en y den complejos la variación de entalpía corresponde a una relación 2:3 y en todo caso la variación de entropía es positiva.

2.4.- La Naturaleza del Catión.

Tal como se ha indicado anteriormente, la estabilidad del complejo está relacionada con el tipo de metal, o ión metálico, que actúa de centro de coordinación. Para lograr una mejor comprensión de este aspecto, conviene recurrir a las generalizaciones existentes y, dentro de ellas, buscar agrupaciones que permitan la obtención de generalizaciones adicionales.

a) El Sistema Periódico. Se puede afirmar que la mayor parte de los elementos son formadores de complejos, siendo los elementos del centro y la izquierda del sistema periódico, los clásicos formadores de estos compuestos. De esta manera se excluirían los elementos más electronegativos. Pero aún esto es discutible, ya que el fluor puede formar complejos con algunos de ellos; incluso los llamados elementos inertes, ya presentan una quí-

mica que hace obsoleto el nombre que llevan, y entre cuyas combinaciones encontramos muchas que tienen el carácter de complejos. Esto último cobra razón de ser cuando Bartlett (1962) observó que el potencial de ionización del xenón es casi idéntico al de la molécula de oxígeno y que, en consecuencia, si el O_2 era capaz de reaccionar con el PtF_6 para dar $[O_2^+ [PtF_6^-]]$, era dable esperar que hubiera un compuesto del tipo $XePtF_6$.²⁷ Efectivamente, se logró sintetizar un derivado de compleja estequiometría formado por compuestos del tipo $Xe(PtF_6)_x$, en que x está comprendido entre 1 y 2.²⁸

De todas maneras, los elementos que presentan la mayor tendencia a formar complejos son los llamados metales de transición. En la Fig. 1 se presenta, encerrados por una línea continua, a los metales que forman complejos fácilmente y, dentro de una línea punteada a aquellos que eventualmente forman complejos. Sin embargo, esto no es riguroso ya que cada vez se encuentran nuevos métodos de síntesis y se intentan combinaciones que antes parecían imposible de conseguir. Nuevos reactivos han permitido formar complejos estables incluso con los metales alcalinos, destacando entre ellos los salicilaldehidos.

.. H																		He
.. Li	Be										B	C	N	O	F			Ne
.. Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl			A
.. K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
.. Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
.. Cs	Ba	1	Hf	Ta	W	Rh	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
.. Fr	Ra	2																
.....																		

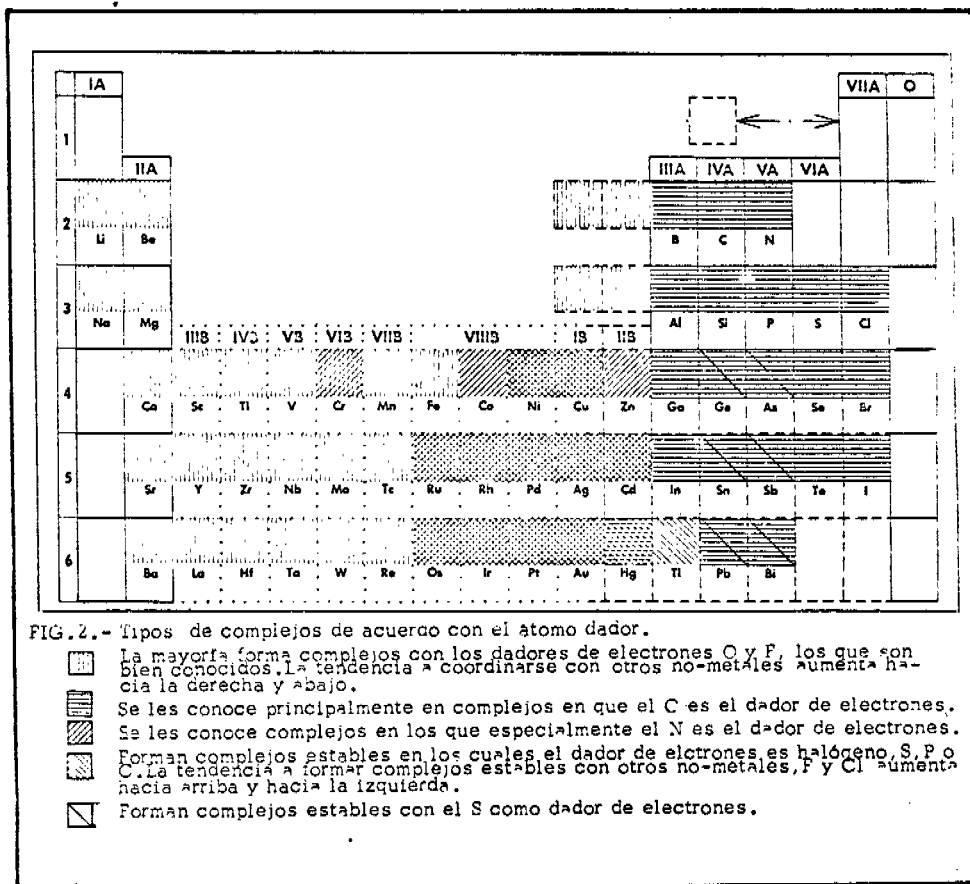
FIG.1. - Clasificación periódica de los elementos.

1 Lantánidos 2 Actínidos

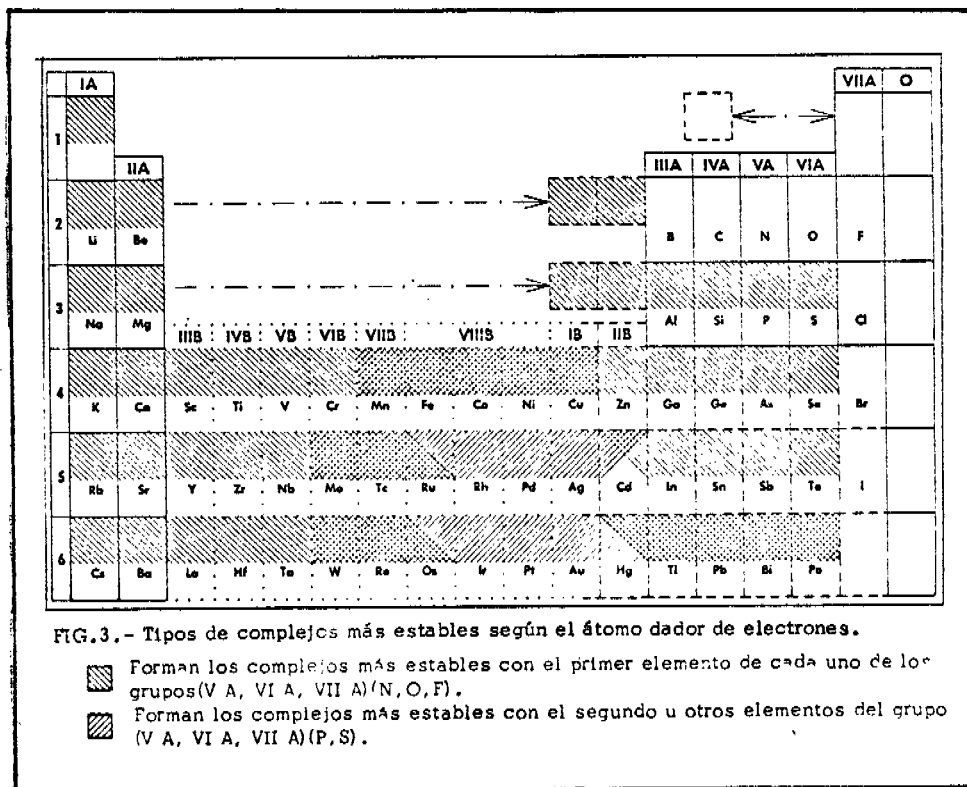
— Metales que corrientemente forman complejos.

... Metales que a veces forman complejos.

Un intento diferente proviene de la búsqueda de una ordenación con base al elemento donador de electrones, que se une al metal. Esto permite señalar que los compuestos del oxígeno y del fluor tienden a actuar con los elementos del centro y de la izquierda de la Tabla Periódica para dar complejos estables. Un examen de la Fig.2 da una clara idea de este intento de generalización.



Otra agrupación es la obtenida al considerar, en general, a los elementos de los grupos VA, VIA y VIIA como dadores de electrones. Tal fue el criterio aplicado por Sanderson²⁰ según se muestra en la Figura 3.



Dado que las generalizaciones anteriores son complicadas y de poca precisión, el estudio de los complejos suele presentarse haciendo un análisis de cada columna del Sistema Periódico.

b) Los Ordenes Naturales. A pesar de todas las dificultades, se ha intentado buscar relaciones y generalizaciones con base en cierto orden u órdenes de los cationes que se cumplirían con cualquier ligante. Estos órdenes se basan en las constantes de estabilidad. Así, Mellor³⁰ y Maley³¹ han establecido que la estabilidad de los complejos de un grupo de cationes bivalentes está dada por el siguiente orden: Pd>Cu>Ni>Pb>Co>Zn>Cd>Fe >Mn>Mg.

Estos autores dieron este orden de estabilidad de acuerdo con el comportamiento de estos metales con los siguientes ligantes: salicilaldehído, glicina y 8-hidroxiquinolina.

Con los datos de las tablas de Bjerrum²³ puede establecerse la Tabla XV para los salicilaldehídos y los etilendiaminatos respectivos.

T A B L A XV

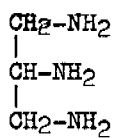
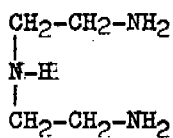
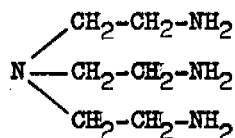
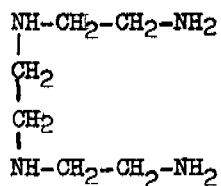
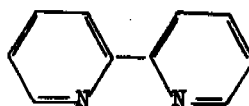
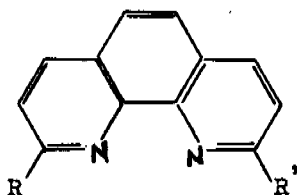
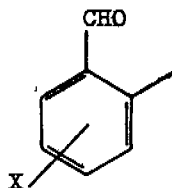
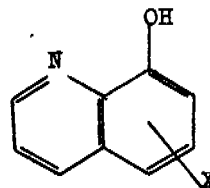
Constantes de Estabilidad de los Complejos de algunos Cationes Bivalentes con el Salicilaldehído, la Etiléndiamina y la 8-OH-quinolina.

METAL	LIGANTES			
	Salicilaldehído	Etilén-diamina	8-hidroxi-quinolina	
Pd	14.78	26.9	70% dioxano	50% dioxano
Cu	13.30	19.6	29.0	26.22
Ni	9.18	18.6 y 18.1	22.0	21.38
Pb	9.10	---	---	18.70
Co	8.30	13.8	20.55	17.13
Zn	8.10	12.9 y 12.1	20.81	18.86
Cd	7.76	12.3 y 12.1	---	17.11
Fe	7.6	9.5	18.84	---
Mn	6.8	5.7	20.4	15.45
Mg	6.80	---	---	11.81

Irving y Williams^{6, 12} señalan que este orden de estabilidad puede ser correlacionado con la estructura electrónica y las propiedades fundamentales que conciernen a los iones y especialmente con el segundo potencial de ionización. Estos autores al estudiar el comportamiento de la primera fila de elementos de transición establecen el siguiente "orden natural" de estabilidad para los cationes bivalentes :



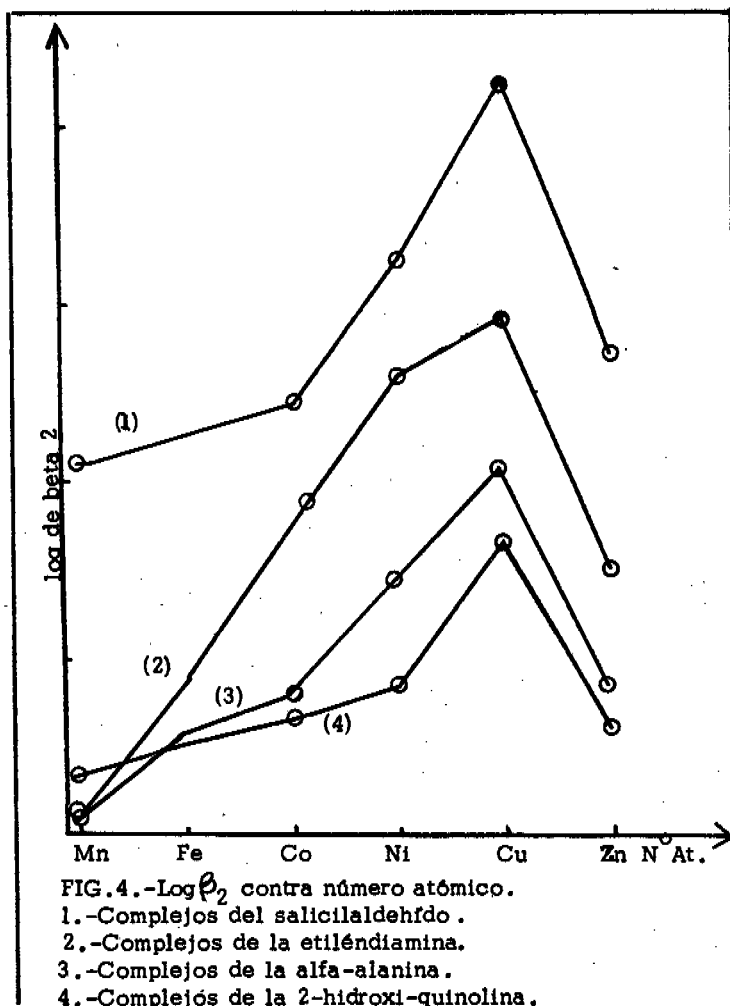
"Este orden ha sido confirmado con un gran número de ligantes, entre los cuales se puede mencionar : etilén-diamina(en), propilén-diamina (pn), 1,3-diaminopropano(dimp), 1,2,3-triamino-propano(I; ptn), dietilén-triamina(di-2-aminoetilamina)(II; den), triaminotrietilamina(tri-2-aminoetilamina)(III; tren), trietilén-tetramina(IV; trien), 2,2'-dipiridilo(V; dipy), 1,10-fenantrolina(VI; phenan; R=R'=H), una gran variedad de alfa y algunos beta aminoácidos y "complexonas" como el ácido nitriloacético (NA₃ con A=CH₂-COOH) y el ácido etilén-diamino-tetracético (ácido edta, NA₂-CH₂-CH₂-NA₂), la tropolona, 1,3-dicetonas y beta ceto-ésteres del tipo X-CO-CH₂-CO-Y, aldehidos o-hidroxiaromáticos (como VII), la 8-hidroxi-quinolina y sus derivados (como VIII), etc."⁶

(I; ptn)(II; den)(III; tren)(IV; trien)(V; dipy)(VI; phenan)(VII)(VIII)

Empleando los datos de la Tabla XV se puede trazar la gráfica que aparece en la Figura 4.

A la correlación dada anteriormente como "orden natural" también se la ha llamado "orden de estabíldades de Irving-Williams" y es la más general que se conoce. En cuanto, al "orden de Mellor y Maley" por su misma amplitud pueden darse casos para los cuales no se cumple, con lo cual limita su validez. "Así el orden $Mn < Fe < Cd < Co < Zn < Ni < Cu$ que es válido para casi todos los aminoácidos, falla para la 8-hidroxi-quinolina en la cual el orden de Fe y Cd debe ser intercambiado." "En el caso del ácido nitro-acético y de la etilén-triamina están fuera de colocación Cd y Co. En los casos del salicilaldehído, del ácido nitriolacético, del ácido 8-hidroxiquinolina-5-sulfónico y la histidina, intercambian lugares el cobalto con el zinc y para la riboflavina y el ácido fólico no menos de tres pares de metales deben ser intercambiados, para restablecer el incremento regular de las constantes de estabilidad."⁶ En cuanto a la secuencia natural $Mg > Ca > Sr > Ba$ se encuentra que no se sostiene para varias complexonas, así como para otros ligantes (por ejemplo: glicilcina y ácido málico).²³ Además de estas observaciones, habría que agregar que esporádicamente aparecen valores muy altos o muy bajos, para las constantes de estabilidad, cuya explicación debe buscarse en otras propiedades del catión.

c) Los Potenciales de Ionización. Hacia 1948, Calvin y Melchlor²² encontraron que era posible correlacionar las constantes de estabilidad de los complejos con los potenciales de ionización (especialmente el segundo) de los respectivos cationes. En la Tabla XVI se presentan las infor-



maciones correspondientes para los cationes de la primera corrida de elementos de transición.^{3a}

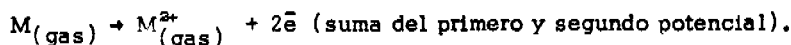
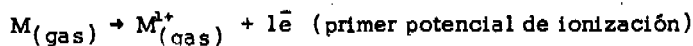
T A B L A X V I

Potenciales de Ionización y Constantes de Estabilidad
de Metales de Transición

Elementos	E ₂ en volts	E _{1,2} en volts	Log de las Constantes de Estabilidad				
			I	II	III	IV	V
Mn(II)	15.7	23.1	4.8	---	6.8	---	5.8
Fe(II)	16.2	24.0	7.5	---	7.6	---	8.6
Co(II)	17.3	25.1	10.7	5.3	8.3	5.6	12.8
Ni(II)	18.2	25.8	14.1	7.8	9.2	6.5	14.6
Cu(II)	20.2	27.9	20.1	12.6	13.3	9.2	18.8
Zn(II)	17.9	27.2	11.1	9.1	8.1	5.4	14.6

I etilén-diamina ; II amoníaco ; III salicilaldehído ; IV 5-sulfosalicilaldehído ; V β, β', β"-triaminotrietilamina ; E₂ segundo potencial de ionización ; E_{1,2} suma del primero y segundo potencial de ionización.

Los potenciales de ionización corresponden a los siguientes procesos :



En estos procesos se considera a los átomos libres, en fase gaseosa y con sus electrones en el estado basal. La fuerza del enlace coordinado se referirá en este caso a la pérdida de energía potencial que acompaña al proceso que ocurre cuando los electrones colocados en niveles altos de energía -en los ligantes- pasan a los niveles vacíos de menor energía de los iones metálicos. Aunque este es un esquema muy simplificado no deja por eso de ser útil. Asimismo, la correlación del segundo potencial de ioniza-

ción con el orden natural de Irving-Williams permite estudiar el comportamiento de nuevos ligantes. En la Fig. 5 se ve un ejemplo de esta correlación que ilustra apropiadamente lo dicho.

d) Los radios y las cargas de los iones metálicos. Entre los subgrupos IA, IIA y IIIA, así como entre los elementos lantánidos y los actínidos se evidencian correlaciones internas más o menos regulares. Puede decirse que dentro de cada familia la estabilidad de los complejos formados entre los iones y los ligantes aumenta en la medida en que disminuye el radio de los iones y aumenta, además, en la medida que sea más pequeño y más cargado el ligante. En general, como ya se ha dicho, se cumple la secuencia $Mg > Ca > Sr > Ba > Ra$, así como la secuencia $Al > Sc > Y > La$. La secuencia $La < \dots Ga < \dots Y < \dots Dy < \dots Lu(III)$ ha sido establecida para los complejos del tipo ML_2 de los siguientes ligantes: ácido maleico, etiléndiamino-tetracético y algunas dicetonas.³⁴

En cuanto a la obtención de valores de energía en función de los radios y las cargas de los iones se han postulado varias correlaciones, considerándose que la de Born es una de las más adecuadas:

$$\Delta E = \frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{D} \right)$$

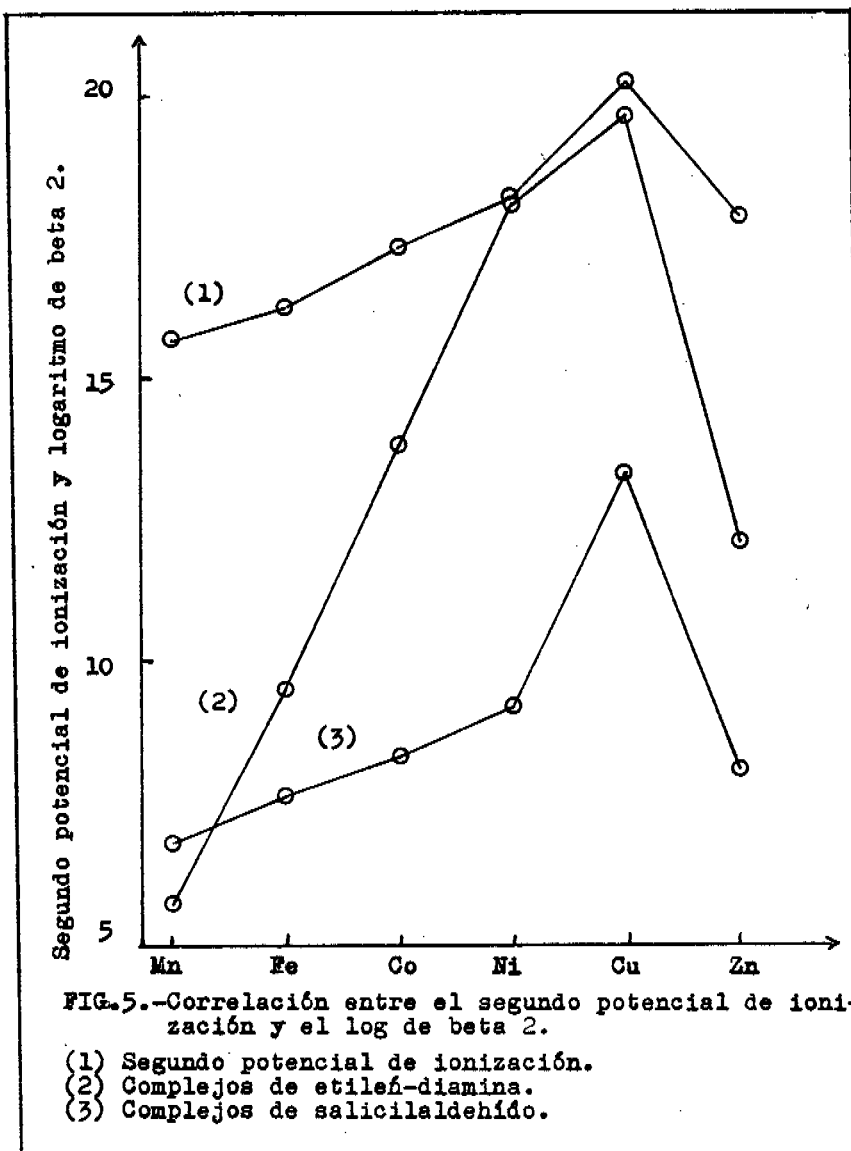
en que ΔE es la variación de energía,

e es la carga del ión,

r es el radio del ión, y

D es la constante dieléctrica del disolvente.

En la relación anterior se supone que el ión es esférico. Como $\log K_{fn}$ está directamente relacionado con la energía por la ecuación $\Delta G = -RT \ln K$, se puede presumir que el ΔE calculado con la ecuación anterior



debe poderse relacionar con $\log K$. De esta manera, se espera una correlación para los datos obtenidos en un mismo medio (D constante) entre $\log K_n$ y e^2/r . De esta forma se ha obtenido la gráfica que aparece en la Fig. 6.

e) La electronegatividad. Se han establecido algunas correlaciones entre la electronegatividad y $\log K$, las que a grosso modo han dado resultados interesantes. Van Uitert y Fernalius³⁵ señalan que "medidas espectroscópicas se ha podido determinar que: (a) la energía del enlace entre dos participantes puede representarse como una función del producto de sus respectivas electronegatividades, (b) la fuerza del enlace se debilita cuando en éste se desarrolla el carácter dipolar, y (c) pueden desarrollarse efectos opuestos a los esperados de acuerdo con a al aparecer influencias que afectan a la electronegatividad de los átomos más fuertemente electronegativos". Así se tiene que los átomos de oxígeno y nitrógeno mantienen tan cercanos a sus electrones que pueden desarrollarse fuerzas repulsivas internucleares cuando estos se combinan, las que pueden ser relajadas por los radicales que les acompañen y por los ángulos de unión que se tengan, o bien por las características del catión. Los efectos y las magnitudes de las electronegatividades son fuertemente afectados por los átomos vecinos y el tipo de los enlaces que a ellos los une. De esta manera, se tiene que la electronegatividad del enlace del átomo de carbono se incrementa cuando aumenta el carácter sigma del enlace, como puede verse en la Tabla XVII.

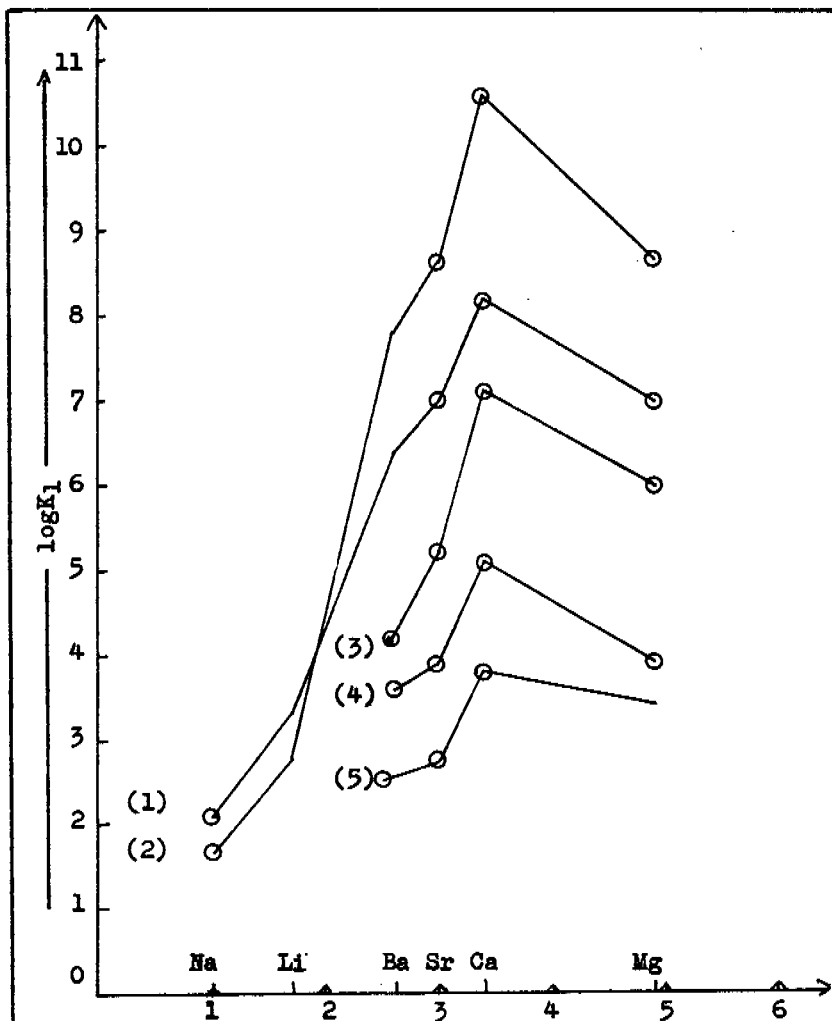


FIG.6.-Correlación de las constantes de estabilidad con e^2/r de los quelatos de los ácidos amino-carboxílicos.

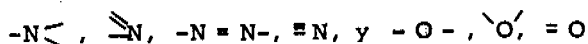
- (1) Acido etilén-diamino-tetracético.
- (2) Acido trimetilén-diamino-tetracético.
- (3) Acido amonio-triacético.
- (4) Acido metil-amino-diacético.
- (5) Acido antranil-N,N-diacético.

T A B L A X V I I

Variación de la Electronegatividad en el C.

Enlace	Híbrido sigma	
C - H (radical)	p	Se incrementa la energía de enla- ce y la electrone- gatividad del át- mo de carbono.
H ₃ C - H	sp ³	
H ₂ C = CH - H	sp ²	
HC ≡ C - H	sp	

Lo que ocurre con esos enlaces es que los orbitales s yacen más cerca del núcleo (energéticamente hablando) que los orbitales p. En el caso de los enlaces múltiples, de los átomos de N y O, aumentará la electronegatividad por hibridación de enlaces al aumentar la multiplicidad de las uniones, como se ilustra a continuación, aumentando la electronegatividad en el sentido de izquierda a derecha :



Las acciones conducentes a disminuir las repulsiones nucleares, facilitará el enlace entre los iones metálicos y los estados híbridos del nitrógeno y el oxígeno. Los metales más electronegativos se coordinarán más fuertemente con los oxígenos y nitrógenos de menor electronegatividad, ($-N <$ y $-O-$). Por otra parte, los iones metálicos de baja electronegatividad pueden aportar carga suficiente al enlace como para disminuir los efectos de la repulsión nuclear. Esto se ve claramente si se piensa en base al concepto de electronegatividad de Sanderson³⁶ que establece que "la unión química obedece a una redistribución de las densidades electrónicas a fin de igualar las electronegatividades en la molécula." Se han obtenido correla-

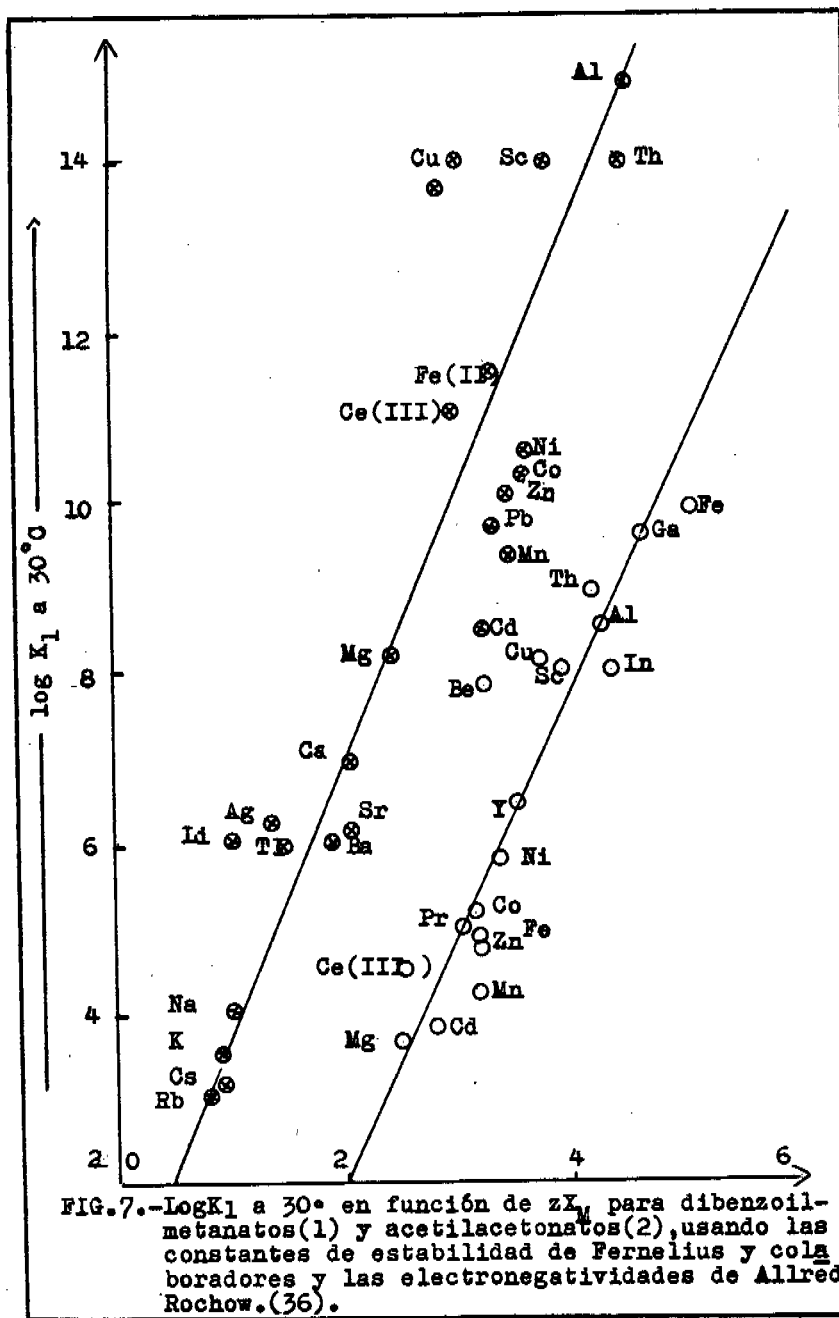
ciones trazando $\log K_1$ contra el producto de X_M y una cantidad definida como la fuerza de hibridación del orbital. En la Figura 7 se presenta una correlación bastante burda de $\log K_1$ contra zX_M .³⁶

2.5.- Efecto del Sustrato.

a) La Naturaleza del Disolvente. Cuando se estudia el concepto de ácido-base se ve que la acidez de una sustancia está fundamentalmente determinada por su estructura, y que el medio en que está disuelta varía el grado de acidez. Se sabe que el disolvente actúa como ácido-base, de manera que al encontrarse dos moléculas de él se comportarán la una como base y la otra como ácido; dicho en la teoría de Brønsted-Lowry, mientras una molécula acepta protones, la otra los entrega. Así se tiene:

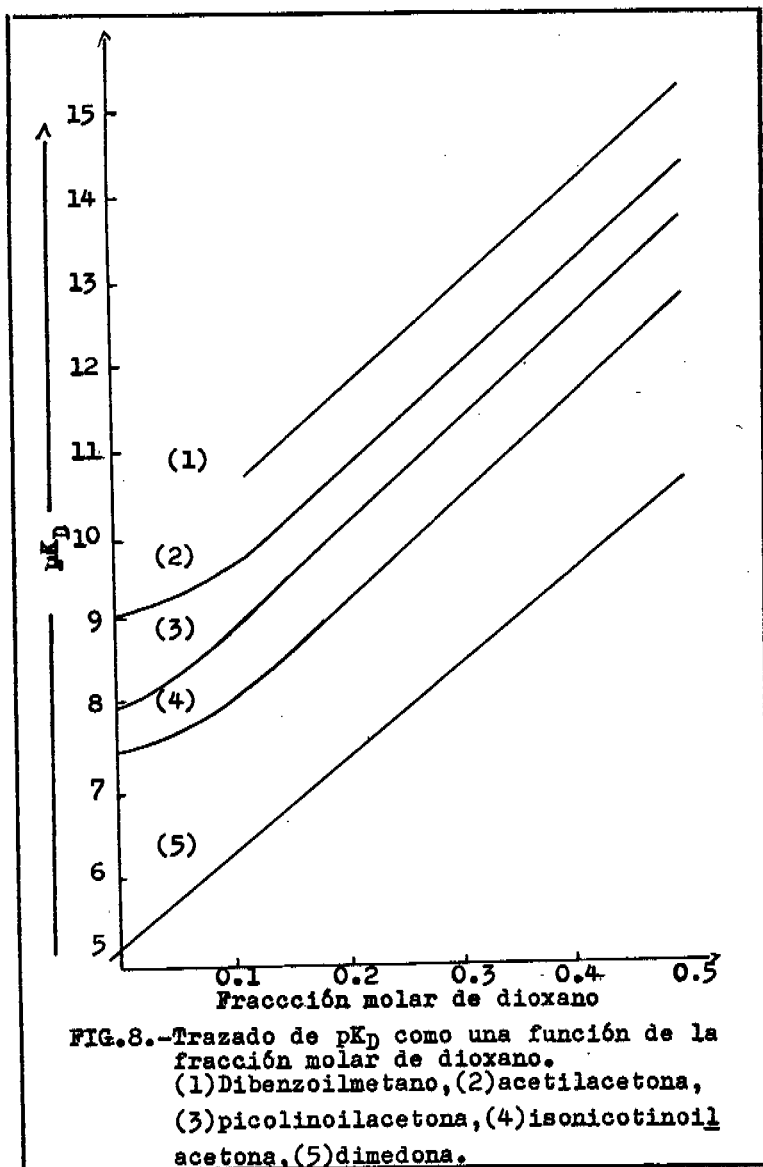


Como el medio o sustrato en que se verifican las reacciones puede estar constituido por sustancias que se comporten como ácido y base, el valor de la constante de equilibrio dependerá de la naturaleza del sustrato. Así se tiene que un grupo de sustancias que pudieran comportarse todas ellas como ácidos fuertes (con fuerza máxima) para un medio dado, pueden ser diferenciadas si se las disuelve en un medio que de por sí sea más ácido. De esta manera, no es de extrañar que las características del o los disolventes afecten a las constantes de estabilidad de los complejos. Por otra parte, muchas de las reacciones de formación obedecen a un proceso en el cual el ligante es de la forma HL y, por consiguiente, su comportamiento dependerá del pH de la solución y de las características del disolvente. Si se toma, por ejemplo, un salicilaldehído, se ve que existe un hidrógeno fenólico, el



cual provoca fuerte enlace de hidrógeno si el medio es ácido, o bien, si el medio es neutro o débilmente alcalino, se tendrá un quelatante con sus pinzas en condiciones de captar un catión. Si se piensa sólo en el disolvente como aceptor de protones, puede decirse que cuanto más polares sean las moléculas del disolvente más fácilmente arrancarán los protones del fenol y con mayor facilidad se formará el complejo. Por otra parte, ocurrirá que la formación del complejo se verá afectada por su mayor o menor solubilidad en el disolvente empleado.

En relación con la solubilidad de los reactivos y de los productos (complejos) en un disolvente dado, puede ocurrir que deba recurrirse a una mezcla de disolventes que garantice las solubilidades de unos y otros. Una de las mezclas que más se ha empleado es la de DIOXANO-AGUA. Estas mezclas dan buena solubilidad para los ligantes (compuestos orgánicos) y para las sales (compuestos inorgánicos). Naturalmente que, como se ha señalado anteriormente, la acidez del ligante variará con la composición del sustrato. Van Uitert³⁷ y colaboradores presentan un estudio del efecto de la variación de la composición de una mezcla de dioxano-agua sobre el pK_D de varios ligantes. En todas las sustancias estudiadas se encontró que el pK_D crece al aumentar la fracción molar de dioxano, y que la correlación es lineal para todas ellas entre 0.10 y 0.45 molar, tal como puede apreciarse en la Fig. 8. La primera parte de los trazos obtenidos es ligeramente curva para todos los reactivos, con excepción de la dimedona. Esto se podría explicar basándose en el hecho de que el equilibrio ceto-enólico está en juego y que la forma enólica predomina extensamente cuando el disolvente se va



haciendo menos polar.³⁸ La dímedona no ofrecería problema alguno por ser predominantemente anólica, aun en agua pura, de allí que sea la única rec-
ta a partir del origen.

b) Fuerza Iónica del Medio. La fuerza iónica del medio en que se desarrolla la reacción ha sido definida mediante la ecuación:³⁹

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2,$$

en la que μ = fuerza iónica; m_i = molaridades de los reactivos; Z_i = car-
ga de los iones con sus respectivos signos.

En los casos de las titulaciones de un ligante con un hidróxido, se va produciendo un número creciente de cationes libres, lo que motiva un cam-
bio o variación de la fuerza iónica, es decir, a medida que aparecen los ca-
tiones libres provocan un cambio de conductividad del medio. Este factor es
considerado como apreciable en medio acuoso, pero lo es mucho más en los
disolventes no acuosos, en los cuales los pares iónicos son mucho más abun-
dantes y, en consecuencia, la aparición de un catión libre va a provocar una
nueva perturbación del equilibrio. De aquí que muchos autores recomiendan
trabajar en medios con fuerza iónica constante, lo que se consigue agregan-
do un electrólito fuerte que, preferentemente, tenga los mismos iones que
los reaccionantes y productos. Se agrega una cantidad de electrólitos que
sea varias veces mayor que la cantidad -del mismo electrólito- que va a
producirse en el proceso total. De esta manera, esta última cantidad casi
no va a afectar a las mediciones; con lo cual se tiene que el factor fuerza
iónica sea constante si se mantienen las mismas concentraciones de un elec-
trólito fuerte al iniciar una serie de experimentos con un mismo ligante y di

versos cationes, o bien, con el mismo catión y distintos ligantes. Se ha encontrado que las desviaciones de los cocientes de molaridad de las correspondientes constantes termodinámicas aumentan al incrementarse la fuerza iónica del medio. De esta manera, al aumentar la fuerza iónica se encuentra que bajan los valores de $\log \beta_2$.

III.- LAS CONSTANTES TERMODINAMICAS DE ALGUNOS COMPLEJOS DEL 2-OH-1-NAFTALDEHIDO.

3.1.- Introducción.

La preparación de los complejos de metales bivalentes con el 2-hidroxi-naftaldehido se puede hacer siguiendo la técnica siguiente: a 50 ml de MCl_2 0.1 M se le agregan 100 ml de solución alcohólica 1 M de 2-hidroxi-1-naftaldehido y 5 ml de cloruro de amonio al 10%, la mezcla se calienta a $60^\circ C$ y se agregan 5 ml de hidróxido amónico al 25%.

Algunos de estos complejos fueron estudiados por Bitovt y Pesis,⁴⁰ quienes reportaron algunas de sus propiedades. Así, señalaron los colores de los complejos de: Cu (verde), Mg (amarillo claro), Ca (amarillo claro), Sr (amarillo verdoso), Ba (gris verdoso), Zn (gris claro), Be (gris claro), Mn (anaranjado), Ni (verde claro), Co (amarillo oscuro) y Pd (amarillo). Establecieron, además, que los complejos de Zn y Pd son anhidros y los demás hidratados. En cuanto a la solubilidad observaron que apenas eran solubles en agua y en éter y algo más solubles en alcohol. Posteriormente, se ha preparado y hecho un estudio espectroscópico de los complejos de Be, Cu, Ni, Mg, Zn, Ca, Cd, Ba y Sr,⁴¹ en los que no se encontró presencia de agua, salvo agua de cristalización del complejo de Cd. La estructura del grupo $M(O)_4$ ha sido estudiada para los complejos de Co y Ni, estableciéndose con base

en los diagramas hechos con polvo de los complejos.⁴²

En estos estudios se llegó a la conclusión de que dichos complejos eran tetraédricos. También se han estudiado las aplicaciones analíticas tales como las determinaciones gravimétrica y volumétrica (semimicroanálisis) del magnesio mediante el 2-hidroxi-1-naftaldehído.

En cuanto a las constantes de estabilidad, sólo se encontró reportada la del complejo cúprico.^{14, 43}

En el presente trabajo, se dan los resultados obtenidos en la determinación potenciométrica de las constantes de estabilidad de los derivados de los iones Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Zn(II), Cu(II) y Ni(II). Dado el hecho de que tanto el ligante como los complejos son insolubles en agua, se siguió el método de Calvin y Wilson,⁴³ usándose una mezcla de agua-dioxano en la proporción 1:1. Por otra parte, el método de Bjerrum¹ que se emplea para calcular las constantes termodinámicas, implica la existencia de una sola fase con un solo componente, lo que hace necesaria la introducción de modificaciones que afectan tanto a la técnica como al cálculo. Esto se hace necesario para llegar a obtener constantes que sean lo más próximas posible a las constantes termodinámicas, aunque, como lo señala Rossotti³ todas son constantes termodinámicas, y sólo difieren en el grado de generalización que presentan. En todo caso, como lo señalan Van Uitert y Haas,⁴⁴ es posible obtener afirmaciones útiles a partir de las constantes de estabildades, aun cuando pudieran contener errores de algunas décimas de unidades del log. Las correcciones introducidas son una consecuencia del empleo de una nueva ecuación para \bar{n} , derivada del tratamiento de Bjerrum¹ y la introducción de

unos parámetros que corrigen las concentraciones leídas para los iones de hidrógeno según el método de Van Uitert.^{37 44}

3.2.- Parte Experimental.

a) Reactivos. Las soluciones fueron preparadas a partir de reactivos de grado analítico. Se emplearon percloratos de Cu, Ni, Zn, Mg y Sr. Los percloratos de Ca y de Ba se prepararon disolviendo los carbonatos en ácido perclórico y, a las soluciones así obtenidas, se les determinó el contenido de catión con EDTA. El ligante orgánico (2-hidroxi-1-naftaldehído), de Aldrich Chemical Co., Inc., se recristalizó a partir de ETANOL. El dioxano, reactivo analítico de Merck, se empleó sin necesidad de mayor purificación.

b) Procedimientos.

-- Medidas Potenciométricas. Las titulaciones potenciométricas se efectuaron con un potenciómetro Metrohm E-388, usándose un electrodo combinado de vidrio calomel EA 120 UX. El potenciómetro fue calibrado con soluciones buffer de Beckman a los pH 4 y 7, con las correcciones indicadas para cada temperatura. El medio usado fue dioxano-agua al 50% en volumen. Las determinaciones se efectuaron a 15°, 25°, 35° y 50° C, en baños de temperatura constante. La celda de vidrio en que se efectuaron las titulaciones³⁸ obturó con un tapón de hule con cuatro perforaciones destinadas para dar paso a: el electrodo de vidrio, el termómetro interior, la bureta y un tubo para introducir nitrógeno gaseoso. El nitrógeno fue liberado de oxígeno y de anhídrido carbónico haciéndolo pasar por solución acuosa y alcalina de pirogalol; luego se le hizo pasar por una batería de frascos lavadores colocados en un baño de maría, a la misma temperatura de la celda, los

que contenían agua-dioxano en la proporción 1 : 1 en volumen.

La titulación con sosa cáustica 1 M se hizo empleando una microbureta de 2 ml de capacidad. En una titulación típica para obtener el pK_D del ligante, se procedió de la siguiente manera: en la celda de vidrio se colocaron 25 ml de dioxano puro y 25 ml de agua bidestilada y desionizada, que contenían en disolución a los reactivos, los que quedaban en las concentraciones que se indican a continuación: ácido perclórico 0.01 molar, ligante 0.02 molar y perclorato de sodio 0.3 molar. En las titulaciones para obtener las constantes de los complejos estaban también presentes los correspondientes percloratos metálicos con una concentración 0.0025 molar. El volumen se completó hasta 50 ml con mezcla dioxano-agua al 50%. El sistema se mantuvo en agitación, durante la estabilización térmica y la titulación, mediante un agitador magnético interno. La solución de hidróxido sódico 1 molar se agregó en volúmenes sucesivos de 0.02 ml y, tras cada adición, se hizo la correspondiente lectura del pH.

-- Calibración del electrodo de vidrio. En la calibración del electrodo de vidrio, se empleó el método de Van Uitert y Haas.** Es esta una calibración empírica que se emplea para distintas mezclas de dioxano-agua. Se define una cantidad U_H como la razón entre la concentración de iones hidrógeno que se lee en el potenciómetro y la concentración estequiométrica del ácido agregado a la solución. La determinación se hace en presencia de un exceso de electrólito fuerte para dar fuerza iónica constante. En este trabajo se usó ácido perclórico y perclorato en las mismas concentraciones en que se trabajó el pK_D y las constantes de formación de los complejos. Si se

toma log a la definición dada para U_H se tiene :

$$U_H = \frac{\text{concentración leída de iones hidrógeno}}{\text{concentración estequiométrica de iones hidrógeno}}$$

$$U_H = \frac{[H^+] \text{ leída}}{[H^+] \text{ estequiométrica}}$$

$$\log U_H = \log [H^+] \text{ leída} - \log [H^+] \text{ estequiométrica}$$

$$\rightarrow \log U_H = \log [H^+] \text{ leída} - (-\log [H^+] \text{ estequiométrica})$$

$$\rightarrow \log U_H = \text{pH leído} - \text{pH estequiométrico}$$

$$\text{pH} = \text{pH leído} + \log U_H$$

Si se representa el pH leído por B, se tiene :

$$\text{pH} = B + \log U_H$$

L. G. Van Uitert establece que U_H es un factor de conversión que permite obtener valores más adecuados de la concentración real de los iones de hidrógeno en la solución a partir de las lecturas dadas por B y que, en general, será una función de la composición del disolvente así como de la concentración iónica.

c) Cálculos. Para obtener los pK_D se procedió a establecer los puntos correspondientes a cada pH contra el volumen de sosa agregado hasta ese momento. Se obtuvo así una gráfica en la que pueden apreciarse tres conjuntos de puntos que determinan otras tantas rectas. A cada conjunto se le aplicó mínimos cuadrados, en seguida se calculó el punto medio de la recta intermedia, mediante la resolución de ecuaciones simultáneas.

Los valores de pK_D se obtuvieron de acuerdo con la ecuación dada por Van Uitert :

$$pK_D = B + \log U_H + \log \frac{1}{V} 2$$

Los coeficientes de las actividades de los iones hidrógeno se calcularon interpolando los datos que aparecen en la Tabla (11-6-1A) de Harned y Owen.⁴⁶ En esa tabla se tienen valores de γ a 10°, 20°, 25°, 30°, 40° y 50° para los siguientes porcentajes de dioxano en agua: 20, 45, 70 y 82% (X = % en peso de dioxano en agua). El ácido se tomó con molaridad 0.01 en las mezclas dioxano-agua en que X vale 20, 45 y 70. Con estos datos se trazó la gráfica de la Fig. 9.

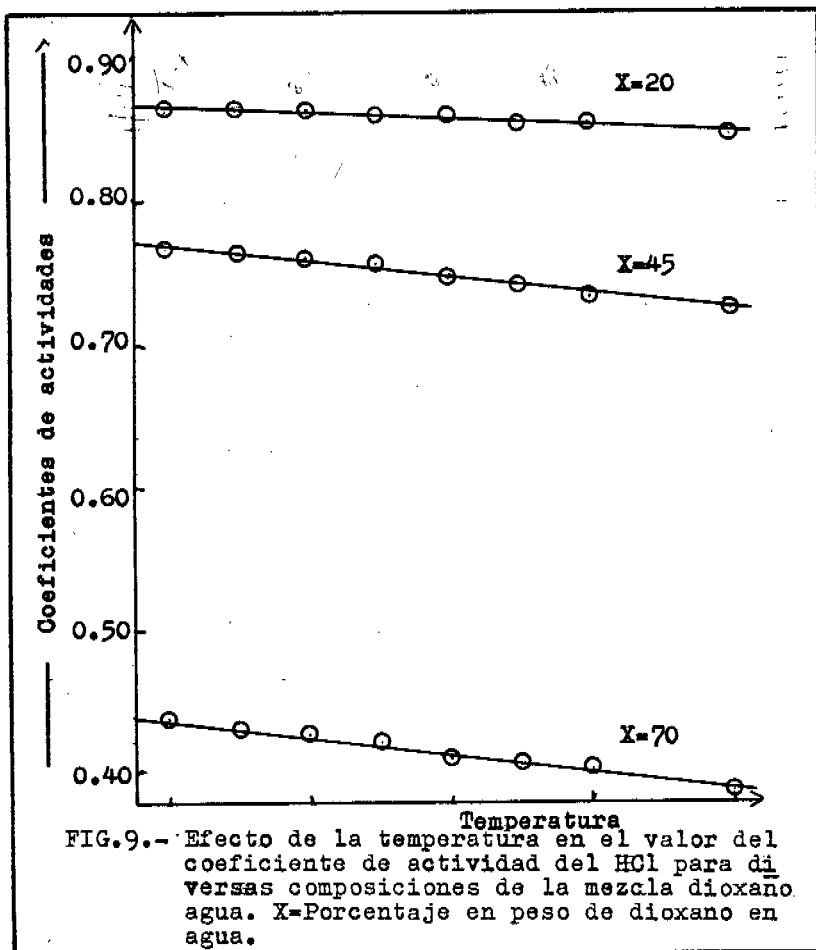
A partir de la gráfica anterior se pueden obtener los valores de γ para 15 y 35° C cuando la concentración del ácido disuelto en agua-dioxano es de 20, 45 y 70% en peso de dioxano, como se indica en la Tabla XVIII.

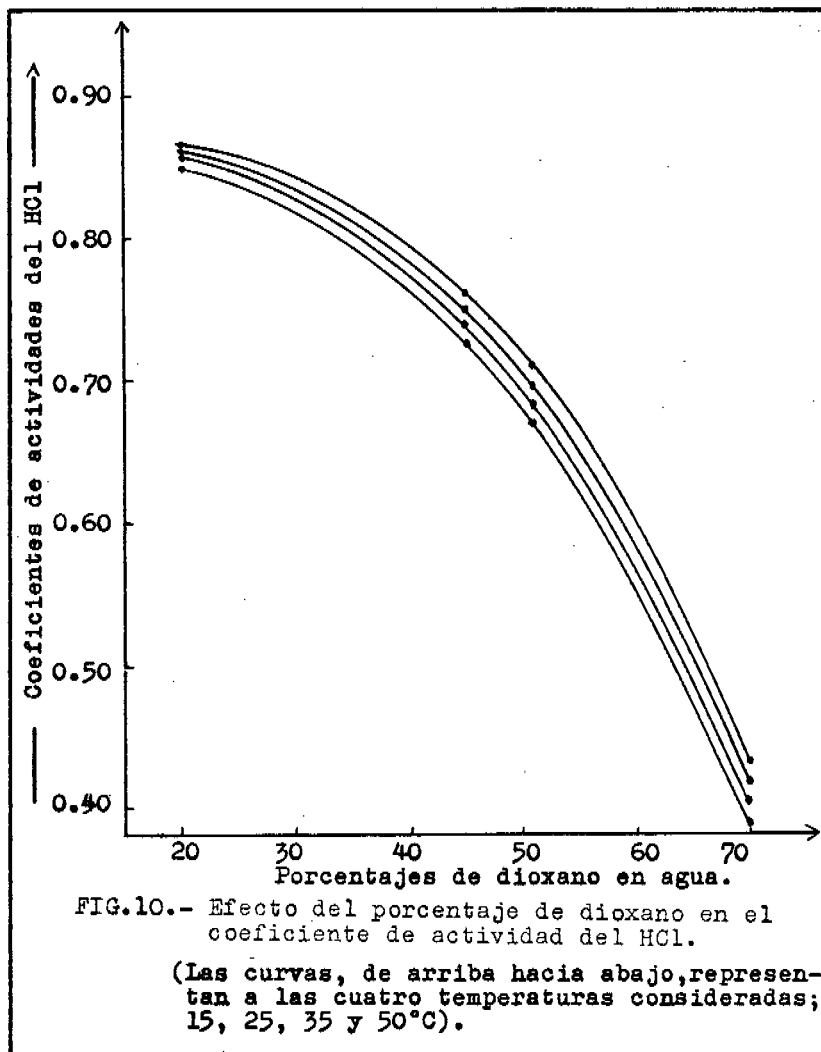
T A B L A XVIII

Valores de γ cuando X vale 20, 45 y 70%

X	γ a 15° C	γ a 25° C	γ a 35° C	γ a 50° C
20	0.867	0.862	0.859	0.851
45	0.761	0.753	0.742	0.725
70	0.430	0.418	0.407	0.388

Con los valores obtenidos para las cuatro temperaturas y los valores equivalentes de X a 20, 45 y 70% se traza una gráfica, en la cual se obtienen los valores de γ para X = 50.74, que es el porcentaje que corresponde a la composición dioxano-agua 1:1, resultados que se presentan en la Figura 10. Con estos valores se calculó $-2 \log \gamma$.





T A B L A XIXValores de γ , $-2 \log \gamma$ y $\log U_H$

Temperatura	γ	$-2 \log \gamma$	$\log U_H$
15° C	0.710	0.298	-0.300
25° C	0.700	0.310	-0.140
35° C	0.682	0.332	0.072
50° C	0.670	0.348	0.460

En cuanto a los valores de $\log U_H$ se hicieron las experiencias a las cuatro temperaturas antes señaladas, obteniéndose los valores que se reportan en la Tabla XIX.

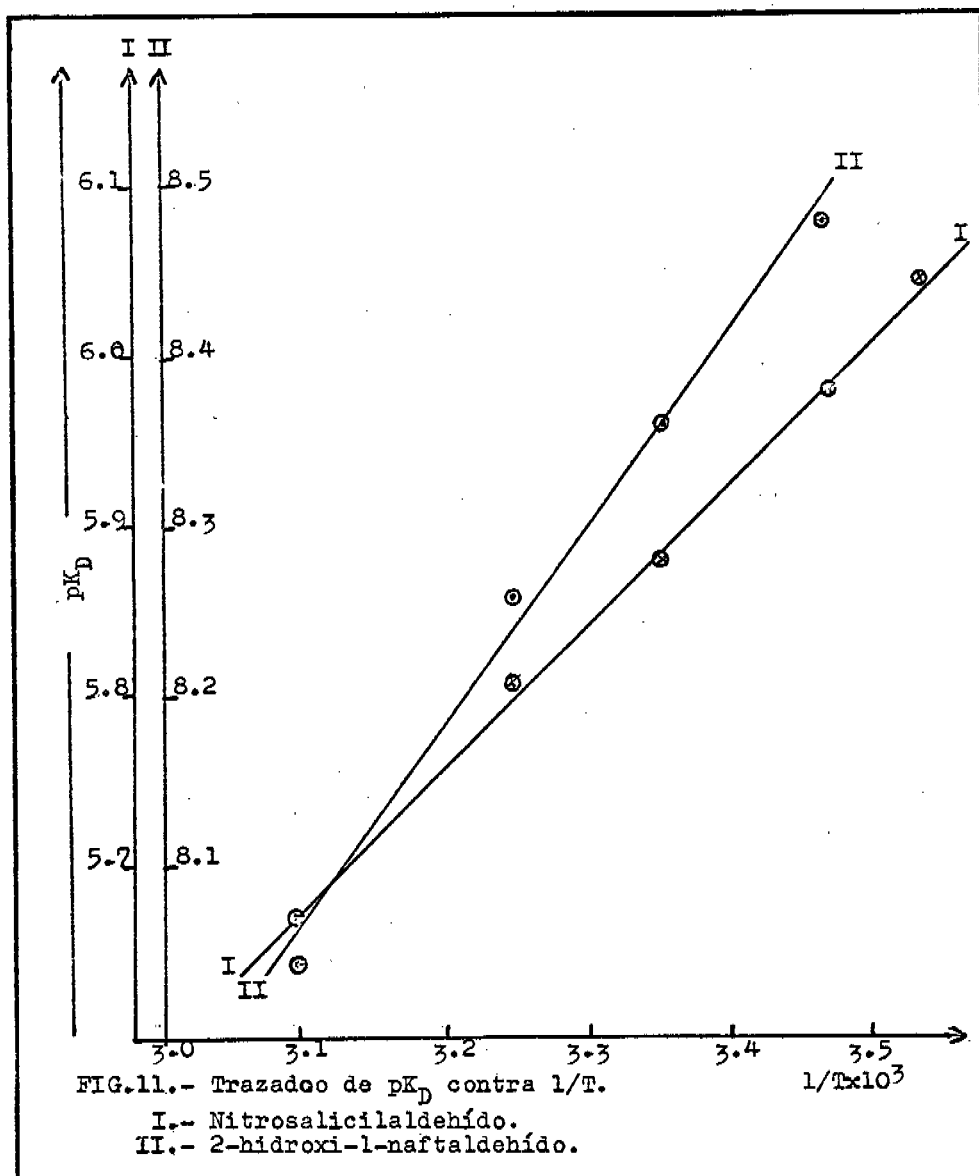
Antes de introducir correcciones al cálculo se examinaron los pK_D obtenidos trazando pK_D contra $\frac{1}{T}$, observándose que concordaban satisfactoriamente. Los puntos obtenidos dieron una recta. Una mayor precisión se obtuvo con el nitro-salicil-aldehído, como puede apreciarse en la Fig. 11.

Los pK_D sin corregir y los corregidos se reportan en la Tabla XX.

T A B L A XX.Valores de pK_D a cuatro temperaturas.

pK_D	TEMPERATURAS			
	15° C	25° C	35° C	50° C
pK_D sin las correcciones	8.48	8.36	8.26	8.04
pK_D con las correcciones	8.478	8.530	8.664	8.848

Las constantes de equilibrio se calcularon utilizando las ecuaciones de Bjerrum,¹ cuya justificación matemática fue expuesta por Calvin y Wilson. Un desarrollo amplio y detallado de esta teoría se encuentra en la referencia 46.



Las constantes ΔS y ΔH se obtuvieron de la relación $\log K = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$, la que es de la forma: $y = b - mx$; de manera que $b = \frac{\Delta S}{2.303R}$, representa a la ordenada en el origen, y $m = \frac{\Delta H}{2.303R}$ es el coeficiente angular de la recta.

En cuanto a ΔG , sus valores se calcularon mediante la ecuación

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Tanto las constantes K , así como ΔS , ΔH y ΔG , fueron calculadas mediante un programa elaborado en lenguaje Fortran y trabajado en el sistema B 5500 del Centro de Cálculo de la UNAM. La elaboración del programa y el procesamiento de los datos con él estuvo a cargo del Sr. Jesús Lara.

d) Factores que deben considerarse en la Parte Experimental. Ya se han mencionado los problemas involucrados debido a la poca solubilidad del ligante y de los complejos formados durante el proceso. Debe señalarse que las precipitaciones limitaron, a veces, el número de mediciones hechas. En otras palabras, al elevarse el pH aumentó la concentración de los complejos y estos empezaron a precipitar antes de obtener el 100% de datos útiles para los cálculos de las constantes, hecho que también fue observado y reportado por Leussing.⁴⁷ En cuanto a las hidrólisis, se evitan empleando muy bajas concentraciones del catión, a lo que se une la elevada acidez inicial. Pero es innegable que, a medida que se eleva el pH se favorece la hidrólisis. De esta manera, puede decirse que los protones libres del ácido perclórico contenido en la solución, la hidrólisis del catión y finalmente los protones del ligante liberados durante la formación del complejo consumen la sosa cáustica durante la titulación. El hidrógeno del HL no se titula cuando se está agre-

gando el álcali si no se ha llegado a la etapa de formación del complejo, ya que es un ácido muy débil cuyo pK_D es algo mayor de 8. Sin embargo, en los cálculos se ha postulado que no hay hidrólisis. También hay que señalar que en la información obtenida, sin introducir las correcciones de Van Uitert, se está postulando que los ácidos y las bases que son fuertes en soluciones acuosas lo siguen siendo en la mezcla dioxano-agua, y que el pH leído expresa la medida de la concentración del ácido conjugado, con respecto al sistema disolvente.

3.3- Resultados Obtenidos y Discusión.

Los pK_D a las cuatro temperaturas ya han sido reportados en la Tabla XX. En la Tabla XXI se anotan los valores obtenidos para $\log K_1$, $\log K_2$, $\log \beta_2$ y los correspondientes a los ΔG respectivos, en esas mismas condiciones. En la Tabla XXII se dan los valores con las correcciones de Van Uitert. En ambas Tablas se observa que para todos los cationes hay un incremento de los valores de las constantes al incrementarse las temperaturas.

T A B L A XXI

Valores calculados para $\log K_n$, $\log \frac{K_1}{K_2}$ y ΔG_n
(Sin corrección de Van Uiter).

Temperatura	15° C	25° C	35° C	50° C
$\log K_1$	6.16	6.39	6.49	6.84
$\log K_2$	4.83	5.10	5.17	5.08
$\log \beta_2$	10.99	11.50	11.66	11.75
Cu $\log \frac{K_1}{K_2}$	1.33	1.29	1.32	1.76
ΔG_1	8.13	8.72	9.15	10.11
ΔG_2	6.36	6.96	7.29	7.51
ΔG	14.49	15.68	16.44	17.62
$\log K_1$	4.27	4.32	4.33	4.50
$\log K_2$	3.24	3.37	3.45	3.53
$\log \beta_2$	7.51	7.69	7.78	8.03
Ni $\log \frac{K_1}{K_2}$	1.03	0.95	0.88	0.97
ΔG_1	5.64	5.90	6.10	6.66
ΔG_2	4.28	4.60	4.87	5.22
ΔG	9.91	10.50	10.97	11.88
$\log K_1$	3.56	3.56	3.57	3.66
$\log K_2$	2.58	2.86	3.01	3.02
$\log \beta_2$	6.14	6.42	6.58	6.68
Zn $\log \frac{K_1}{K_2}$	0.98	0.70	0.56	0.66
ΔG_1	4.70	4.85	5.04	5.41
ΔG_2	3.40	3.90	4.25	4.47
ΔG	8.10	8.75	9.29	9.88

Temperatura	15° C	25° C	35° C	50° C
log K_1	2.89	3.15	3.09	3.40
log K_2	2.33	2.42	2.56	2.67
log β_2	5.22	5.57	5.65	6.07
Mg log K_1/K_2	0.56	0.73	0.53	0.73
ΔG_1	3.81	4.30	4.36	5.03
ΔG_2	3.08	3.31	3.61	3.95
ΔG	6.88	7.60	7.97	8.97
log K_1	2.80	2.93	3.01 ¹	3.17
log K_2	2.18	2.30	2.38	2.46
log β_2	4.98	5.23	5.39	5.63
Ca log K_1/K_2	0.62	0.63	0.63	0.71
ΔG_1	3.70	4.00	4.25	4.70
ΔG_2	2.88	3.14	3.35	3.64
ΔG	6.58	7.14	7.60	8.33
log K_1	2.79	2.98	3.02	3.08
log K_2	2.20	2.29	2.36	2.44
log β_2	4.99	5.26	5.38	5.52
Ba log K_1/K_2	0.59	0.69	0.66	0.64
ΔG_1	3.68	4.06	4.26	4.55
ΔG_2	2.91	3.12	3.33	3.61
ΔG	6.59	7.19	7.59	8.16

Temperatura	15°C	25°C	35°C	50°C
log K_1	2.79	2.98	3.02	3.08
log K_2	2.20	2.29	2.36	2.44
log β_2	4.91	5.05	5.18	5.39
Sr log K_1/K_2	0.59	0.69	0.66	0.64
ΔG_1	3.68	4.06	4.26	4.55
ΔG_2	2.91	3.12	3.33	3.61
ΔG	6.59	7.19	7.59	8.16

T A B L A XXII

Valores calculados para $\log K_n$, $\log \frac{K_1}{K_2}$ y ΔG_n
(Con las correcciones de Van Uitert).

Temperatura	15° C	25° C	35° C	50° C	
Cu	$\log K_1$	6.48	6.73	6.50	6.85
	$\log K_2$	5.13	5.41	5.50	5.59
	$\log \beta_2$	11.61	12.14	12.30	12.44
	$\log \frac{K_1}{K_2}$	1.35	1.32	1.30	1.26
	ΔG_1	8.54	9.19	9.59	10.13
	ΔG_2	6.77	7.38	7.76	8.27
	ΔG	15.31	16.57	17.35	18.41
Ni	$\log K_1$	4.57	4.63	4.66	4.85
	$\log K_2$	3.54	3.68	3.78	3.88
	$\log \beta_2$	8.11	8.31	8.44	8.73
	$\log \frac{K_1}{K_2}$	1.03	0.95	0.88	0.97
	ΔG_1	6.03	6.32	6.57	7.17
	ΔG_2	4.67	5.02	5.33	5.74
	ΔG	10.70	11.34	11.91	12.91
Zn	$\log K_1$	3.86	3.87	3.90	4.01
	$\log K_2$	2.88	3.17	3.34	3.37
	$\log \beta_2$	6.74	7.04	7.24	7.38
	$\log \frac{K_1}{K_2}$	0.98	0.70	0.56	0.64
	ΔG_1	5.09	5.28	5.50	5.93
	ΔG_2	3.80	4.32	4.71	4.98
	ΔG	8.89	9.60	10.22	10.91

Temperatura	15°C	25°C	35°C	50°C
log K_1	3.18	3.46	3.43	3.75
log K_2	2.63	2.73	2.89	3.02
log β_2	5.81	6.19	6.32	6.76
Mg log K_1/K_2	0.55	0.73	0.54	0.73
ΔG_1	4.20	4.72	8.83	5.54
ΔG_2	3.47	3.73	4.08	4.46
ΔG	7.67	8.45	8.91	10.00
log K_1	3.10	3.24	3.35	3.52
log K_2	2.48	2.61	2.71	2.81
log β_2	5.58	5.85	6.06	6.33
Ca log K_1/K_2	0.62	0.63	0.64	0.71
ΔG_1	4.09	4.42	4.72	5.21
ΔG_2	3.27	3.56	3.82	4.15
ΔG	7.36	7.98	8.54	9.36
log K_1	3.04	3.10	3.20	3.37
log K_2	2.47	2.56	2.14	2.72
log β_2	5.51	5.66	5.84	6.08
Sr log K_1/K_2	0.57	0.54	0.56	0.65
ΔG_1	4.01	4.23	4.51	4.98
ΔG_2	3.25	3.50	3.73	4.02
ΔG	7.26	7.73	8.24	9.00

Temperatura	15° C	25° C	35° C	50° C
log K_1	3.09	3.29	3.35	3.42
log K_2	2.50	2.60	2.69	2.78
log β_2	5.59	5.89	6.04	6.20
Ba log K_1/K_2				
ΔG_1	4.07	4.48	4.73	5.06
ΔG_2	3.30	3.55	3.80	4.12
ΔG	7.37	8.03	8.52	9.19

Cuando se examinan los valores de $\log \beta_2$ se ve que existe el siguiente orden de estabilidad de los complejos :



El orden anterior es concordante con otros observados para sistemas similares, especialmente en el caso de los primeros cuatro cationes. El caso de la correlación $\text{Ca} \approx \text{Ba} > \text{Sr}$ es menos común, ya que generalmente se obtiene el orden: $\text{Ca} \gg \text{Sr} > \text{Ba}$. Sin embargo, debe recordarse que el orden está dado por una parte por la facilidad de formación de los enlaces covalentes coordinados entre el catión y el ligante—tendencia a favor del estroncio— y, por otra parte, por factores estéricos determinados por la diferencia de tamaños—tendencia a favor del bario. De todas maneras, existe una correlación bastante aceptable entre los valores de los \log de las constantes de estabilidad, obtenidos experimentalmente, y los valores dados para algunas propiedades de los cationes usados en este trabajo. Dichas correlaciones pueden apreciarse en la Figura 12.

En todos los casos, el orden de magnitud así como los valores relativos de $\log K_1$, $\log K_2$ y $\log \beta_2$ están dentro de los límites esperados. Las relaciones $\log \frac{K_1}{K_2}$ indican que la influencia de los factores estructurales que dependen directamente del ión metálico, tales como los cambios de estereoquímica y la participación de uniones π es más estable en cobre y níquel y va disminuyendo en el mismo orden que las constantes de estabilidad.

En seguida se presenta la Tabla XXIII en que se anotan valores de $\log \beta_2$ reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo.

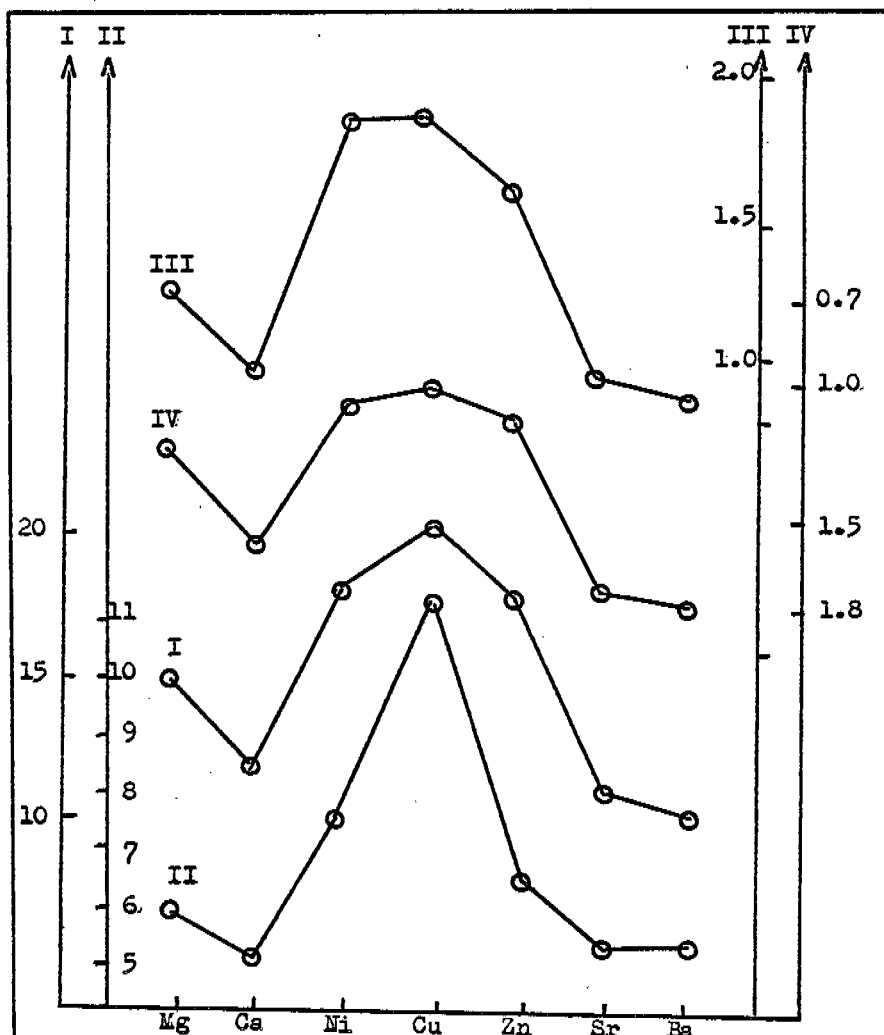


FIG.12.- Correlación entre el logaritmo de la constante de estabilidad y algunas propiedades de los iones metálicos.

- I.- Segundo potencial de ionización en eV.
- II.- Función logarítmica de la constante de estabilidad.
- III.- Electronegatividad en la escala de Pauling.
- IV.- Promedio de radios iónicos y covalentes en Å.

T A B L A XXIII

Valores de las constantes de acetil-acetonatos,
2-hidroxil-1-naftaldehido y salicil-aldehido.

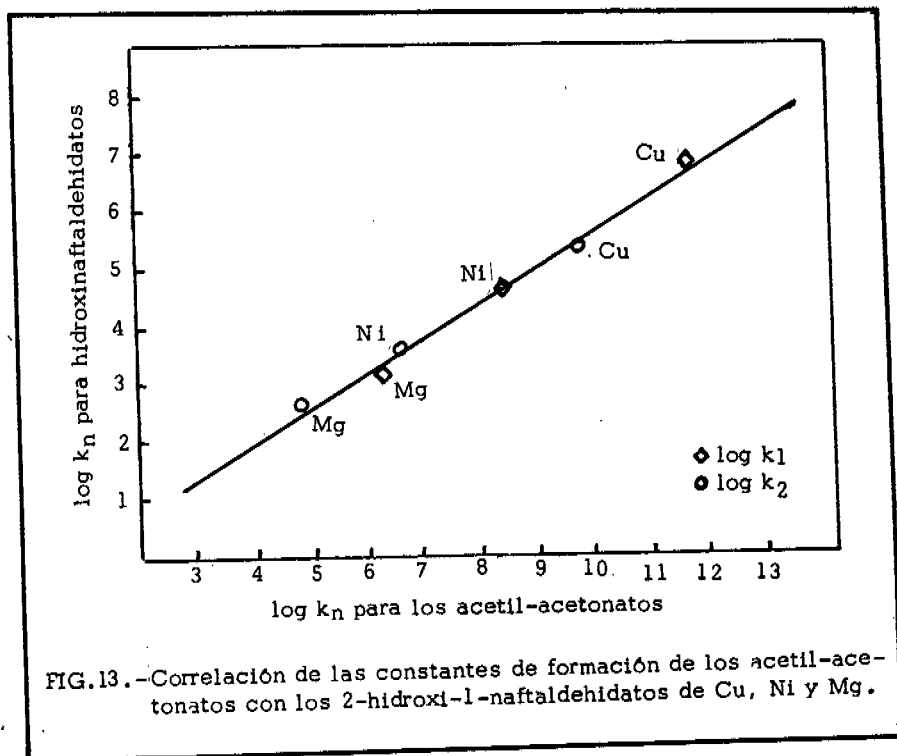
	1	2	3	4	5
Cu	22.59	21.21	16.08	11.50	13.31
Ni	17.40	14.63	11.36	7.69	9.19
Zn	17.20	14.05	9.54	6.42	8.10
Mg	13.58	10.65	7.30	5.57	6.80
<p>1.- Constantes de estabilidad estequiométricas para acetil-acetonatos sin fuerza iónica constante, a 30° C y en dioxano-agua 75%.⁴⁸</p> <p>2.- Constantes de estabilidad termodinámicas para acetil-acetonatos con fuerza iónica dada por NaClO₄ 0.05 M a 25° C y en dioxano-agua 75%.⁴⁹</p> <p>3.- Constantes de estabilidad estequiométricas para 2-OH-1-naftaldehidatos, sin fuerza iónica constante, a 25° C y en dioxano-agua 75%.⁵⁰</p> <p>4.- Este trabajo.</p> <p>5.- Constantes de estabilidad estequiométricas para salicil-aldehidatos sin fuerza iónica, en dioxano-agua 50%.³⁴</p>					

Si se comparan los valores numéricos de las constantes de estabilidad de los derivados de un mismo ligante, sin fuerza iónica y con fuerza iónica constante, se observa siempre un valor mayor para el primer caso, tal como puede apreciarse al comprar las columnas 1 y 2 de los acetilacetona-
tos y las columnas 3 y 4 de los 2-hidroxi-1-naftaldehidatos de la Tabla XXIII. En la columna 5 se anotan los valores para salicilaldehidatos a fuerza iónica cero. En este caso no se encontraron datos para fuerza iónica constante, pero se puede predecir que los valores serán un poco más bajos que los encontrados para fuerza iónica cero. La secuencia de valores de las columnas 1, 3, 5, para un mismo catión, está de acuerdo con el criterio establecido por Calvin respecto al carácter de la doble unión de dos de los carbonos de los tres de la cadena del anillo quelatado. Es decir, que en todos los casos el orden es :

Acetilacetona- t > 2-hidroxi-1-naftaldehidatos > salicilaldehidatos

Este mismo orden se nota en los dos primeros, cuando se tiene fuerza iónica constante, y sin lugar a dudas los valores que se encuentren para los salicilaldehidatos a fuerza iónica constante deberán ser menores que los de los 2-hidroxi-1-naftaldehidatos. A fin de examinar la correlación existente entre los valores numéricos obtenidos para los acetilacetona-
tos y los 2-hidroxi-1-naftaldehidatos se procedió a trazar los $\log K_1$ del primero contra los del segundo; igual cosa se hizo con los $\log K_2$, obteniéndose así la Figura 13.

La recta obtenida en la Figura 13 nos permite pensar que, si los valores obtenidos para estos dos ligantes tienen una correlación lineal, sus pro



iedades y comportamientos deben ser análogos.

Los valores calculados para ΔS_1 , ΔS_2 , ΔS , ΔH_1 , ΔH_2 y ΔH se presentan en las Tablas XXIV y XXV.

Los parámetros presentados en las Tablas XXIV y XXV se calcularon a partir de los valores de $\log \beta_2$ a cuatro temperaturas. Si bien es cierto, que se considera que los valores de estos parámetros resultan más adecuados cuando se miden directamente, las desviaciones reportadas van, en algunos casos, desde ± 0.5 kcal/mol hasta ± 1.5 kcal/mol.⁴ En consecuencia, los valores calculados a partir de las constantes de estabilidad, pueden considerarse como precisos ya que con desviaciones entre 0.01 y 0.1 unidades logarítmicas, los valores tendrían desviaciones de ± 1 kcal/mol. Se encuentra, también, que los valores ΔG_1 son, en todos los casos, mayores que los de ΔG_2 y que si se calcula $\Delta G_1/\Delta G_2$, para todos los casos, se tiene una relación bastante parecida especialmente para una misma temperatura.

En cuanto a las constantes ΔH , no es raro que se encuentren fuertes diferencias para los valores obtenidos por diferentes métodos y que, incluso, difieren en los signos. En los valores anotados en las Tablas XXIV y XXV los signos son positivos, es decir, las reacciones son endotérmicas. Asimismo, las entropías tienen signos positivos y valores muy elevados. Esto se atribuye a la acción de desolvatación de los iones durante la formación de los complejos, lo que da como resultado un aumento apreciable del número total de partículas. En todos los casos, $\Delta S_1 > \Delta S_2$, lo que indica que la desolvatación inicial es la que provoca un cambio más definitivo, a excep--

T A B L A XXIV

Parámetros termodinámicos calculados a partir
de $\log \beta_2$ para cuatro temperaturas

	ΔS_1	ΔS_2	ΔS	ΔH_1	ΔH_2	ΔH
Cu	40.96	38.44	79.40	3.46	4.62	8.08
Ni	28.79	26.87	55.66	2.69	3.44	6.13
Zn	20.57	29.88	50.45	1.26	5.09	6.35
Mg	32.78	25.17	57.95	5.61	4.18	9.78
Ca	28.30	21.40	49.70	4.44	3.27	7.72
Sr	24.33	18.37	42.70	3.42	2.42	5.84
Ba	24.10	20.00	44.07	3.20	2.84	6.04

T A B L A XXV

Parámetros termodinámicos calculados a partir de $\log \beta_2$ para
cuatro temperaturas. (Con la corrección de Van Uitert).

	ΔS_1	ΔS_2	ΔS	ΔH_1	ΔH_2	ΔH
Cu	44.52	42.02	86.54	4.19	5.25	9.43
Ni	32.26	30.44	62.70	3.30	4.08	7.37
Zn	24.12	33.53	57.55	1.89	5.72	7.61
Mg	36.33	28.72	65.05	6.24	4.81	11.05
Ca	31.83	24.97	56.81	5.08	3.90	8.98
Sr	28.02	21.74	49.76	4.06	3.00	7.09
Ba	27.65	23.53	51.17	3.83	3.47	7.30

ción del Zn en el cual $\Delta S_1 < \Delta S_2$.

Yatsimirskii⁵¹ señala que, si se comparan reacciones en las cuales el ión central adiciona el mismo número de ligantes con la formación de partículas con la misma configuración estérica, los cambios de entropía obedecen a la sencilla regla que se da en seguida :

$$\Delta S = 0.1 L_M + B$$

en que : L_M = calor de hidratación del ión M.

B = constante para toda la serie de reacciones monotípicas.

Aplicada esta relación a los complejos estudiados, se obtiene un coeficiente de correlación de apenas 0.76. Esto se explica por las grandes diferencias entre los cationes estudiados, los que deben tener distinto número de moléculas de agua de hidratación ya que el medio es agua-dioxano y no agua pura como se espera que sea para la relación señalada. Si se aplica la misma ecuación a ΔS_1 , la relación se rompe totalmente, mientras que si se aplica a ΔS_2 se obtiene un coeficiente de correlación de 0.83, cifra que sería más satisfactoria. Esto podría atribuirse a que en el primer paso de la reacción se ha desplazado a parte del dioxano solvatante y, en el segundo, sólo agua de solvatación. Si se aplica esta misma correlación sólo a Mg, Ca, Sr y Ba, se observa que para ΔS el coeficiente de correlación es 0.96, para ΔS_1 es 0.93 y para ΔS_2 es 0.97, lo que demuestra que estos cationes sí forman una serie.

S E G U N D A P A R T E

I.- INTRODUCCION

En toda molécula deben de considerarse los electrones desde el punto de vista de las coordenadas y del spín que ellos poseen. Así, la función de onda Ψ que depende de las coordenadas x, y, z del electrón en el espacio se llama espacio orbital u orbital, $\Psi^2 dx dy dz$, representa a la probabilidad de encontrar al electrón en un elemento rectangular de volumen, y Ψ^2 representa a la densidad de probabilidad. Por otra parte, desde el punto de vista del movimiento del electrón en el orbital, debe considerarse al spín o giro que este presenta. De esta manera, de acuerdo con el sentido del spín, puede asociarse el electrón con las funciones $\Psi(x, y, z) \alpha$ o $\Psi(x, y, z) \beta$. A estas funciones que incluyen tanto las coordenadas espaciales, como el spín, se las conoce con el nombre de spín-orbital. Con estas funciones puede obtenerse la función de onda producto de dos electrones que ocupan orbitales separados, la que da el producto de dos probabilidades separadas. Al hacer estos productos debe tenerse en cuenta que cada orbital puede contener hasta 2 electrones únicamente, a condición de poseer spines opuestos y, en ausencia de otros factores, los electrones tienden a ocupar los orbitales de más baja energía posible. Este método de producto de funciones tiene el inconveniente de no satisfacer el principio de antisimetría. El principio de antisimetría requiere que la función de onda cambie de signo al intercambiar las coordenadas de cualquier par de electrones. Para satisfacer a esta condición se recurre a construir el producto antisimetriza-

do con una diferencia del producto de las funciones de onda que tienen las coordenadas y los spines intercambiados con respecto al producto original, como se observa en el ejemplo:

$$\Psi_1(x_1, y_1, z_1) \Psi_1(x_2, y_2, z_2) \alpha(1) \beta(2) - \Psi_1(x_2, y_2, z_2) \Psi_1(x_1, y_1, z_1) \alpha(2) \beta(1) \quad 1$$

o bien:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1(x_1, y_1, z_1) \Psi_1(x_2, y_2, z_2) \{ \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1) \} \quad 2$$

El factor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ responde al requerimiento de Heisenberg e impone a la función de onda resultante la condición de que la probabilidad total de toda la configuración sea la unidad. Esta función es simétrica en cuanto a las coordenadas espaciales, pero es antisimétrica respecto a los spines.

La función antisimétrica 2 puede escribirse en forma de un determinante de 2×2 :

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) \alpha(1) & \Psi_1(2) \alpha(2) \\ \Psi_1(1) \beta(1) & \Psi_1(2) \beta(2) \end{vmatrix} \quad 3$$

Así, se pueden construir funciones de onda antisimétricas para cualquier número de electrones. Si se tiene un conjunto de orbitales $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_m$, cada uno con dos electrones de spines opuestos, se puede escribir una función de onda antisimétrica en forma de un determinante con un spín-orbital diferente en cada línea, al que se le conoce como determinante de Slater:²⁸

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) \alpha(1) & \Psi_1(2) \alpha(2) & \dots & \Psi_1(n) \alpha(n) \\ \Psi_1(1) \beta(1) & \Psi_1(2) \beta(2) & \dots & \Psi_1(n) \beta(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_m(1) \beta(1) & \dots & \dots & \Psi_m(n) \beta(n) \end{vmatrix} \quad 4$$

El intercambio de las coordenadas y de los spines correspondientes de dos electrones, equivale a intercambiar dos columnas del determinante; ello implica cambiar el signo del determinante con lo que se satisface al principio

de la antisimetría. Si se tienen dos filas iguales, el determinante se hace igual a cero, lo que implica que no se puede tomar producto antisimétrico de dos electrones con spines iguales (equivaldría a tener dos electrones de un mismo spín en un mismo orbital), con lo que se cumple el principio de exclusión de Pauli.⁵³

II.- TRATAMIENTO DE LOS ORBITALES π .

Al examinar la ecuación de Schrödinger se ve que tiene diversos términos, los que dan cuenta de la energía cinética de los electrones, de la energía cinética de los núcleos, de la energía de interacción entre el electrón estudiado y los núcleos y de la energía de repulsión entre los núcleos y de la energía de repulsión entre el electrón considerado y los demás electrones. La solución de esta ecuación exige estados discretos de energía lo que implica que el sistema se encuentre en estados estacionarios y que las funciones estén normalizadas. Como es difícil considerar todas las variables existentes para un sistema cualquiera, se hace necesario establecer algunos postulados, los que representan otras tantas aproximaciones. Por ejemplo, si se considera el movimiento de los electrones y el de los núcleos se ve que los segundos casi no se mueven enfrente a los primeros, lo que llevó a Born-Oppenheimer a postular que los núcleos atómicos no se mueven y, al mismo tiempo, que hay una interacción entre los núcleos y los electrones, así como la hay de los electrones entre sí.⁵⁴ De esta manera es posible estudiar el comportamiento de un electrón frente a los núcleos y a los demás electrones.

El estudio de los sistemas π y el desarrollo de los productos antisimetrizados de los OM, han sido realizados por Goepert-Mayer y Sklar,⁵⁵ Craig,⁵⁶ Róothaan,⁵⁷ Pariser-Parr⁵⁸ y Pople,⁵⁹ y ha sido extensamente aplicado y discutido como puede verse en la obra de Daudel.⁶⁰ En todo caso, conviene recordar algunas definiciones y la notación empleada. En la aproximación del tratamiento de electrones π , el operador hamiltoniano del sistema de n electrones de una molécula aromática se formula así:

$$\mathbb{H}(1,2,\dots,n) = \mathbb{H}^C(1,2,\dots,n) + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^n \frac{e^2}{r_{ab}}, \quad 5$$

en que $\frac{e^2}{r_{ab}}$ establece el potencial de interacción coulombica entre los electrones a y b del sistema, y \mathbb{H}^C es la parte del hamiltoniano relacionada con el core de la molécula. Este operador se puede expresar por:

$$\mathbb{H}^C = \sum_{d=1}^n h^C(a) \quad 6$$

$$\text{en que } h^C(a) = T(a) + \mathbb{W}(a) \quad 7$$

En esta relación, T es el operador asociado con la energía cinética del electrón \underline{a} , y \mathbb{W} es el operador asociado con la energía potencial del mismo electrón cuando está sometido al campo electrostático del core de la molécula.

Un sistema que tenga número par de electrones π y que se encuentre en el estado fundamental podrá ser calculado mediante el determinante de Slater (ver párrafo 1.1, ec. 4), el que está formado por los OM que van ocupados por dos electrones cada uno.

Estos OM son las combinaciones lineales de orbitales atómicos $p(X_p)$, los que en el caso del carbono corresponde a los $2p_z$ que están

centrados sobre los átomos de carbono de la molécula. Así se tiene :

$$\phi_1(a) = \sum_p c_{1p} \chi_p(a) \quad 8$$

De esta manera, la energía total asociada con la función ϕ normalizada :

$$E(\phi) = \int \phi^* \mathbb{H} \phi d\tau = \langle \phi | \mathbb{H} | \phi \rangle \quad 9$$

está dada por la expresión :

$$E(\phi) = 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i^C(a) + \sum_{i,j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij}) \quad 10$$

en que ϵ_i^C representa la contribución del OM ϕ_i a la energía del core molecular

$$\epsilon_i(a) = \int \phi_i^*(a) \mathbb{H}^C(a) \phi_i(a) d\tau = \langle \phi_i(a) | \mathbb{H}^C(a) | \phi_i(a) \rangle, \quad 11$$

J_{ij} representa a la integral Coulómbica molecular

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(a) \phi_i(a) \frac{e^2}{r_{ab}} \phi_j^*(b) \phi_j(b) d\tau \quad 12$$

$$J_{ij} = [ii | jj] \quad 13$$

y K_{ij} representa a las integrales moleculares de intercambio

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(a) \phi_j^*(a) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_i^*(b) \phi_j(b) d\tau \quad 14$$

$$K_{ij} = [ij | ij] \quad 15$$

De acuerdo con las ecuaciones 8 y 11 se puede expresar la energía ϵ_i^C en función de los orbitales atómicos y queda :

$$\epsilon_i^C = \sum_p c_{1p}^2 \alpha_p^C + \sum_{q \neq p} c_{1p} c_{1q} \beta_{pq}^C \quad 16$$

en la que α_p^C y β_{pq}^C son las integrales atómicas que se definen a continuación :

$$\alpha_p^C \equiv \int \chi_p(a) \mathbb{H}^C(a) \chi_p(a) d\tau = \langle \chi_p(a) | \mathbb{H}^C(a) | \chi_p(a) \rangle \quad 17$$

$$\beta_{pq}^C \equiv \int \chi_p(a) \mathbb{H}^C(a) \chi_q(a) d\tau = \langle \chi_p(a) | \mathbb{H}^C(a) | \chi_q(a) \rangle \quad 18$$

Con las aproximaciones de Goepert-Mayer y Sklar,⁵⁸ citado por F.

Peradejordi⁶¹ se puede hacer explícito el potencial del core $U(a)$. De esta

manera la integral α_p^C toma la forma :

$$\alpha_p^C = W_p^{+np} - \sum_{q \neq p} n_q (qq | pp) - \sum_{q \neq p} (\mathbb{W}_q : pp) \quad 19$$

en que n_p es el número de electrones, del átomo número p , que contribuyen al sistema π , W_p^{+np} es el enésimo potencial de ionización del átomo p en el estado de valencia con el que aparece en la molécula estudiada, $(qq | pp)$ es la integral atómica de repulsión coulombica

$$(qq | pp) = \int \chi_p(a) \chi_q(b) \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_p(a) \chi_q(b) d\tau \quad 20$$

y $(\mathbb{W}_q : pp)$ representa a la integral de penetración coulombica

$$(\mathbb{W}_q : pp) = - \int \chi_p(a) \mathbb{W}_q(a) \chi_p(a) d\tau \quad 21$$

En cuanto a los coeficientes c_{ip} de los orbitales atómicos, contenidos en los orbitales moleculares, se les obtiene por minimización de la energía. Esto implica la resolución de las ecuaciones simultáneas

$$\sum_p c_{ip} (h_{pq} - S_{pq} \epsilon_i) = 0 \quad 22$$

que corresponde al determinante secular

$$|h_{pq} - S_{pq} \epsilon_i| = 0 \quad 23$$

en que :

$$h_{pq} = \int \chi_p(a) h(a) \chi_q(a) d\tau = \langle \chi_p(a) | h(a) | \chi_q(a) \rangle, \quad 24$$

$$S_{pq} = \int \chi_p(a) \chi_q(a) d\tau = \langle \chi_p(a) | \chi_q(a) \rangle, \quad 25$$

ϵ_i es la energía asociada con el OM $\bar{\psi}_i$:

$$\epsilon_i = \int \bar{\psi}_i(a) h^C(a) \bar{\psi}_i(a) d\tau = \langle \bar{\psi}_i(a) | h^C(a) | \bar{\psi}_i(a) \rangle \quad 26$$

Los elementos h_{pq} que se representarán por $h_{pp} = \alpha_p$ y $h_{pq} = \beta_{pq}$, se pueden calcular empleando el método del operador hamiltoniano monoeléctrico autocohérente de Hartree-Fock :

$$h_{(a)}^{CAC} = h_{(a)}^C + \int (2 J_1(a) - K_1(a)) \quad 27$$

La suma comprende a todos los OM ocupados. Esta suma expresa la interacción, en el sistema π , entre el electrón a y todos los demás electrones; J_1 y K_1 representan a los operadores de Coulomb y de intercambio:

$$J_1(a) \phi_j(a) = \left[\int \phi_1^2(b) \frac{e^2}{r_{ab}} d\tau_b \right] \phi_j(a) \quad 28$$

$$K_1(a) \phi_j(a) = \left[\int \phi_1(b) \phi_j(b) \frac{e^2}{r_{ab}} d\tau_b \right] \phi_1(a) \quad 29$$

De esta manera, tras un proceso de cálculo iterativo, se llega a los OM y a las energías autoconsistentes para α_p y β_{pq} , empleando para α_p^C y β_{pq}^C las siguientes expresiones:

$$\alpha_p^C = W_p^{np} - \sum_{q \neq p} (qq|pp) - \sum_{q \neq p} (W(a):pp) + \sum_I \left\{ \sum_{rs} c_{1r} c_{1s} [2(rs|pp) - (rp|ps)] \right\} \quad 30$$

y al hacer igual a 0 a todas las integrales de interpenetración, queda:

$$\alpha_p^C = W_p^{np} - \sum_{q \neq p} (qq|pp) \equiv -I_p - \sum_{q \neq p} Z_q (pp|qq) \quad 31$$

y

$$\beta_{pq}^C = k_{pq}^C \beta_{pq}^C \quad 32$$

en que k_{pq}^C es un parámetro constante para una unión dada, y β_{pq}^C es la integral de resonancia del core para una unión tipo (C-C).

III. - METODO DE PARISER-PARR-POPLE

El método del campo autoconsistente presenta dificultades que aumentan a medida que crece el tamaño de la molécula. Por eso, es necesario recurrir a métodos empíricos (Huckel y Pauling-Wheland) o semiempíricos como el Pariser-Parr. En estos métodos se atribuyen valores empíricos a los elementos de matriz con lo que los cálculos se abrevian y simplifican.

Pariser y Parr introducen, tal como ya lo hicieron Roothaan y Goeppert-Mayer y Sklar, el uso de productos antisimetrizados de OM; asimismo

consideran a los núcleos atómicos como fijos en un lugar dado (coeur in situ).

Las aproximaciones propias de estos autores fueron:

1a. La diferencial de recubrimiento es nula y, por lo tanto, ρ_0 son las integrales respectivas para todas las interacciones entre átomos que no estén contiguos:

$$\chi_p(a) \chi_q(a) \equiv 0 \quad p \neq q \quad 33$$

$$\int \chi_r(a) \chi_s(a) \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_t(b) \chi_p(b) d\tau = \delta_{rs} \delta_{tp} \int \chi_r \chi_s \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_t \chi_p d\tau \quad 34$$

Estas integrales se anulan cada vez que $r \neq s$ y $t \neq p$, con lo cual sólo quedan las integrales del tipo

$$\int \chi_p(a) \chi_p(a) \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_q(b) \chi_q(b) \equiv (pp|qq) \quad 35$$

2a. Las integrales atómicas del core (β_{pq}^C) son nulas, salvo cuando p y q estén unidos. Además, estas integrales se introducen como parámetros fijos y básicos del cálculo.

3a. Los valores de las integrales atómicas bielectrónicas coulombicas son modificadas por un procedimiento de cálculo que intenta introducir los efectos de correlación que fueron despreciados en la aproximación no empírica. Con esto se espera obtener mejor concordancia con los valores experimentales.

Se trata esencialmente de atribuir a las integrales coulombicas monocéntricas el valor

$$\int \chi_p(a) \chi_p(a) \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_p(b) \chi_p(b) = (pp|pp) \equiv -W_p - A_p \quad 36$$

en que W_p es el potencial de ionización del átomo p y A_p es la afinidad electrónica de ese mismo átomo, datos que se pueden obtener experimental-

mente. Este valor se puede determinar también empleando el modelo clásico de dos esferas cargadas uniformemente y no conductoras. Así se tiene :

$$(pp|qq) = \frac{Z_p \cdot 1975}{r} \left[1 + \left(\frac{1}{2r} \right)^2 (R_p - R_q)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} + \left[1 + \left(\frac{1}{2r} \right)^2 (R_p - R_q)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad 37$$

con
$$R_p = \frac{4.597}{Z_p} \cdot 10^{-8} \text{ [cm]},$$

en que Z_p es la carga efectiva de p y r es la distancia.

Pople plantea nuevas relaciones cuando desarrolla los elementos de la matriz de Fock pasando de los OM a los equivalentes CA. Esta matriz está dada por :

$$F_{cf} = h_{cf}^c + \sum_d^{occ} \{ 2[cf|dd] - [cd|fd] \} \quad 38$$

y recordando que cada OM está dado por una suma de CA :

$$\varphi_k = \sum_p c_{k,p} \chi_p \quad 39$$

al sustituir 39 en 38 queda :

$$F_{cf} = \sum_p \sum_q c_{cp} c_{fq} F_{pq} \\ = \sum_p \sum_q \{ c_{cp} c_{fq} h_{pq}^c + \sum_d^{occ} (2c_{dq}^2 c_{cp} c_{fp} - c_{dp} c_{dq} c_{cp} c_{fq}) (pp|qq) \} \quad 40$$

Definiendo :

$$P_{qq} = 2 \sum_d^{occ} c_{dq}^2 \quad (\text{densidad electrónica } \pi) \quad 41$$

$$P_{pq} = 2 \sum_d^{occ} c_{dp} c_{dq} \quad (\text{orden de unión}) \quad 42$$

la expresión 37 da :

$$\sum_p \sum_q c_{cp} c_{fq} F_{pq} = \sum_p \sum_q \{ c_{cp} c_{fq} h_{pq}^c + [c_{cp} c_{fq} P_{qq} - \frac{1}{2} c_{cp} c_{fq} P_{pq}] (pp|qq) \} \quad 43$$

y agrupando términos convenientemente queda :

$$F_{pq} = \beta_{pc}^c - \frac{1}{2} P_{pq} (pp|qq), \quad p \neq q, y \quad 44$$

$$F_{pp} = \alpha_p^c + \frac{1}{2} P_{pp} (pp|pp) + \sum_{q \neq p} P_{pq} (pp|qq) \quad 45$$

De acuerdo con la ecuación 31 :

$$\alpha_p^C = -I_p - \sum_{q=p} Z_q (pp|qq)$$

y al sustituirla en 45 se tiene :

$$F_{pp} = -I_p + \frac{1}{2} P_{pp} (pp|pp) + \sum_{q=p} (P_{pq} - Z_q) (pp|qq) \quad 46$$

en la que $(P_{pp} - Z_q)$ puede ser descrita como la carga electrónica resultante sobre el átomo q.

IV.- MODIFICACIONES DE MATAGA

En las ecuaciones para obtener F_{pp} ⁴³ y F_{pq} ⁴¹ Mataga⁴² introduce nuevas aproximaciones :

- 1a. El valor de α_p fue tomado como igual a $-I_p$, en que I_p es el potencial de ionización del átomo p en el estado de valencia atómica, tal como aparecen en las tablas de Pritchard y Skinner.⁴³ Emplea los valores de $\beta_{CC} = -2.388$ ev y $\beta_{CN} = 2.576$ ev dados por Pariser y Parr. Se señala que cuando la longitud de enlace se hace menor, la energía de unión debida a los electrones π puede aumentar. Sin embargo, la compresión de los enlaces σ , que acompaña al acortamiento de la longitud de enlace, puede impedir el refuerzo del enlace π . En consecuencia, los valores de las β_{pq} pueden ser constantes para pequeños cambios en las distancias de los enlaces.
- 2a. La representación de la integral de repulsión Coulómbica del tipo $(pp|qq)$ la hace mediante la relación siguiente :

$$(pp|qq) = \frac{e^2}{a+r_{pq}} \quad 47$$

en que r_{pq} es la distancia interatómica entre los átomos p y q. El parámetro a es determinado usando el potencial de ionización del estado de valencia (I_p) y la afinidad electrónica en ese mismo estado :

(&) Caso bicéntrico homonuclear :

$$(pp|qq) = \frac{e^2}{a} = I_p - A_p \quad 48$$

(&) Caso bicéntrico heteronuclear :

$$(pp|qq) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{e^2}{a} \right)_p + \left(\frac{e^2}{a} \right)_q \right] \quad 49$$

Así se tiene : $a_{CC} = 1.328^\circ\text{A}$; $a_{NN} = 1.115^\circ\text{A}$, y $a_{CN} = 1.212^\circ\text{A}$.

V. - EL EFECTO INDUCTIVO

El efecto inductivo corresponde a un desplazamiento de la carga electrónica causada por el diferente poder de atraer electrones de los dos átomos que forman el enlace. Así, en el ácido cloroacético, el cloro es atractor de electrones en relación al carbono vecino y, en consecuencia, los electrones que forman el enlace C—Cl estarán desplazados hacia el cloro. Ahora, el C metilénico se ha hecho deficiente en electrones en comparación con el C metálico del ácido acético. Como consecuencia se ve que, en el anión, el efecto atractor de electrones del carbono metilénico y la carga negativa del grupo carboxílico del anión cloroacético sufrirá una mayor dispersión que la del ión acetato. Resultará así que la base cloroacetato se hace más débil que la base acetato, y en consecuencia el ácido conjugado de la base cloroacetato será más fuerte que el del acetato. Como este efecto sólo opera a través de los enlaces, es lógico que decaiga rápidamente con la distancia.

Waters⁵⁴ da una estimación de esta atenuación basada en la polarizabilidad de varios grupos y de factores de transmisión para el CH₂ de las cadenas saturadas y para el carbono de las cadenas no saturadas (0.022 y 0.5, respectivamente). Aun cuando estos valores puedan contener mucho error, permiten ver que el efecto será despreciable pasados dos grupos metilenos.⁵⁵

Volviendo al ejemplo del ácido acético y el ácido cloroacético, se ve que justifica el acerto de que el efecto inductivo debe jugar un importante papel en las velocidades relativas de las reacciones químicas.

Desde el punto de vista cuántico se han hecho varios intentos para lograr obtener valores apropiados mediante estos cálculos. Así, la teoría de la combinación lineal de orbitales atómicos considera un modelo formado por un orbital molecular, en el que se moviera un par de electrones, el que se podría escribir como la combinación lineal de orbitales atómicos. De esta manera se dispone de un par de electrones localizados, lo que simplifica el desarrollo de la teoría general al permitir una identificación aproximada de las cargas netas asociadas con los átomos individuales. Empleando la notación de Mulliken,⁵⁶ se tendría :

$$\varphi_B = a_B \chi_a + b_B \chi_b \quad 50$$

en que a y b son los electrones que se mueven, χ_a y χ_b son los orbitales atómicos que se combinan, a_B y b_B son los respectivos coeficientes de normalización y φ_B es el respectivo orbital molecular. Los coeficientes que se obtienen se insertan en las expresiones :

$$Q_a = Q = -2e(a_B^2 + a_B b_B S) + e \quad 51$$

y

$$Q_b = -Q = -2e (a_B b_B S + b_B^2) + e \quad 52$$

para las cargas efectivas de los átomos a y b, respectivamente.

De esta manera se encuentra que :

$$Q = \left(\frac{\delta}{\beta}\right) \left[1 - \frac{1}{2} (1 - S^2) \left(\frac{\delta^2}{\beta^2}\right) + \dots\right]$$

en que :

$$\delta = \frac{1}{2} (\alpha_b - \alpha_a) \quad \text{y} \quad \beta = \gamma - \frac{1}{2} S (\alpha_a + \alpha_b) \quad 53$$

con

$$\alpha_a = \int \chi_a^* \ln \chi_a \, d\tau, \quad \alpha_b = \int \chi_b^* \ln \chi_b \, d\tau,$$

$$\gamma = \int \chi_a^* \ln \chi_b \, d\tau \quad \text{y} \quad S = \int \chi_a^* \chi_b \, d\tau$$

Como β (de Mulliken) es notoriamente constante frente a diversos factores, Q podría ser aproximada como si fuera lineal respecto a δ , la que ha sido descrita por el mismo Mulliken.⁶⁶

$$\delta = \frac{1}{2} A \left[(I_a - \frac{1}{2} J_{aa}) - (I_b - \frac{1}{2} J_{bb}) \right] \quad 54$$

Al sustituir 54 en 53 y despreciando los términos superiores da :

$$Q = Q_a = \frac{A}{2\beta} \left[(I_b - \frac{1}{2} J_{bb}) - (I_a - \frac{1}{2} J_{aa}) \right] \quad 55$$

en la que

$$A \cong 0.5$$

Q_a es la carga de unión sobre el átomo a.

I_b es positiva y aproximadamente proporcional al cuadrado de la carga nuclear del átomo b (en la ecuación anterior I = potencial de ionización).

I_{bb} es positiva y aproximadamente proporcional a la carga nuclear de b.

Eyring⁶⁷ propone un método "semi-clásico" para calcular los efec

tos inductivos, el que le dio un resultado sorprendentemente bueno. Establece la siguiente ecuación:

$$-Q_a^b R_{ab} = (b_1)_{ab} \left(\frac{Z_a^2}{R_a^3} - \frac{Z_b^2}{R_b^3} \right) \quad 56$$

en la que:

Q_a^b es la carga neta sobre el átomo a debido a la polarización del par de electrones de a — b;

R_{ab} es la distancia internuclear entre a y b;

$(b_1)_{ab}$ es la polarizabilidad longitudinal de a — b; y

Z_a y Z_b son las cargas nucleares efectivas de a y b, y

R_a y R_b son los radios de enlace covalente de a y b.

En esta ecuación se supuso que un momento dipolar de enlace puede ser representado por las cargas netas iguales y contrarias localizadas sobre los núcleos atómicos, y que los dipolos son inducidos por una fuerza neta de la forma representada en la ecuación, es decir, que hay un campo de potencial esférico para a y b, prescindiendo del hecho de que los electrones enlazantes tienen una mayor probabilidad de encontrarse entre los átomos que en otra parte.

Introduciendo para z los parámetros de Slater se llega a la siguiente relación:

$$Q_a^b = \alpha_{ab} + \beta_b^a \epsilon_b + \beta_a^b \epsilon_a \quad 57$$

Los valores de α_{ab} se determinan por medidas de los momentos dipolares eléctricos.

En el método de Pariser y Parr se toma en cuenta al efecto inductivo. Por esta razón, en los cálculos se cambia el parámetro I_p del carbono

p, al que se encuentra unido el sustituyente :

$$I_{pc}(x) = I_{pc} + \delta_{cp}(x) \quad 58$$

El parámetro δ expresa la interacción, a través de las uniones σ , del hétéro átomo sobre el anillo y contiene valores que se relacionan con potencial de ionización y la electroafinidad y, por lo tanto, con la electronegatividad del átomo p.

VI. - EL EFECTO MESOMERICO

Este efecto, conocido también como efecto de resonancia, contribuye notablemente a la estabilidad de los complejos. Por ejemplo, si se comparan las constantes de estabilidad que presentan el enolato de una β -dicetona con el ión hidrógeno y con el ión cúprico, se ve que hay una enorme diferencia entre ellas. También es apreciable esta diferencia cuando se comparan las constantes del complejo de un ión alcalino-térreo con las del complejo cúprico. En ambos ejemplos, el complejo cúprico presenta una estabilidad mucho mayor. Se atribuye la mayor estabilidad al efecto mesomérico desarrollado ya en el enolato y acentuado notablemente en el complejo por efecto del catión cúprico.

La posibilidad de que se estudie al conjunto, formado por el metal, los dos oxígenos y los tres átomos de carbono, como un anillo bencenoíde fue sugerida por diversos autores,^{49, 68} para quienes al representar este conjunto en fórmulas canónicas de resonancia debían aparecer cargas positivas sobre uno o los dos oxígenos del ligante. Posteriormente, otros autores¹⁴ han señalado la posibilidad de que el catión sea un buen aceptador de electrones σ , pero que al mismo tiempo los electrones d del mismo catión se desdo

blen siendo aportados para enlaces d π .

Entre los sustituyentes del salicilaldehído, que se han considerado en este trabajo, los hay que tienen efecto mesomérico positivo (M^+), es decir, que son donadores de electrones (Cl , CH_3O , etc.), así como hay otros que son receptores de electrones (NO_2) por lo cual se dice que presentan efecto mesomérico negativo (M^-). Hay que señalar que al cambiar el número y la distribución de los electrones, se obtienen estados excitados para el sistema π .

Como se ha visto, el efecto mesomérico es transmitido siempre a través del sistema π , lo que lo diferencia del efecto inductivo el que, como se ha dicho anteriormente, se transmite a través de la ligadura o simplemente al través del campo.

Como condición para poder tomar en cuenta a los electrones que se van a incorporar al sistema π es necesario que los orbitales posean la simetría apropiada. Por otra parte, los parámetros atómicos del sustituyente necesarios para los cálculos, tales como el potencial de ionización y la afinidad electrónica, se toman de los espectros atómicos o de otras propiedades conocidas.

VII. - REACTIVIDAD QUIMICA

El estudio de la química no debe restringirse únicamente al conocimiento de los compuesto químicos y de los diferentes tipos de reacciones que pueden presentarse entre ellos. Debe además involucrar el estudio de los factores que influyen en los procesos desde muy variados enfoques: el estudio termodinámico establecerá, por ejemplo, si la reacción es endo o exotérmica,

si es espontánea y en que condiciones dejará de serlo; el estudio de la cinética química indicará si el proceso es lento o rápido; si se alcanza el equilibrio, qué factores lo gobiernan, cómo se modifica ese equilibrio y cuales son las etapas intermedias. En tal sentido se han desarrollado teorías para tratar de explicar por que tienen lugar las reacciones y cómo se modifican las estructuras de los reactivos, durante el proceso, para llegar a los productos. Es así como Arrhenius postula una ecuación para expresar las variaciones de la constante de velocidad de reacción con la temperatura :

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Tratando de interpretar los parámetros involucrado en esta ecuación, se introdujo la teoría de la colisión, y Eyring creó el modelo del complejo activado en la teoría de las velocidades absolutas. Esta teoría postula la formación previa de un complejo molecular con distribución electrónica diferente a la de los reactivos y productos, que implica una distorsión de las uniones.

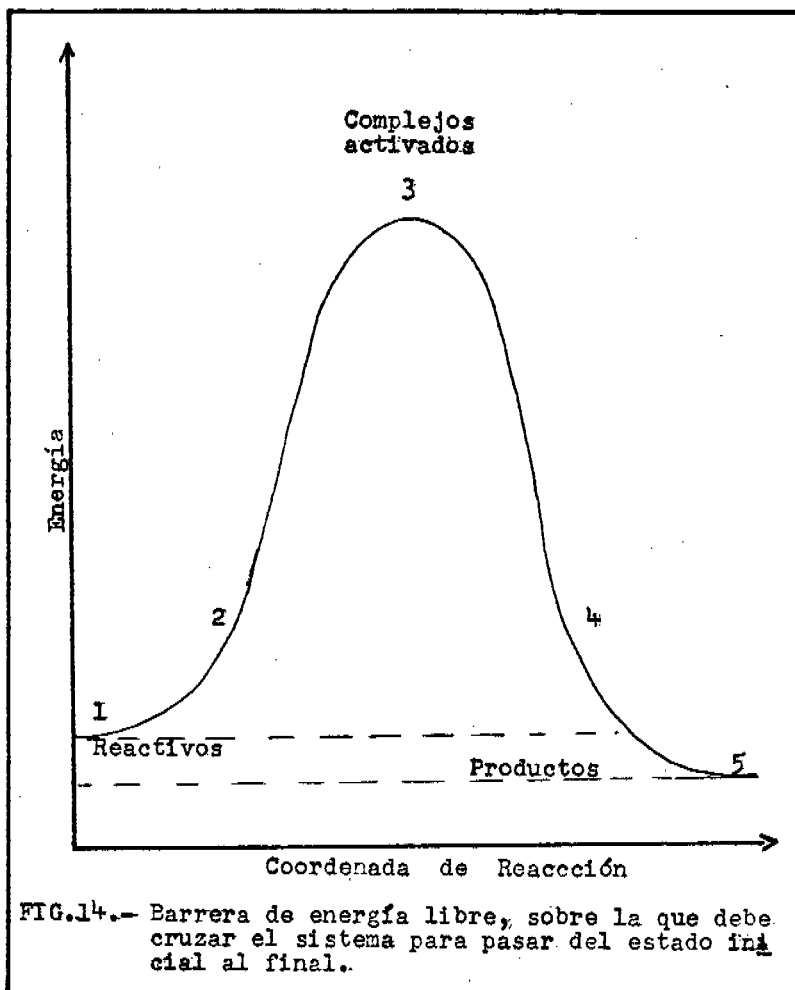
Si es admisible extrapolar la posibilidad de trazar una superficie de potencial para cualquier reacción, la que tiene una forma semejante a la comúnmente aceptada, se trazaría la Figura 14. En ella puede distinguirse cinco etapas, numeradas como se ve en la figura, y cuya explicación es la siguiente :

- a) En 1 están situados los reactivos en su estado fundamental y se supone que no interaccionan. Es una etapa en que aún no se inicia la reacción.
- b) Cuando los reactivos comienzan a interaccionar forman un sistema de mayor energía potencial, según se indica con 2 en el diagrama.

- c) En 3 ya se ha formado lo que se conoce como el complejo activado y que, en cuanto a la energía, queda localizado en la cúspide de la trayectoria que une los puntos de menor exigencia de energía potencial.
- d) La posición 4 corresponde a una etapa de la reacción en la que los productos han empezado a individualizarse, más, existe aún entre ellos cierta interacción.
- e) La posición 5, en la gráfica, representa el nivel energético de los productos en su estado fundamental. Es evidente que si los productos dan la reacción inversa para generar los reactivos, como ocurre en una reacción reversible, la etapa 5 corresponderá ahora a la 1 y la 4 a la 2. La fase 3 es también el complejo activado. Esto conduce a pensar que el complejo activado es el mismo para una reacción en un sentido que para la reacción en el sentido inverso.

incluir

Una interpretación de las reacciones químicas deberá indiscutiblemente -una vez admitida la teoría de las velocidades absolutas de reacción- con sideraciones sobre la formación de este complejo activado. Al correlacionar los valores obtenidos experimentalmente con aquellos que resultan de los cálculos hechos mediante la mecánica cuántica, aplicada a la química, debe con siderarse la formación del complejo activado. La aplicación de este proceso, que podría llamarse "dinámico", implica un adecuado conocimiento del modelo y de la estructura del compuesto que se postula como etapa activa. Esta aplicación arrastra inconvenientes serios y, en ocasiones, barreras infranque-



ables.

En la teoría de las velocidades absolutas de reacción, Eyring y colaboradores establecen la ecuación:

$$k = k \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Muchos autores han intentado obtener el valor de ΔH^\ddagger proponiendo modelos que se aproximen intuitivamente al complejo de la etapa 3. Se sabe que hay muy poca información acerca de la estructura y la caracterización de especies químicas de vida tan corta; en consecuencia, los modelos que se proponen -cuando mejor suerte tengan- serán solamente aproximados o al menos tendrán la sombra de la incertidumbre.

Otros autores han optado por tratar de correlacionar los llamados índices estáticos -tales como la densidad electrónica, el orden de unión o el índice de valencia libre- con los rendimientos o las constantes de equilibrio, la velocidad de reacción, etc.

Esta forma de tratar la reactividad química se conoce con el nombre de "método estático" y tiene su mejor aplicación en los sistemas conjugados de uniones π . Lo han usado con buen éxito Wheland y Pauling⁶⁹, luego Coulson,⁷⁰ Daudel,⁷¹ Longuet-Higgins⁷² y Fukui.⁷³

La característica fundamental del método estriba en que se examina el valor del parámetro que se quiere utilizar en la discusión, por ejemplo, la carga obtenida para los diferentes átomos de una molécula. Así, una reacción electrofílica se favorecerá sobre el átomo que presente una mayor densidad electrónica. De la misma manera, un sustituyente que abata esa densidad, será un sustituyente que retarde, disminuya el rendimiento o decrezca la reactividad, y aquel sustituyente que la incrementa puede tener el efecto contrario.

En resumen, puede decirse que :

- a) En el caso de las reacciones electrofílicas, el ataque se efectuará de preferencia sobre el átomo de carbono que presente mayor densidad de electrones π , y
- b) En el caso de las reacciones nucleofílicas, el átomo atacado por el reactivo nucleofílico, será de preferencia aquel que presente la menor densidad de electrones π .

En el caso de las reacciones a las que se le atribuye mecanismo de radicales libres se ha señalado, también, una reactividad mayor a aquel átomo que tiene un mayor índice de valencia libre.

VIII.- METODO DE CALCULO

En este trabajo se intenta relacionar alguno de los índices estáticos con la energía libre de reacción de los complejos y con ese fin fueron calculados para las moléculas de los aldehídos correspondientes, tratando de reproducir sus espectros. Para esto se consideró a las moléculas de los hidroxi-aldehídos como derivados del benceno y el naftaleno, según el caso. A cada sustituyente se le consideró dos efectos sobre el anillo: el efecto inductivo y el de resonancia. El efecto inductivo -el cual se trasmite a través del campo y/o de las ligaduras sigma, tal como se ha dicho anteriormente- se consideró con un parámetro denominado inductivo y designado por el símbolo δ . El efecto de resonancia, que se trasmite por los electrones π , fue considerado involucrándolo en el parámetro β . Los resultados se pueden presentar en los llamados diagramas moleculares, como puede verse en la Figura 15. En ella aparecen las cargas sobre los átomos (número sobre ellos), así como el orden

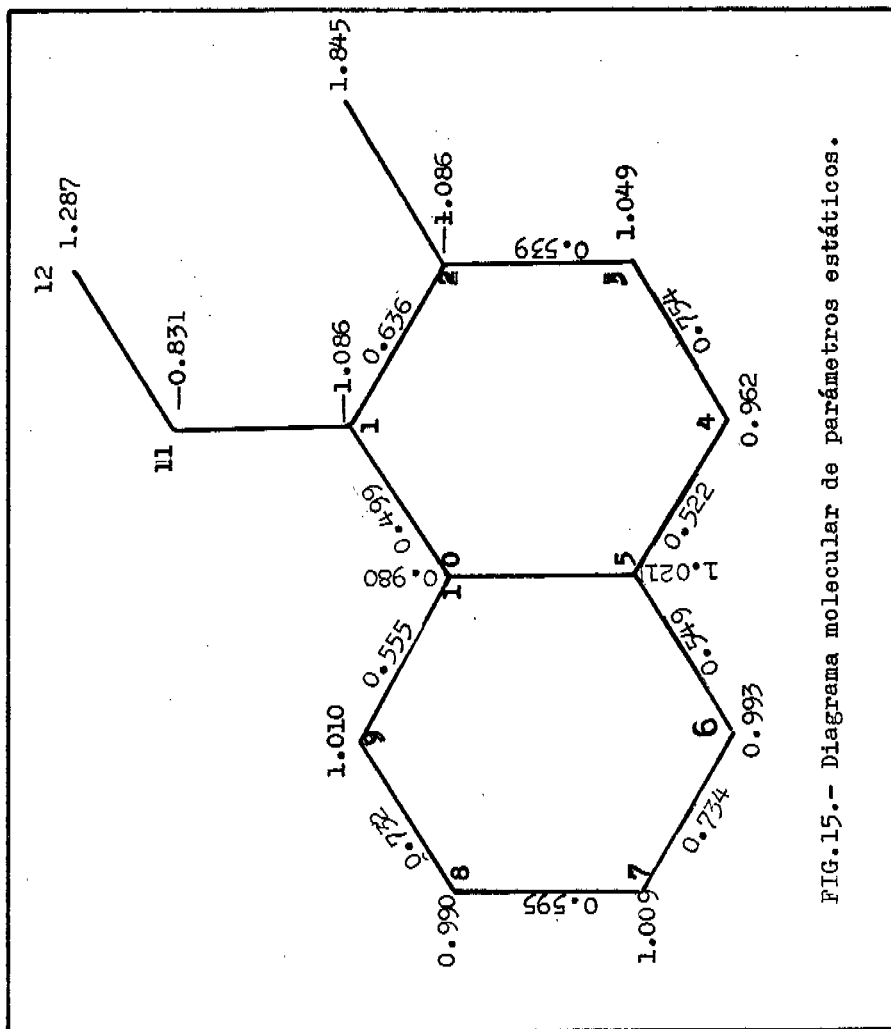


FIG.15.- Diagrama molecular de parámetros estáticos.

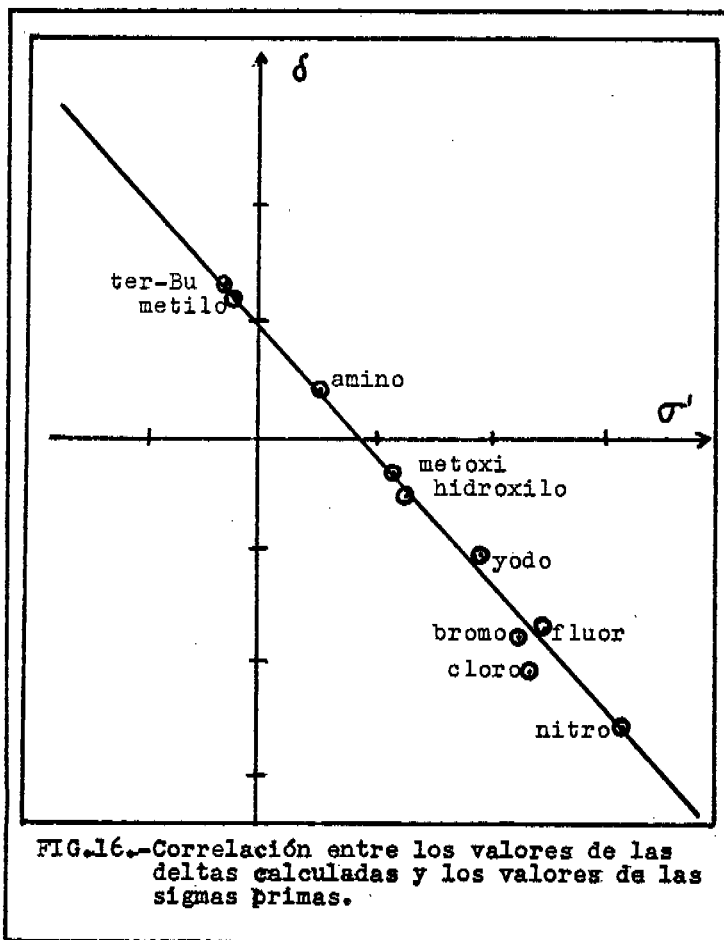
de unión entre átomos (número entre dos átomos). Estos índices se calculan de la manera habitual.⁶⁰

En los cálculos de las moléculas se modificó el método de Pariser-Parr-Pople introduciendo la fórmula de Mataga⁶² para las integrales ($\mu\mu|\nu\nu$). Como se pretendía relacionar índices estáticos con reactividad, se tomó en cuenta el efecto σ' de Roberts.^{74, 75} Con los valores de δ calculados para los diferentes halógenos y otros grupos⁷⁶ y los valores de σ' se construyó una gráfica la que resultó ser prácticamente una recta y que se presenta en la Figura 16. Esta recta y los valores de σ' sirvieron para estimar los valores de δ no calculados anteriormente. Con las magnitudes de δ se procedió a ajustar los valores de β . Los resultados aparecen en la Tabla XXVI.

T A B L A XXVI

Parámetros e integrales utilizados en los cálculos

Sustituyente	$I_p - A_p$	I_p	β_{C-X}	Parámetro inductivo $\delta_C(x)$	r_{C-X} Å	ref.
OH	21.55	-35.50	-3.49	-0.5	1.36	
C=O			-3.30	-1.01	1.24	
C	10.53	-11.22				
O	14.80	-17.17				
F	21.58	-39.637	-1.10	-1.70	1.34	
Cl	13.028	-26.363	-2.20	-2.08	1.69	
OCH ₃	21.55	-35.50	-4.82	-0.30	1.36	
NO ₂						
N	15.92	-28.16	-2.58	0	1.47	
O	14.80	-17.17	-3.00	0	1.21	
Carbón en el benceno	10.53	-11.22	-2.39		1.40	



Para ajustar los parámetros δ y β se empezó haciéndolo para el OH fenol, en seguida se ajustaron los parámetros para el CHO del benzaldehido y luego se calculó con ellos el salicil-aldehido y sus derivados. El mismo procedimiento se siguió para los hidroxil-naftaldehidos. Todos los cálculos anteriores se ajustaron usando como guía la banda 1L_B de los compuestos. Primero se ajustó el compuesto sin sustituyente y, reproducido el espectro, se calculó con los valores de δ y β anteriores los de los sustituyentes en el fenol. Estos resultados sirvieron tanto para el salicil-aldehido como para los naftaldehidos. Con base a los espectros calculados y los espectros experimentales tomados de la literatura,⁷⁷ se calcularon los correspondientes desplazamientos ($\Delta\nu$), los que se reportan en la Tabla XXVII.

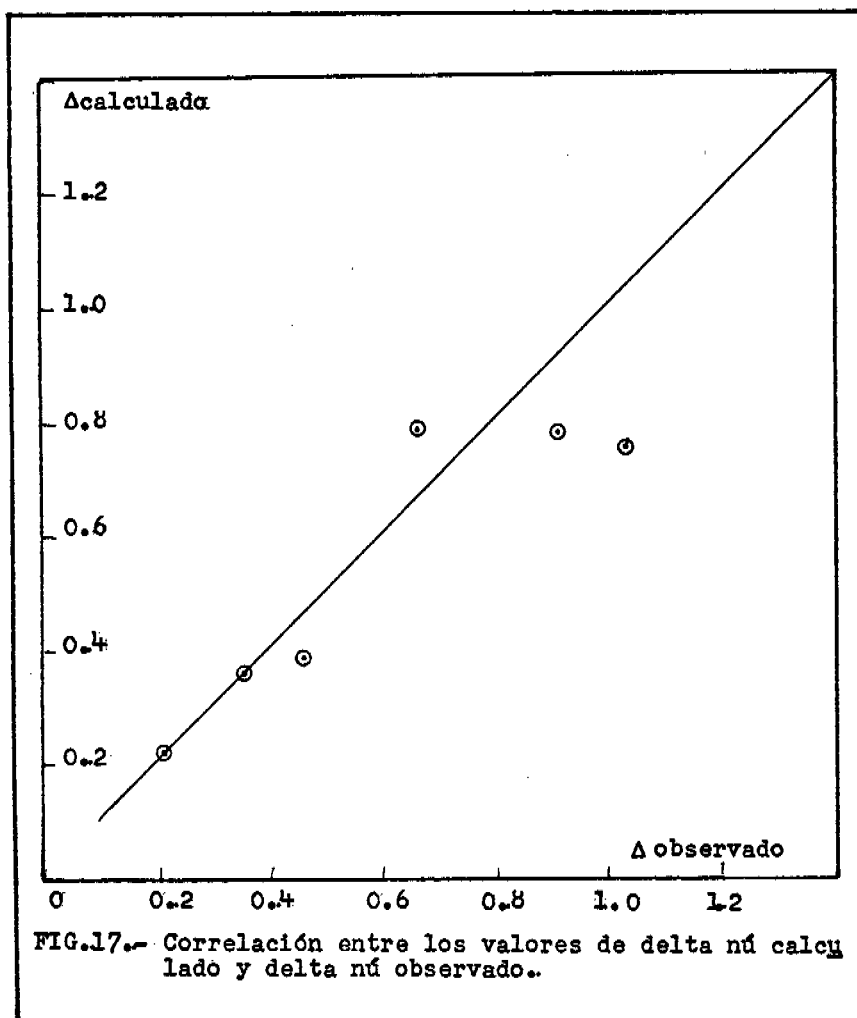
T A B L A XXVII

Desplazamientos observados (en ev) y calculados de las bandas 1L_a (48 780.5 cm^{-1}) y 1L_b (38 089 cm^{-1}) del benceno debidos a la sustitución.

Compuesto	Medio	$-\Delta\nu$			
		1L_b		1L_a	
		observado	calculado	observado	calculado
Fenol	vapor	0.2157	0.2157	0.2603	0.2929
Benzaldehido	vapor	0.3589	0.3592		0.9137
Salicilaldehido	etanol	0.9075	0.7750	1.1858	1.0421
3-F			0.7302		1.0029
3-Cl			0.8323		1.0908
5-Cl	etanol	1.0324	0.7627	1.1083	1.0992
3-OCH ₃			1.1853		1.2706
4-OCH ₃			0.6929		1.4440
3-NO ₂			1.1585		1.5581
4-NO ₂			1.2401		1.6486
5-NO ₂	metanol	0.6573	0.7937	0.7495	1.8028
2-OH-1-naftaldehido	etanol	0.4623	0.3854	0.4283	0.2884
2-OH-5-naftaldehido			0.4834		0.1622

En la Tabla XXVII puede observarse que existe una buena correlación entre los valores de Δv observados y los de Δv calculados. Esta correlación se ve claramente al examinar la Figura 17.

El cálculo de estos dos parámetros fue posible por la valiosa ayuda del Químico Sr. Manuel Rubio Arroyo y del Sr. Jesús Lara Tejeda, quienes utilizaron un programa de cálculo desarrollado por el Sr. Rolf Mané. Se agradece a todos ellos su valiosa colaboración.



IX.- RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla XXVIII se presentan los valores de $\log \beta_2$,⁴³ la carga sobre los oxígenos (q_8 y q_9) y átomos vecinos y la suma de q_8 y q_9 .

T A B L A XXVIII

Valores de $\log \beta_2$, cargas sobre los átomos y suma de q_8 y q_9 .

Sustituyente	$\log \beta_2$	q_1	q_2	q_7	q_8	q_9	$q_8 + q_9$
4-OCH ₃	14.10	1.123	0.934	0.831	1.296	1.850	3.146
				q_{11}	q_{12}	q_{13}	
2-OH-1-naftaldehido	13.6	1.088	0.935	0.831	1.287	1.845	3.132
3-OCH ₃	13.3	1.061	1.046	0.822	1.279	1.870	3.149
H	13.3	1.071	0.948	0.823	1.276	1.851	3.127
5-Cl	11.9	1.078	0.927	0.823	1.277	1.846	3.123
		q_2	q_3	q_{11}	q_{12}	q_{13}	
2-OH-3-naftaldehido	11.6	1.057	0.972	0.833	1.256	1.863	3.119
3-F	11.5	1.078	0.886	0.824	1.276	1.838	3.114
3-Cl	11.0	1.078	0.897	0.824	1.277	1.841	3.118
4-NO ₂	9.8	1.043	0.946	0.822	1.262	1.848	3.110
5-NO ₂	8.7	1.066	0.920	0.821	1.267	1.841	3.108
3-NO ₂	8.3	1.067	0.917	0.824	1.265	1.831	3.096

En la Tabla XXVIII se observa que las mayores densidades electrónicas se producen sobre los átomos de oxígeno y que la densidad sobre los oxígenos fenólicos es mayor un 50% en relación al oxígeno carbonílico. Esto indica que el ataque del catión se ha de iniciar sobre ese átomo; al menos es en ese oxígeno sobre el cual se ejerce mayor interacción coulombica. Varios autores han encontrado una relación semejante con los pK_a de los derivados metilados de la benzacridina.⁷⁸ En esta misma Tabla se encuentra que hay una relación lineal entre las sumas de las densidades electrónicas de los dos oxígenos (el fenólico y el del carbonilo) y la energía libre de reacción ΔG

ra la formación del complejo dímero de coordinación (CuL_2). Al trazar los $\log \beta_2$ contra las densidades electrónicas se obtiene la Figura 18, en la que, a excepción de los metoxiderivados, los valores se agrupan en las vecindades de la recta trazada. Estos últimos valores dan un coeficiente de correlación superior a 0.95, cuando se les aplica mínimos cuadrados.

En la Tabla XXIX se presentan los valores de $\log K_1$, $\log K_2$, q_1 , q_2 y la suma de q_1 y q_2 .

T A B L A XXIX

Valores de $\log K_1$ y K_2 y de las densidades electrónicas sobre los átomos del oxígeno

Sustituyente	$\log K_1$	$\log K_2$	q_1	q_2	Σq
3-etoxi-salicilaldehido	7.95	5.85			
4-metoxi	7.75	6.35	1.296	1.850	3.146
2-OH-1-naftaldehido	7.60	6.0	1.287	1.845	3.132
Salicil-aldehido	7.50	5.8	1.276	1.851	3.127
3-metoxi	7.50	5.8	1.279	1.870	3.149
5-Cl	6.65	5.25	1.277	1.846	3.123
3-F	6.6	4.9	1.276	1.838	3.114
3-Cl	6.5	4.5	1.277	1.841	3.118
4-NO ₂	5.6	4.2	1.262	1.848	3.110
3-NO ₂	4.9	3.4	1.265	1.831	3.096
5-NO ₂	4.7	4.0	1.267	1.841	3.108

Si en la Tabla XXIX se examinan los valores de las constantes de formación de cada etapa de reacción, se ve que no hay una relación precisa entre cada una de las constantes de formación y las cargas del oxígeno fenólico o carbonílico. No obstante puede notarse una relación de $\log K_1$ y $\log K_2$ con la suma de las densidades electrónicas ($q_1 + q_2$) semejante a

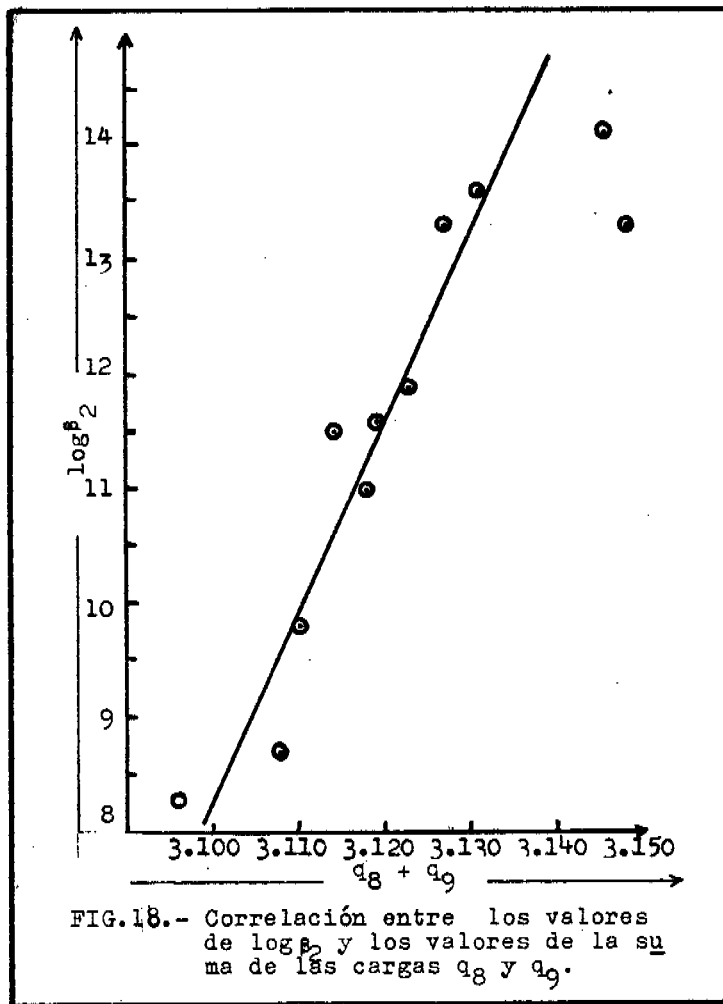


FIG. 18.- Correlación entre los valores de $\log p_2$ y los valores de la suma de las cargas q_8 y q_9 .

la ya establecida con $\log \beta_2$. Debe señalarse la inversión, si así puede llamarse, que se advierte entre los valores del 3-F y el 3-Cl derivados, cuyos valores de $\log K_1$ son muy próximos.

En la Tabla XXX se anotan los órdenes de unión de los enlaces cercanos a los puntos activos de la molécula.

T A B L A X X X

Valores de $\log \beta_2$ y cargas de unión.

Sustituyente	$\log \beta_2$	$C_1 - C_2$	$C_1 - C_7$	$C_7 - C_8$	$C_8 - C_9$
4-OCH ₃	14.10	0.560	0.384	0.889	0.397
2-OH-1-naftaldehido	13.6	0.636	$C_1 - C_{11}$	$C_{11} - C_{12}$	$C_8 - C_{12}$
			0.380	0.891	0.402
3-OCH ₃	13.3	0.608	0.359	0.901	0.349
H	13.3	0.580	0.358	0.902	0.392
5-Cl	11.9	0.573	0.358	0.902	0.403
2-OH-3-naftaldehido	11.6	0.510	0.350	0.909	0.373
3-F	11.5	0.569	0.359	0.902	0.422
3-Cl	11.0	0.573	0.360	0.901	0.416
4-NO ₂	9.8	0.578	0.346	0.908	0.397
5-NO ₂	8.7	0.570	0.348	0.907	0.411
3-NO ₂	8.3	0.575	0.349	0.908	0.423

La Tabla XXX presenta los valores de $\log \beta_2$ y de las cargas de unión de algunos enlaces. Un examen de ella nos revela que no es posible obtener correlaciones útiles entre los dos tipos de valores. Pueden observarse algunas correlaciones parciales de 2, 3 y 4 pares de valores como ocurre entre $\log \beta_2$ y la carga del enlace $C_1 - C_2$ para 2-OH-1-naftaldehido, 3-metoxi-salicil-aldehido, salicil-aldehido y 5-Cl salicil-aldehido.

TERCERA PARTECONCLUSIONES

- 1° Se determinaron, mediante el método potenciométrico, las constantes de formación de los complejos de los iones Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} , Cu^{++} y Ni^{++} con el 2-OH-1-naftaldehído. No se logró determinar la constante para el ión Mn^{++} debido a que precipita cuando aún el pH es muy bajo, que son las condiciones de iniciación de las determinaciones.
- 2° Los coeficientes de correlación, obtenidos al aplicar el método de los mínimos cuadrados a la relación lineal que puede establecerse entre los valores de las constantes calculadas en este trabajo con otros tomados de la literatura para sistemas análogos, son altamente satisfactorios (Figs. 12 y 13 y Tabla XXIII).
- 3° Los experimentos hechos a cuatro temperaturas (15° , 25° , 35° y 50°C), dieron valores para las constantes K que permitieron calcular los valores de ΔH y ΔS para la formación de los complejos. Con base en los mismos valores de K se calcularon los respectivos valores de ΔG .
- 4° Se obtuvieron elevados valores de ΔS que pueden atribuirse a un cambio profundo en la solvatación por el hecho de pasar el ión metálico de elevada carga y muy ionizado a un compuesto casi totalmente covalente.
- 5° Se ajustaron los valores de δ y β , para el fenol y el benzaldehído, a fin de obtener los valores apropiados y que permitieran calcular las moléculas de los salicil-aldehídos.

- 6° Se calcularon las cargas sobre los átomos de salicil-aldehidos y se encontró que existe una alta correlación entre los valores de β_s , de los complejos cúpricos, con la suma de las cargas existentes sobre los oxígenos fenólicos y carbonílicos.
- 7° La correlación encontrada entre los valores de $\log K_1$ y la suma de las cargas existentes sobre los oxígenos fenólicos y carbonílicos es satisfactoria. En cambio, para $\log K_2$ y los valores de la misma suma la correlación es más baja.
- 8° Finalmente, no se logró establecer correlaciones de cierta extensión para los valores de las constantes de estabilidad y los de los órdenes de unión.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- a) J. Bjerrum. Chem.Revs. 46, 381 (1950).
 b) J. Bjerrum. "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution". P. Hasse and Son, Copenhagen, 1941.
- 2.- J. Lewis y R. G. Wilkins, "Modern Coordination Chemistry", Interscience Publishers Ltd., London, 1960, p. 6.
- 3.- F. J. C. Rossotti y H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants". Mc Graw-Hill, New York, 1961, p. 17.
- 4.- G. Gutnikov y H. Freiser. Anal.Chem. 40.(1), 39 (1968). Citado en Chem.Abs. 68, 43831 t.
- 5.- J. Lewis y R. G. Wilkins. Obra citada, p. 20.
- 6.- H. Irving y R. J. P. Williams. J.Chem.Soc. 1953, 3192.
- 7.- K. B. Yatsimirskii y V. P. Vasilev. Trad. D. A. Paterson. "Instability Constants of Complex Compounds". Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 67.
- 8.- J. Lewis y R. G. Wilkins. Obra citada, p. 58.
- 9.- M. Calvin y R. H. Bailes. J.Am.Chem.Soc. 68, 949 (1946).
- 10.- R. Lewis y R. G. Wilkins. Obra citada, p. 27.
- 11.- S. Chaverek y A. E. Martell, "Organic Sequestering Agents". J. Wiley and Sons, Inc., 1959, p. 139.
- 12.- a) H. Irving y R. P. Williams. Nature, London 162, 746 (1948).
 b) H. Irving y R. J. P. Williams. J.Chem.Soc. 1953, 3192.
- 13.- L. G. Van Uitert y W. C. Fernelius. J.Am.Chem.Soc. 76, 375 (1954).
- 14.- J. G. Jones, J. B. Poole, J. C. Tomkinson y R. J. P. Williams. J.Chem.Soc. 1958, 2001.
- 15.- A. E. Martell y M. Calvin, "Chemistry of the Chelate Compounds". Prentice Hall, Inc. N.J., 3a. ed. 1956, p. 157.

- 16.- G. S. Hammond, W. G. Borduin y G. A. Guter. J. Am. Chem. Soc. 68, 1133 (1954).
- 17.- H. Irving, E. J. Buttler y M. F. Ring. J. Chem. Soc., 1949, 1489.
- 18.- S. Chaberek y A. E. Martell. Ibid., pág. 1347.
- 19.- S. Chaberek y A. E. Martell. Ibid., pág. 136.
- 20.- A. E. Martell y M. Calvin. Obra citada, pág. 178.
- 21.- Ibid., pág. 134.
- 22.- F. P. Dwyer y D. P. Mellor. J. Am. Chem. Soc. 63, 81 (1941).
- 23.- J. Bjerrum, "Stability Constants". Part I, Organic Ligands, 20, 45, 46. The Chem. Soc. London, 1957.
- 24.- Ibid., pág. 5, 25.
- 25.- Ibid. pág. 12, 86, 344. Citada por Lewis y Wilkins, obra citada.
- 26.- S. Chaberek y A. E. Martell. Obra citada, pág. 130.
- 27.- F. A. Cotton y G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry". J. Wiley and Sons, Inc., N.Y., 2a. ed., 2a. reimpresión. 1967, pág. 593.
- 28.- C. A. Coulson, J. Chem. Soc., 1964, 1442.
- 29.- R. T. Sanderson, "Chemical Periodicity". Reinhold Publishing Co., 1960, pág. 37.
- 30.- Mellor y Maley. Nature, 159, 370 (1947).
- 31.- Mellor y Maley. Nature, 161, 436 (1948).
- 32.- Calvin y Melchior. J. Am. Chem. Soc., 70, 3270 (1948).
- 33.- A. E. Martell y M. Calvin. Obra citada, Tabla 5.3.
- 34.- a) E. Gelles y G. H. Nancollas. Trans. Faraday Soc. 52, 98 (1956).
b) 52, 680 (1956).

- 35.- L. G. Van Uitert y W. C. Fernelius. J. Am. Chem. Soc. 76, 379 (1953).
- 36.- J. Lewis y R. G. Wilkins. Obra citada, pág. 43.
- 37.- L. G. Van Uitert, C. G. Haas, W. C. Fernelius y B. E. Douglas.
J. Am. Chem. Soc., 75, 455 (1953).
- 38.- G. W. Wheland, "Advanced Organic Chemistry". Second Ed. John Wiley and Sons, New York, N. Y., 1949, pág. 607. Citado por L. G. Van Uitert. J. Am. Chem. Soc. 75, 456 (1956).
- 39.- G. N. Lewis y M. Randall, "Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances". 3a. ed., Mc Graw-Hill Book Co. Inc., Nueva York, N. Y., 1951, pág. 373.
- 40.- Z. A. Bitovt y A. S. Pesis. Zhur. Neorg. Khim. 3, 1181-4 (1958). Citado en Chem. Abs. 53, 5002-1.
- 41.- J. Gómez Lara y A. A. Sánchez. Spectrochimica Acta, 23A, 1299 (1967).
- 42.- a) S. I. Gusev, V. I. Kumov y A. M. Stroganova. Zhur. Anal. Khim. 10, 349 (1955).
b) V. V. Zelentsov y V. K. Trunov. Zh. Strukt. Khim. 2, 745 (1961). Citada por Chem. Abs. 58, 7452-f.
c) V. V. Zelentsov, P. M. Zorkii y M. A. Porai-Koshits. Zh. Strukt. Khim. 4, (3), 455 (1963). Citada por Chem. Abs. 59, 5882-a (1963).
- 43.- M. Calvin y R. W. Wilson. J. Am. Chem. Soc. 67, 2003 (1945).
- 44.- L. G. Van Uitert y Ch. G. Hass. J. Am. Chem. Soc. 75, 451 (1953).
- 45.- H. S. Harned y B. Owen, "Physical Chemistry of Electrolytic Solution". 3a. ed. Reinhold Publishing Co., Nueva York, 1958, p. 547-8.
- 46.- C. M. Rodríguez, R. Cetina y J. Gómez Lara. Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx., 20, 56 (1968).
- 47.- D. L. Leussing y K. Sun Bai. Anal. Chem. 40, (3) 575 (1968).

- 48.- L. E. Maley y D. P. Mellor. Austr.J.Sci.Res. 2A, 92 (1949).
- 49.- G. A. Guter y G. S. Hammond. J.Am.Chem.Soc. 81, 4686 (1959).
- 50.- A. A. Sánchez, Tesis Profesional, Facultad de Química, UNAM, 1966.
- 51.- K. B. Yatsimirskii y V. P. Vasilev, "Instability Constants of Complex Compounds". Trad. del ruso. Ed. Academy of Sciences, URSS, Press In Moscow in 1959. Traducción publicada por D. Van Nostrand Co., Inc. Princeton, N. J.
- 52.- J. C. Slater. Phys.Rev. 34, 1293 (1929).
- 53.- J. A. Pople. Quart.Revs. 11, 273 (1957).
- 54.- M. Born y J. R. Oppenheimer. Ann.Physik. 84, 571 (1927). Citado por R. Daudel, R. Lefebvre y C. Moser, "Quantum Chemistry". Interscience Publ., Inc., Nueva York. 1965, pág. 118.
- 55.- M. Goepert-Mayer y A. L. Sklar. J.Chem.Phys. 6, 645 (1938).
- 56.- D. P. Craig. Proc.Roy.Soc. A 200, 474 (1950).
- 57.- C. C. Roothaan. Rev.Modern Phys. 23, 69 (1951).
- 58.- a) R. Pariser y R. G. Parr. J.Chem.Phys. 21, 466 (1953).
b) Ibid., 21, 767 (1953).
- 59.- J. A. Pople. Trans.Faraday Soc. 49, 1375 (1953).
- 60.- R. Daudel, R. Lefebvre y C. Moses, "Quantum Chemistry". Interscience Publishers, Inc. Nueva York. 1965.
- 61.- F. Peradejordi. Cah.Phys. 17, 393 (1963).
- 62.- N. Mataga y K. Nishimoto. Z.Physik Chem.Neue Folge 13, 140 (1957).
- 63.- H. O. Pritchard y H. A. Skinner. Chem.Rev. 55, 745 (1955).
- 64.- W. A. Waters. J.Chem.Soc., 1933, 1551.
- 65.- K. B. Wiberg, "Physical Organic Chemistry". John Wiley and Sons, Inc., 1964.

- 66.- R. S. Mulliken. J.Chim.Phys. 46, 497 (1949).
- 67.- R. P. Smith, T. Tree, J. L. Maggee y H. Eyring. J.Am.Chem.Soc. 73, 2263 (1951).
- 68.- Phillips, Hunter y Sutton. J.Chem.Soc. 1945, 146.
- 69.- a) G. W. Wheland y L. Pauling. J.Am.Chem.Soc. 57, 2086 (1935).
b) G. W. Wheland. J.Am.Chem.Soc. 64, 600 (1942).
- 70.- C. G. Coulson. Discussions of Faraday Soc. 2, 9 (1947). Research 4, 307 (1951).
- 71.- R. Daudel y G. Pullman. Compt.Rend. 220, 888 (1945). G. Pullman, J. Phys.Chem., 59, 74, 105 (1946). R. Daudel y G. Pullman, Compt Rend. 222, 288 (1946).
- 72.- C. G. Coulson y H. C. Longuet-Higgins. Proc.Roy.Soc. A191, 39(1947). A192, 16 (1949).
- 73.- K. Fukui, F. Yonezawa y C. Nagata. J.Chem.Phys. 26, 83 (1957).
- 74.- J. D. Roberts y W. Moreland, Jr. J.Amer.Chem.Soc. 75, 216 (1953).
- 75.- J. E. Loeffler y E. Grunwald, "Rates and Equilibrium of Organic Reactions". pág. 216, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1963.
- 76.- S. Meza, Tesis Doctoral (1969).
- 77.- a) H. Sponer y E. Teller, Revs. Modern Phys. 13, 76 (1941).
b) R. A. Morton y A. L. Stubbs. J.Chem.Soc. 1940, 1347.
c) Este trabajo.
- 78.- Ref. 60, pág. 273.