

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



ESTUDIO DE LA CINÉTICA Y EQUILIBRIOS DE LA REACCIÓN
ENTRE Ni(II) Y TPEN EN AGUA Y METANOL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA INORGÁNICA)

P R E S E N T A

GERARDO FERRER SUETA

MÉXICO D. F.

1995

Alcira Castellanos

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA

PRESIDENTE

Dra. Lena Ruiz Azuara

Primer Vocal

Dr. Anatoly Iatsimirski

Secretario

M. en C. Alberto Rojas

Primer suplente

Dra. Silvia Castillo Blum

Segundo suplente

Dr. Jesús Valdés Martínez

Sitio donde se desarrolló el tema:

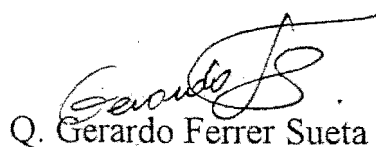
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, DEPg, Facultad de
Química

Asesor



Dr. Rafael Moreno Esparza

Sustentante



Q. Gerardo Ferrer Sueta

1 RESUMEN

Se estudió la cinética de la reacción del ligante N,N,N',N'-tetrakis(2-metilpiridil)etanodiamina (tpen) con Ni^{2+} en disolución acuosa y en metanol. En disolución acuosa, a 25°C y fuerza iónica 0.3 se encontró que la velocidad depende del pH y se retomó un modelo propuesto previamente (Moreno, 1985) para explicar el fenómeno. Se determinaron, mediante este modelo, constantes de velocidad de segundo orden para cada una de las especies de tpen, los valores son: $k_{\text{tpen}} = 1510 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{Htpen}} = 671 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{H}_2\text{tpen}} = 104 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{H}_3\text{tpen}} = 58.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{H}_4\text{tpen}} = 2.68 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Los diferentes valores se explican mediante la constante de estabilidad del complejo de esfera externa dentro del modelo de Eigen y Wilkins.

También se estudió la cinética en disolución de metanol en varias condiciones. Se encontró que existen interferencias de los aniones y bases presentes con la reacción en estudio. Se propone un mecanismo de catálisis debida al ion acetato.

Se determinaron las constantes de disociación ácida del ligante tpen en disolución acuosa a 25°C y fuerza iónica 0.3 M mediante titulación potenciométrica; los valores encontrados son: $\text{pK}_{\text{a}1} = 7.02$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 4.76$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 3.35$; $\text{pK}_{\text{a}4} = 3.07$ y concuerdan con otros determinados previamente (Anderegg, 1977).

Se determinaron los valores de las dos primeras constantes de disociación ácida del tpen en metanol mediante titulación potenciométrica a 25°C y fuerza iónica 0.3 M. Los valores encontrados son: $\text{pK}_{\text{a}1} = 8.02$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 6.03$. La diferencia respecto a los valores en agua se explican en términos de la menor basicidad del metanol.

Como parte necesaria para el trabajo cinético en metanol se determinaron algunas constantes de formación del complejos de níquel con acetato y cloruro. Los resultados son $\log K_{\text{Ni}(\text{acetato})} = 2.65$; $\log K_{\text{Ni}(\text{acetato})_2} = 5.95$; $\log K_{\text{Ni}(\text{acetato})\text{Cl}} = 5.25$.

Se determinó la estructura del complejo $\text{Nitpen}(\text{ClO}_4)_2$ mediante difracción de rayos X y se encontró que el compuesto en estudio tiene una estructura octaédrica distorsionada por efectos estéricos propios del ligante.

2. OBJETIVOS

En este se caracterizará el comportamiento cinético de la reacción del ion níquel con un ligante donador por seis nitrógenos. Estudiaremos el efecto que tiene el pH sobre esta reacción y explicar este comportamiento dentro del modelo propuesto por Eigen y Wilkins para las reacciones de sustitución en complejos octaédricos de níquel.

Adicionalmente estableceremos el efecto que tiene el disolvente sobre la reacción, de modo que ésta se realizará en agua y en metanol.

Para determinar el efecto del pH sobre la reacción fue necesario evaluar las constantes de acidez del ligante en los dos disolventes estudiados y en condiciones similares a las empleadas para los estudios cinéticos.

Es también necesario establecer las posibles interferencias de especies químicas presentes en la disolución con la reacción en estudio, especialmente cuando el disolvente es metanol.

Finalmente se explicará la estructura del complejo producto de la reacción obtenida mediante difracción de rayos X.

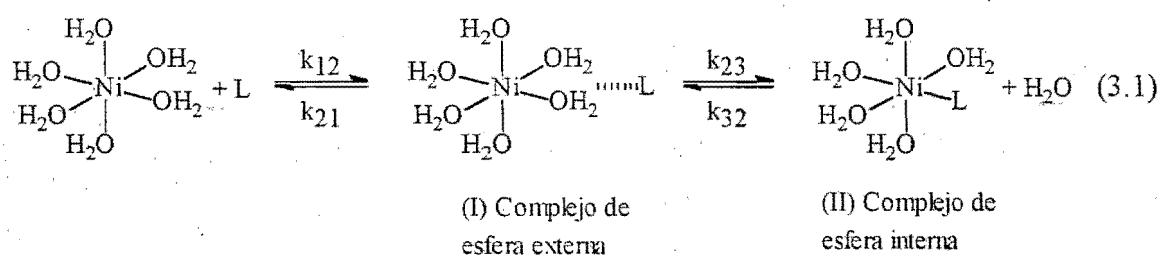
3 INTRODUCCIÓN

3.1 ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL EN DISOLUCIÓN

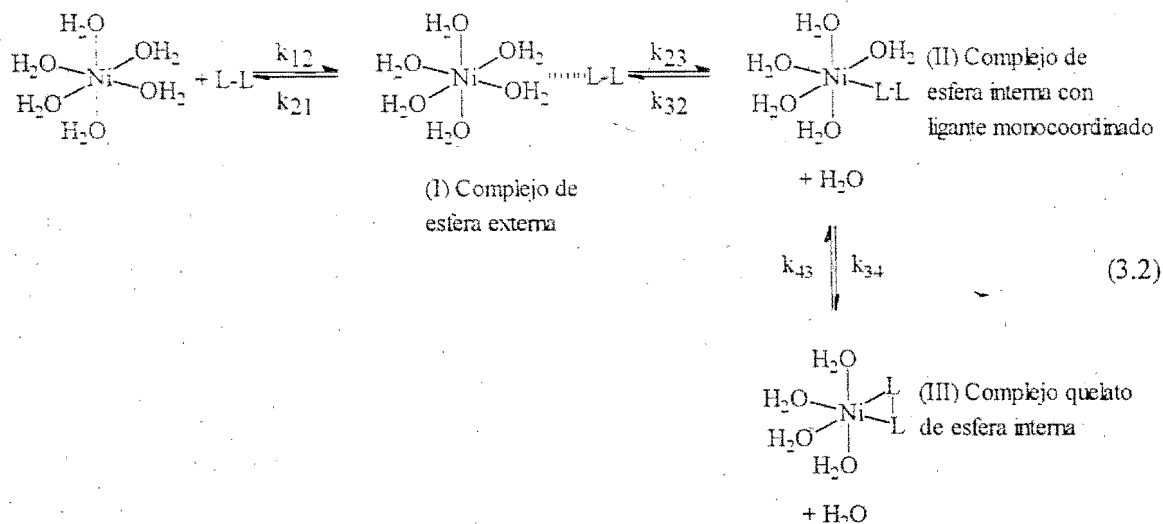
3.1.1 Cinética en disolución acuosa

Los estudios clásicos de Eigen, Wilkins y otros (Wilkins, 1991) han demostrado que los parámetros cinéticos de muchas reacciones de formación de complejos dependen muy poco de la naturaleza del ligante entrante y son similares a las cantidades correspondientes para el intercambio de disolvente. La conclusión más razonable es que en tales casos el paso determinante en la sustitución implica la pérdida de una molécula de la primera esfera de solvatación del ion metálico. También parece que este paso tiene un mecanismo I_d , es decir, un proceso de intercambio caracterizado por un modo de activación disociativo. Se ha demostrado mediante experimentos de resonancia magnética nuclear a alta presión que para el caso del ion níquel(II) este es el mecanismo para el intercambio de disolvente tanto en agua como en metanol y acetonitrilo (Merbach, 1982).

Como se muestra en el esquema 3.1 para la reacción del ion níquel(II) con un ligante neutro y monodentado, al parecer, el paso determinante de la velocidad está precedido por la formación rápida (controlada por difusión) de un complejo de esfera externa:



Cuando el ligante es multidentado, se deben tomar en consideración pasos adicionales que conducen al cierre de los anillos quelatos, como se muestra en el esquema 3.2 para un ligante bidentado neutro:



Por lo general, los pasos de cierre de los anillos quelato son más rápidos que la reacción $\text{I} \rightarrow \text{II}$, es decir, $k_{34} \gg k_{23} + k_{32}$ y por lo tanto no parecen afectar la velocidad. Cuando esto no ocurre, se dice que la sustitución está "estéricamente controlada" o "controlada por la formación del quelato" y este caso es importante en los iones metálicos más lábiles. Si para el cierre de un anillo quelato, el ligante tienen que perder un protón antes de coordinarse esto puede inhibir la formación del quelato, esta posibilidad sólo es factible cuando las constantes de sustitución son comparables con las de protonación y desprotonación. (Wilkins, 1991, p 220)

Normalmente, el paso determinante de la velocidad es la formación del complejo de esfera interna, así que si se supone que el intermediario de esfera externa se encuentra en estado estacionario y se omiten las moléculas de agua, se encuentra que la ley de velocidad para el mecanismo de la ecuación 3.1 cuando el níquel se encuentra en exceso es la siguiente:

$$\frac{d[\text{NiL}^{2+}]}{dt} = \frac{K_{12}k_{23}[\text{Ni}^{2+}][\text{L}]}{1 + K_{12}[\text{Ni}^{2+}]} - k_{32}[\text{NiL}^{2+}] \quad (3.3)$$

En esta ecuación, K_{12} es la constante de equilibrio para la formación del complejo de esfera externa, dada por el cociente k_{12}/k_{21} ; y el producto $K_{12}[\text{Ni}^{2+}]$ representa el cociente de la concentración del complejo de esfera externa entre la concentración del ligante libre. En la mayoría de los casos el valor de K_{12} se encuentra en el intervalo entre 0.1 y 1 M^{-1} y dado que en los experimentos habituales la concentración de níquel difícilmente está por encima de 10^{-2} M, el producto $K_{12}[\text{Ni}^{2+}]$ es mucho más pequeño que la unidad y la ecuación 3.3 se reduce a:

$$\frac{d[\text{NiL}^{2-}]}{dt} = k_{l,f}[\text{Ni}^{2+}][\text{L}] - k_{l,d}[\text{NiL}^{2-}] \quad (3.4)$$

donde $k_{l,f} = K_{12}k_{23}$ y representa a la constante observada para el proceso de segundo orden de formación del complejo y $k_{l,d}$ es la constante de disociación (k_{32})

El criterio que define un mecanismo "normal" I_d es que la constante de velocidad k_{23} sea similar a la constante de velocidad del intercambio de disolvente, k_s . Aunque en realidad, las dos constantes no deben ser iguales, sino que deben guardar la relación $k_{23} = fk_s$, de manera que

$$k_{l,f} = fK_{12}k_s \quad (3.5)$$

En esa expresión f es un factor estadístico que representa la probabilidad de que entre un ligante en el sitio de coordinación que dejó vacante la molécula de disolvente al salir.

La segunda fuente de incertidumbre para aplicar los resultados experimentales ($k_{l,f}$) a la ecuación 3.5 es la evaluación de la constante de equilibrio para la formación del complejo de esfera externa, K_{12} . Si los complejos de esfera externa y de esfera interna se encontraran presentes en concentraciones suficientemente altas, tanto K_{12} como k_{23} se podrían medir experimentalmente mediante métodos de relajación. Sin embargo, dado que esto no ocurre, es difícil encontrar ejemplos en donde se cumpla esta condición, para el caso de Ni^{2+} sólo se han obtenido valores experimentales de K_{12} y k_{23} para los iones sulfato (Eigen, 1963) y metilfosfato (Brintzinger, 1966). Pero en el resto de los casos se puede estimar los valores de K_{12} a partir de la siguiente relación teórica:

$$K_{12} = \frac{4\pi N a_1^3}{3 \times 10^3} e^{-U(a_2)/kT} \quad (3.6)$$

$$U(a_2) = \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon a_2} - \frac{z_1 z_2 e^2 \kappa}{\epsilon(1 + \kappa a_2)} \quad (3.7)$$

En esa ecuación a_1 representa la distancia de mayor aproximación entre el ion metálico solvatado y el sitio reactivo del ligante, mientras que a_2 es la distancia correspondiente entre los dos sitios cargados para el caso de ligantes con carga; κ es la función de Debye-Hückel, dada por

$$\kappa^2 = 8 \times 10^{-3} \pi N^2 e^2 (\epsilon RT)^{-1} I^{1/2} \quad (3.8)$$

Incluso tomando en cuenta las limitaciones que implica la comparación de k_{23} y k_s , los valores presentados en la tabla 3.1 muestran que para 5 ligantes neutros, sin importar su denticidad, todos los valores de $\log k_{23}$ caen en un intervalo de 3.6 a 4.2, bastante cercano al valor de $\log k_s$ para el agua que es de 4.5.

Tabla 3.1 Constantes de velocidad para reacciones de sustitución de ligantes típicas para Ni^{2+} en disolución acuosa (Coetzee, 1976 p.340; Wilkins, 1991, p 210; Burgess, 1978, p. 353)

Ligante	$\log k_{1f}$	$\log k_{23}^{\dagger}$	$\log k_{1d}$
agua		4.5	
amoníaco	3.6	4.1	0.8
piridina	3.6	4.1	1.6
bipiridina	3.2	3.7	-4.3
fenantrolina	3.5	4.0	-5.0
terpiridina	3.1	3.6	-7.6
fluoruro (1-)	3.9	3.9	
acetato (1-)	5.5	4.2	4.8
hidrogenooxalato (1-)	3.7	3.5	3.2
malonato (2-)	5.7	3.7	
oxalato (2-)	4.9	3.7	0.6
metilfosfato (2-)	5.5	3.8	3.8
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_3^+$ (1+)	2.7	≈ 4.1	

\dagger Valores estimados para todos los ligantes mediante las ecuaciones 3.5 y 3.6 con $f = 1$, menos acetato y metilfosfato, que fueron determinados por métodos de relajación

De los valores mostrados en la tabla 3.1 cabe hacer notar que si bien las constantes de formación del complejo de esfera interna caen en un intervalo bastante angosto, las constantes de la disociación llegan a diferir en más de once órdenes de magnitud. Existen ligantes que se salen de esta tendencia general y se han propuesto varias hipótesis para explicar las desviaciones del mecanismo "normal" de intercambio disociativo (Coetzee, 1976, p 339; Burgess, 1978, p 355-359).

3.1.2 Cinética en disolventes diferentes del agua

La necesidad de extender los estudios de la cinética de formación de complejos a disolventes diferentes al agua surge de forma natural al observar el papel crucial que desempeña este disolvente-ligante en estas reacciones. Uno de los objetivos, entonces, de evaluar la cinética de estas reacciones en otros disolventes será establecer si el patrón de comportamiento en agua es un fenómeno general o un caso poco común.

El primer paso para extender los estudios cinéticos a otros disolventes es, desde luego, abordar el estudio de sistemas similares al agua en algunas características físicas y

químicas. En este contexto, el metanol aparece como el disolvente a elegir debido al notable parecido que tiene con el agua en algunos aspectos, al tiempo que difiere en otras características fundamentales como su constante dieléctrica o su presión de vapor (véase la tabla 3.2).

Tabla 3.2. Parámetros y propiedades del agua y el metanol (Bennetto, 1971)

Propiedad	Agua	Metanol
Punto de fusión (°C)	0	-97.8
Punto de ebullición normal (°C)	100	64.5
presión de vapor (torr)	23.7	120
ΔH_{van} (kcal mol ⁻¹ a 25°C)	10.5	9
ΔS_{van} (cal K ⁻¹ mol ⁻¹ a 25°C)	26.05	24.96
constante dieléctrica	78.5	32.6
momento dipolar (D)	1.85	1.68

Una de las cuestiones que se pretende abordar cuando se estudia la cinética de reacciones en disolventes no acuosos es explicar qué relación guardan las propiedades del disolvente con los parámetros cinéticos a determinar. En el caso de las reacciones de formación de complejos con iones solvatados dicha relación difícilmente puede ser sencilla ya que el disolvente juega varios papeles en la reacción, como medio, como grupo saliente y como ligante en competencia.

El caso del metanol

Los estudios realizados en metanol indican que la cinética de formación de complejos sigue un patrón bastante parecido al que se observa en disolución acuosa, es decir, los ligantes entrantes tienen poca influencia en la velocidad de la reacción y esta se parece, a grandes rasgos, a la del intercambio del disolvente. Esto se ilustra en la tabla 3.3 con algunos valores de constantes de velocidad determinados en metanol.

Tabla 3.3 Constantes de velocidad para reacciones de sustitución de ligantes típicas para Ni^{2+} en metanol (Burgess, 1978, p. 389; Luz, 1964)

Ligante	T °C	$k_{1f}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	K_{12} (calculada) / M^{-1}	k_{23}/s^{-1}
cloruro	20	7×10^4	170	4×10^2
acetato	0	2.6×10^4	170	1.5×10^2
cloroacetato	0	2.1×10^4	170	1.2×10^2
dicloroacetato	0	1.2×10^4	170	7×10^1
tricloroacetato	0	9×10^3	170	5×10^1
tritiocarbonato	25	1.83×10^5	610^\ddagger	$3 \times 10^2^\ddagger$
metanol ‡	0			8×10^1
metanol ‡	20			5×10^2
metanol ‡	25			1×10^3

‡ Valores determinados experimentalmente (Matthews, R. J., 1972)

‡ Reacción de intercambio de disolvente

Incluso, mediante experimentos a presión variable se ha determinado que el mecanismo para la formación del complejo con isoquinolina es de tipo I_d tanto en metanol como en dimetilformamida, acetonitrilo y etanol (Ishihara, 1983)

3.2 EL LIGANTE TPEN

El ligante empleado en este trabajo es el N,N,N',N'-tetrakis(2-metilpiridil)etanodiamina (en adelante mencionado como tpen). Fue sintetizado por primera vez por Anderegg y Wenk (Anderegg, 1967) y desde entonces se han realizado estudios muy variados acerca del ligante y sus complejos, sobre todo con los metales de la primera serie de transición. La estructura del ligante (ver la figura 3.1) le permite protonarse en cuatro ocasiones en disolución acuosa, estas constantes fueron determinadas por Anderegg (tabla 3.4) (Anderegg, 1977) en condiciones de fuerza iónica 0.1 y 20°C. En este trabajo se volvieron a determinar.

Tabla 3.4 Constantes de acidez del ligante tpen

par ácido base	pKa
Htpen ⁺ /tpen	7.07
H ₂ tpen ²⁺ /Htpen ⁺	4.78
H ₃ tpen ³⁺ /H ₂ tpen ²⁺	3.30
H ₄ tpen ⁴⁺ /H ₃ tpen ³⁺	2.90

Estas constantes de protonación corresponden a aminas poco básicas, lo cual concuerda con la estructura de rayos X de la especie H₄tpen(ClO₄)₄, donde se observa que solamente se protonan los nitrógenos de las piridinas (Moreno-Esparza, 1995). Con estas constantes de acidez se puede establecer un diagrama de predominio de especies en función del pH en disolución acuosa para las diferentes formas protonadas del tpen. Dicho diagrama se presenta en la figura 3.2 y muestra que ninguna de las especies existe sola en disolución en el intervalo 1 < pH < 9.

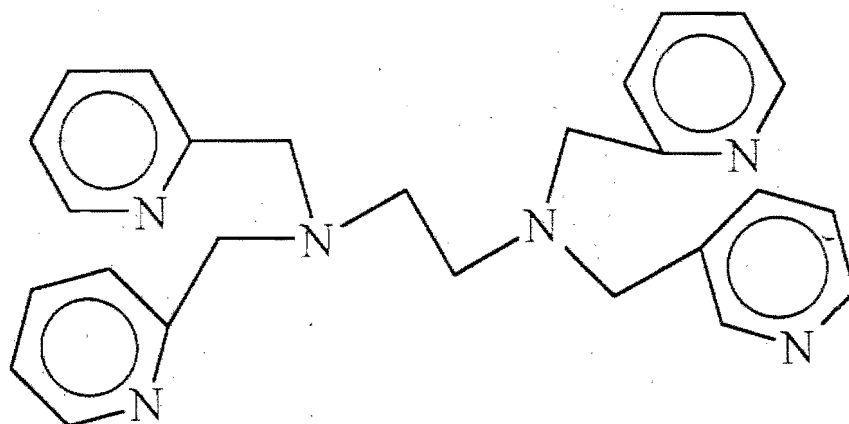


Figura 3.1 Estructura del ligante tpen

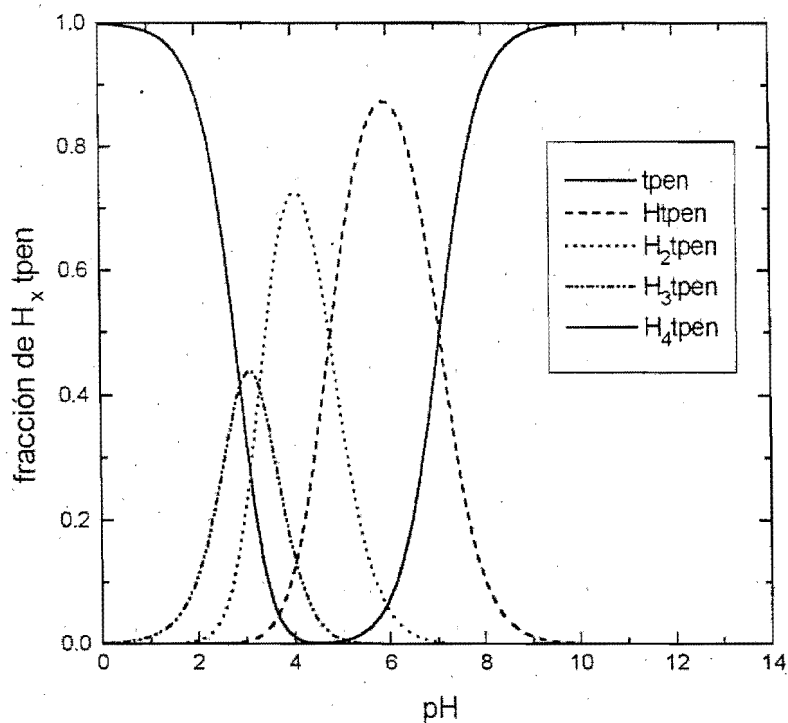


Figura 3.2 Diagrama de predominio para el sistema tpen/H⁺

El tpen ha demostrado ser un excelente agente coordinante con cationes metálicos, en particular con los iones 2⁺ de la primera serie de transición. En la tabla 3.5 se muestran las constantes de formación de los complejos Mtpen²⁺ donde M es un metal de transición.

Tabla 3.5 Constantes de estabilidad de algunos complejos metálicos de tpen (Anderegg, 1977)

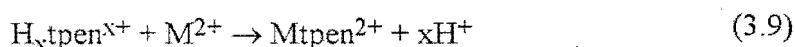
ion metálico	log K_f
Mn ²⁺	10.09
Fe ²⁺	14.36
Co ²⁺	16.20
Ni ²⁺	21.20
Cu ²⁺	20.22
Zn ²⁺	15.42

Desde la determinación de estas constantes de estabilidad hasta el momento los estudios realizados con el tpen como ligante son muchos y muy diversos; se han llevado a cabo estudios de propiedades magnéticas y espectroscópicas de algunos complejos (Toflund, 1981; Solans, 1994); determinaciones de espectros de masas (Bojensen, 1985); estudios de resonancia magnética nuclear (Mandel, 1988), etcétera.

Dentro de nuestro grupo de trabajo se ha determinado la estructura de rayos X de complejos con metales de Mn a Zn en estado de oxidación 2+, del complejo de Co(III), de un complejo binuclear de Cu(II), un binuclear de Ag(I) (Moreno-Esparza, 1995; este trabajo) y un complejo de Ru(II) (resultados sin publicar). También se han publicado estructuras de rayos X de un complejo binuclear de Cu(I) (Gagné, 1982) y uno de vanadio (IV) (Neves, 1988).

3.2.1 Cinética de formación de Ni(II) con tpen

En el primer estudio cinético realizado con el ligante tpen (Moreno-Esparza, 1985) se determinaron las constantes de formación de los complejos con metales de la primera serie de transición en estado de oxidación(II). En ese trabajo se realizó la determinación de las constantes de velocidad de formación en función del pH para los complejos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II) por un método indirecto utilizando un indicador ácido base para seguir el avance de la reacción:



a través de la liberación de iones H⁺.

Los resultados más importantes de ese trabajo se presentan en la tabla 3.5.

Tabla 3.6 Valores de las constantes de velocidad de formación de complejos de diversos metales con tpen (Moreno-Esparza, 1985, Wilkins, 1983)

ion metálico	k^\ddagger	k_H	k_{H_2}	k_s^\ddagger	k_H/k_s^\ddagger
Mn ²⁺		3.1 x 10 ⁴	2.7 x 10 ²	2.1 x 10 ⁷	0.0015
Fe ²⁺		1.9 x 10 ⁴	6.7 x 10 ²	4.4 x 10 ⁶	0.0043
Co ²⁺		1.2 x 10 ⁴	9.3 x 10 ²	3.2 x 10 ⁶	0.0038
Ni ²⁺	2 x 10 ³	5.8 x 10 ²	7.8 x 10 ¹	3.2 x 10 ⁴	0.018
Zn ²⁺		1.3 x 10 ⁵	7.0 x 10 ³	4.7 x 10 ⁸	0.0016

[†] las constantes k , k_H y k_{H_2} se refieren a las reacciones de tpen, Htpen⁺ y H₂tpen²⁺ respectivamente (véase la sección 6.1)

[‡] k_s es la constante de intercambio de agua

En la última columna de la tabla 3.5 se presenta un cociente que debe ser al menos parecido al producto fK_{12} según la ecuación 3.5, el valor de K_{12} estimado para un ligante con carga 1+ de acuerdo con la ecuación de Fuoss (3.6) es aproximadamente 0.02. De esa comparación se nota que las reacciones son más lentas que lo esperado para el modelo de Eigen y Wilkins excepto en el caso del Ni²⁺. Esto se puede explicar en términos de la influencia del ligante protonado y la velocidad de cierre de los anillos quelato en los iones metálicos más lábiles (véase la sección 3.1)

3.3 EQUILIBRIOS EN DISOLUCIONES NO ACUOSAS

3.3.1 El pH de disoluciones acuosas (Popovych, 1981)

Si se utiliza una nomenclatura rigurosa se puede distinguir entre pH y $p\alpha_{\text{H}}$. El primero es la lectura del medidor de pH y el segundo es el logaritmo negativo de la actividad del ion hidrógeno:

$$p\alpha_{\text{H}} = -\log(m_{\text{H}}\gamma_{\text{H}}) \quad (3.10)$$

donde m_{H} y γ_{H} son la molalidad y el coeficiente de actividad (molal) del ion hidrógeno. A 25°C la diferencia entre molalidad y molaridad es prácticamente despreciable en disoluciones acuosas. El coeficiente de actividad se plantea de manera que es igual a uno a dilución infinita: γ_{H} tiende a 1 cuando m_{H} tiende a 0. Así, $p\alpha_{\text{H}}$ se puede calcular a partir de la concentración del ion hidrógeno y su coeficiente de actividad.

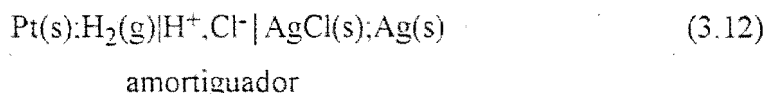
En disoluciones diluidas el coeficiente de actividad se puede estimar mediante la ecuación de Debye-Hückel. No obstante, normalmente se evita la estimación de los coeficientes de actividad del ion hidrógeno y se mide el pH en disoluciones donde se desconoce la concentración de iones hidrógeno.

Para la mayor parte de los propósitos prácticos, el pH se define y se mide en términos de la fuerza electromotriz (*fem*) de una celda completa compuesta por un electrodo de hidrógeno y un electrodo de referencia. Cuando se obtienen las lecturas E_e y E_p para el mismo par de electrodos inmersos en un amortiguador estándar de pH_e conocido y una disolución problema de pH_p , respectivamente, la relación entre pH_p y las cantidades conocidas es:

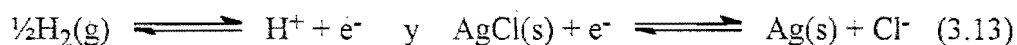
$$\text{pH}_p = \text{pH}_e + \frac{E_p - E_e}{2.3RT/F} \quad (3.11)$$

donde $(2.3RT/F)$ es el conocido factor de 0.05916 a 25°C cuando la *fem* se mide en volts. La ecuación (3.11) representa una *definición operativa de pH*.

Una de las instancias que proporciona las disoluciones amortiguadoras estándar de pH_e conocido (y sus composiciones) es el National Bureau of Standards (NBS) de Estados Unidos. Los valores de pH_e se asignan a los amortiguadores estándar sobre la base de medidas de *fem* en celdas sin transferencia (sin unión líquida entre disoluciones diferentes). Casi siempre se emplea la celda de hidrógeno(gas)-plata-cloruro de plata:



Las reacciones de media celda implicadas son:



y la *fem* de la celda está dada como

$$E = E^\circ - 0.05916 \log a_{\text{H}}a_{\text{Cl}} \quad (3.14)$$

o

$$E = E^\circ_{\text{AgCl}} + 0.5916 \text{p}a_{\text{H}} - 0.05916 \log m_{\text{Cl}} - 0.05916 \log \gamma_{\text{Cl}} \quad (3.15)$$

De la ecuación anterior se puede despejar $\text{p}a_{\text{H}}$

$$\text{p}a_{\text{H}} = \frac{E - E^\circ}{0.05916} + \log m_{\text{Cl}} + \log \gamma_{\text{Cl}} \quad (3.16)$$

Los pasos del procedimiento de la NBS para llegar a los valores numéricos de $\text{p}a_{\text{H}}$ son los siguientes:

- 1) Se obtienen valores de $\text{p}(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}}) = \frac{E - E^\circ}{0.05916} + \log m_{\text{Cl}}$ a varias concentraciones pequeñas de cloruro añadido.
- 2) Se extrapola la cantidad $\text{p}(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})$ a $m_{\text{Cl}} = 0$ y se obtienen valores de $\text{p}(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})^0$ para cada amortiguador.
- 3) Se iguala $\text{p}a_{\text{H}} = \text{p}(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})^0 + \log \gamma_{\text{Cl}}^0$.
- 4) El coeficiente de actividad del ion cloruro se calcula mediante la convención de Bates y Guggenheim mediante la siguiente ecuación, que es una adaptación de la de Debye-Hückel con el parámetro del tamaño de los iones \hat{a} puesto igual a 4.5 Å.

$$\log \gamma_{\text{Cl}}^0 = \frac{-AI^{1/2}}{1 + 1.5I^{1/2}} \quad (3.17)$$

- 5) El último paso simplemente identifica el pH_s evaluado por el procedimiento anterior con el $\text{p}a_{\text{H}}$:

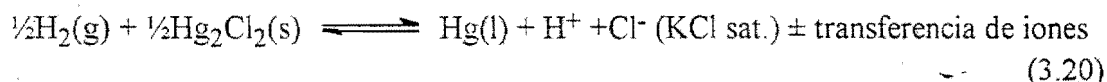
$$\text{p}a_{\text{H}} = \text{pH}_s \quad (3.18)$$

Para la mayoría de los propósitos la celda de hidrógeno-plata-cloruro de plata no resulta práctica, de manera que muchas veces el pH se determina con la *fem* de una celda con unión líquida. La celda común de pH se puede representar con el par de electrodos de hidrógeno y calomel, pero hay que recordar que el electrodo de hidrógeno gaseoso es por

lo general sólo simbólico, en la práctica, se reemplaza con un electrodo de vidrio que funciona como si fuera un electrodo de hidrógeno:



La reacción global para dicha celda se puede escribir como:



La ecuación de Nernst correspondiente es:

$$E = E^\circ + 0.05916 \text{ p}a_{\text{H}} - 0.05916 \log a_{\text{Cl ref}} + E_j \quad (3.21)$$

Haciendo $E^{\circ'} = E^\circ - 0.05916 \log a_{\text{Cl ref}} + E_j$, es decir, juntando dentro de $E^{\circ'}$ a todos los términos que se espera que permanezcan constantes par aun par de electrodos dado, se puede despejar $\text{p}a_{\text{H}}$:

$$\text{p}a_{\text{H}} = \frac{E - (E^{\circ'} + E_j)}{0.05916} \quad (3.22)$$

E_j es el potencial de unión líquida que surge de la frontera entre el puente salino de KCl y la solución cuyo pH se va a medir.

A partir de la ecuación (3.22) se puede derivar la definición operativa de pH (ecuación 3.11) de la siguiente manera: (1) La cantidad $(E^{\circ'} + E_j)$ se evalúa mediante la ecuación 3.22 a partir de la *fem* medida, E , para un amortiguador estándar de pH_s conocido, que se supone es igual a $\text{p}a_{\text{H}}$ (2) si suponemos que la cantidad $(E^{\circ'} + E_j)$ permanece constante cuando el estándar se reemplaza con una disolución problema, se obtendrá la definición operativa de pH (ecuación 3.11).

3.3.2 El pH de disoluciones no acuosas

Hay dos parámetros de la ecuación de Nernst, a partir de la cual se deriva $\text{p}a_{\text{H}}$ (ec 3.15) que cambian al cambiar la composición del disolvente. Primero, el coeficiente de actividad cambiará dado que la constante dieléctrica del disolvente alterará los parámetros A y B de la ecuación de Debye-Hückel. Segundo, cambia el valor de E° con la composición del disolvente.

Sin embargo, si se toman en cuenta esos dos cambios se puede escribir la misma ecuación formal para el $\text{p}a_{\text{H}}$ de una disolución no acuosa tal como se hace para un sistema

acuoso, excepto que el $p\alpha_{\text{H}}^*$ no acuoso se distingue con un asterisco y los potenciales y coeficientes de actividad no acuosos con un subíndice s a la izquierda del símbolo

$$p\alpha_{\text{H}}^* = \frac{E - E^\circ}{0.05916} + \log m_{\text{Cl}} + \log_s \gamma_{\text{Cl}} \quad (3.23)$$

donde

$$\alpha_{\text{H}}^* = m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}}$$

Como siempre, los nuevos coeficientes de actividad tienden a la unidad a dilución infinita, pero ahora es a dilución infinita en el disolvente no acuoso en cuestión. De esa manera se pueden asignar números de $p\text{H}_s^*$ a amortiguadores estándar en cualquier disolvente anfiprótico y se puede establecer en él una escala de $p\text{H}^*$.

Para una medida correcta en disolventes no acuosos se necesita que las disoluciones de calibración estén hechas con el mismo disolvente que la disolución problema. De otra manera, puede haber grandes errores debidos a la incertidumbre del efecto del medio sobre los coeficientes de actividad y los potenciales estándar y el potencial de unión líquida. Los patrones de pH no acuosos se establecen por el mismo procedimiento que se utiliza para disoluciones acuosas (Galster, 1991)

La comisión de química electroanalítica de la IUPAC ha publicado los patrones primarios para la medición de pH en diferentes disolventes con constantes dieléctricas moderadas a altas (Rondini, 1987) basadas en el protocolo del NBS y en los trabajos pioneros de deLigny (deLigny, 1958 y 1960) para el caso del metanol.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS

4.1.1 Síntesis del ligante

El ligante tpen se sintetizó empleando la técnica de Anderegg (Anderegg, 1967) con modificaciones (Ferrer-Sueta, 1990). El esquema de síntesis se presenta en la figura 4.1.

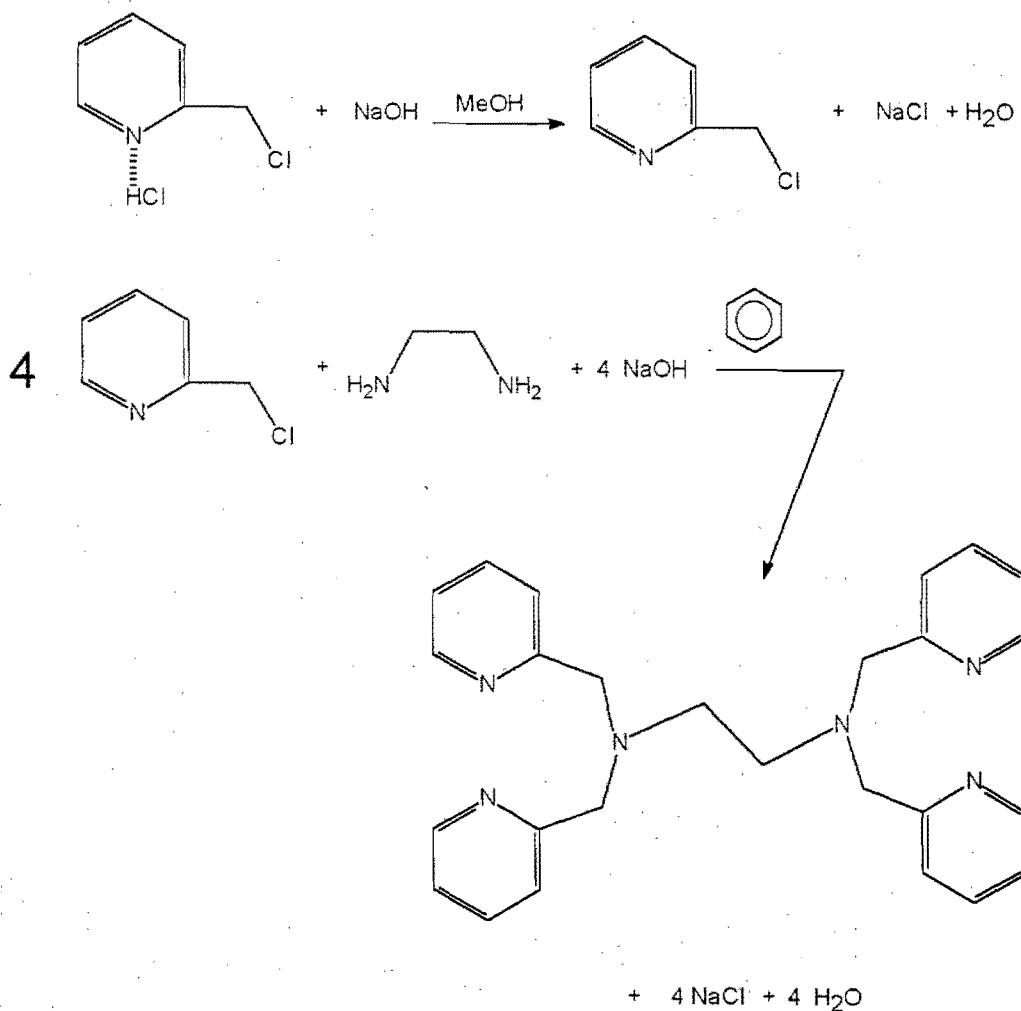


Figura 4.1 Síntesis del ligante tpen

De manera detallada la síntesis fue la siguiente:

Neutralización del clorhidrato de cloruro de 2-metilpiridina

En un matraz bola de 125 mL se disuelven 9.62 g (58.6 mmol) de la materia prima (clorhidrato de cloruro de 2-metilpiridina, Aldrich) en la mínima cantidad de metanol, y se neutraliza con una disolución metanólica de hidróxido de sodio aproximadamente 2 M. La adición se hace con una bureta y sobre baño de hielo hasta que se presenta un color rojo-naranja que permanece. Durante la neutralización se presenta un precipitado blanco de cloruro de sodio.

Aislamiento del cloruro de metilpiridina

La disolución rojo-naranja proveniente de la neutralización se enfría en baño de hielo y se filtra para eliminar la mayor cantidad posible de cloruro de sodio. A continuación se evapora en baño de agua y con presión reducida hasta que no se aprecia condensación en el refrigerante del rotavapor.

Formación del tpen

El residuo rojo viscoso que ya no se evapora en baño de agua y a presión reducida se disuelve en benceno y se filtra. La disolución se pone a agitar en baño de hielo y se agregan poco a poco 0.90 mL de etilendiamina y después de unos minutos 2.065 g de hidróxido de sodio sólido. Esta mezcla se deja agitando tapada a temperatura ambiente entre una y dos semanas hasta que se observa la desaparición del hidróxido de sodio y la formación de un precipitado fino blanco amarillento.

Aislamiento del tpen como tetraperclorato

Cuando la disolución de las lentejas es total, la mezcla de reacción se filtra y el benceno se evapora a sequedad en baño de agua y a presión reducida. La mezcla aceitosa resultante se disuelve en la mínima cantidad de ácido perclórico (aproximadamente 2 M) y a esta disolución se le añade una disolución saturada de perclorato de sodio hasta alcanzar un

volumen 1.5 veces mayor que el original. De inmediato se observa la precipitación de cristales de color entre amarillo paja y café claro.

Purificación del $H_4tpen(ClO_4)_4$

El producto crudo se disuelve en la mínima cantidad de agua hirviendo y se añade un exceso de $Zn(NO_3)_2$, la disolución se neutraliza hasta $pH > 3$ con bicarbonato de sodio sólido y se filtra en caliente. A la disolución filtrada se agrega un volumen igual de disolución de perclorato de sodio saturada y neutra y de inmediato se observa la precipitación del complejo $Zntpen(ClO_4)_2$ que debe ser blanco y cristalino. Este precipitado se filtra, se disuelve nuevamente en agua caliente y se le añade ácido perclórico concentrado hasta que el pH de la disolución es menor que 1. Se enfría y cristaliza el $H_4tpen(ClO_4)_4$ en forma de microcristales blancos.

Aislamiento de tpen (base libre)

Se disuelve $H_4tpen(ClO_4)_4$ en la mínima cantidad de agua con calentamiento para acelerar el proceso, la disolución se deja enfriar y se le agrega hidróxido de sodio 0.1 M hasta que el pH pasa de 9. Se enfría en baño de hielo con agitación hasta que precipita el tpen (base libre) como un polvo blanco que se filtra y se seca.

Tanto el $H_4tpen(ClO_4)_4$ como el tpen (base libre) se caracterizan mediante sus espectros de infrarrojo y el espectro ultravioleta-visible del complejo de hierro(II) ($\epsilon = 10600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 416 nm, Moreno-Esparza, 1985).

4.1.3 Síntesis del complejo Nitpen(ClO_4)₄

El Nitpen(ClO_4)₂ utilizado para el estudio de rayos X se sintetizó en disolución acuosa. Se disolvieron cantidades equivalentes de $H_4tpen(ClO_4)_4$ y $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ en la mínima cantidad de agua y se neutralizan dos protones del $H_4tpen(ClO_4)_4$ con hidrogenocarbonato de sodio. La disolución se deja reposar algunos días y se nota la formación de cristales de color morado claro y de forma alargada. Los cristales son estables al aire.

4.1.4 Otros compuestos sintetizados o purificados

NiCl₂ anhidro. Se preparó a partir de NiCl₂·6H₂O (Sigma) y utilizando cloruro de tionilo como agente secante según una técnica descrita en la literatura (Pray, 1957)

HCl anhidro en metanol. Se preparó a partir de NaCl y ácido sulfúrico. El HCl gaseoso se burbujeó sobre metanol anhidro y se obtuvo una disolución aproximadamente 3.6 M.

Metanol anhidro. El metanol (Merck) se deshidrató con sodio metálico según una técnica descrita en la literatura (Perrin, 1988)

Ácido oxálico anhidro. El ácido oxálico (Merck) se recristalizó primero de agua y luego se deshidrató por sublimación a presión reducida.

Hidrogenooxalato de amonio anhidro. Se sintetizó a partir de ácido oxálico y carbonato de amonio según una técnica descrita en la literatura (Dehn, 1907)

4.1.4 Otros reactivos empleados

NiSO₄·6H₂O (Aldrich R.A.)

NaCl (J. T. Baker R.A.)

HCl (J. T. Baker)

NaOH (Malinkrodt, R.A.)

TRIS (Sigma R.A.)

MES (Sigma R.A.)

Acetato de sodio (Omnichem R.A.)

Ácido acético (J. T. Baker)

Ácido monocloroacético (J. T. Baker)

Ácido salicílico (Sigma R.A.)

Salicilato de sodio (Sigma R.A.)

FeSO₄·7H₂O (Sigma R. A.)

Ácido ascórbico (Merck R. A.)

Perclorato de litio anhidro (Aldrich R. A.)

4.2 CONDICIONES GENERALES PARA LOS ESTUDIOS CINÉTICOS

4.2.1 Condiciones en disolución acuosa

Para los estudios cinéticos en disolución acuosa se emplearon los amortiguadores que se muestran en la tabla 4.1 en los intervalos de pH que se indican.

Tabla 4.1 Amortiguadores empleados en disolución acuosa.

amortiguador	intervalo de pH
HCl/H ₂ O	2.16 a 2.59
ácido cloroacético/cloroacetato de sodio	2.96 a 3.6
ácido acético/acetato de sodio	3.89 a 5.03
HMES/MES ⁻	5.44 a 6.64
HTRIS ⁺ /TRIS	7.08 a 8.08

En disolución acuosa las corridas cinéticas siempre se hicieron en condiciones de pseudo primer orden con el Ni²⁺ como reactivo en exceso. Las concentraciones utilizadas fueron tales que la absorbancia no era mayor que 0.8 y la reacción no resultara excesivamente lenta o rápida. En la tabla 4.2 se presentan en detalle las concentraciones utilizadas para los experimentos de cinética en agua.

En los experimentos realizados a pH mayores debido a que la reacción es muy rápida fue necesario utilizar el níquel con una concentración apenas de 2.8 veces mayor que la de tpeñ, es decir bastante por debajo de lo que habitualmente se consideran condiciones de pseudo primer orden, no obstante, esto no afecta el tratamiento de los datos si la regresión no lineal correspondiente se hace sólo entre el inicio de la reacción y el 60% de conversión (Corbett, 1972; Rawlings, 1977).

La fuerza iónica se fijó con cloruro de sodio 0.3 M y los experimentos se llevaron a cabo a 25 ± 0.1 °C.

Tabla 4.2 Concentraciones de Ni^{2+} y tpen empleadas para cinética en agua

pH	intervalo de $[\text{Ni}^{2+}]$ (M)	[tpen] (M)	amortiguador	longitud de paso óptico
2.17	0.0025 a 0.015	1.4×10^{-4}	HCl/H ₂ O	0.2 cm
2.60	0.0025 a 0.015	1.4×10^{-4}	HCl/H ₂ O	0.2 cm
2.96	5×10^{-4} a 0.0025	3.5×10^{-5}	$\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	1.0 cm
3.25	5×10^{-4} a 0.0025	3.5×10^{-5}	$\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	1.0 cm
3.40	5×10^{-4} a 0.0025	3.5×10^{-5}	$\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	1.0 cm
3.60	5×10^{-4} a 0.0025	3.5×10^{-5}	$\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	1.0 cm
4.02	5×10^{-4} a 0.0025	3.5×10^{-5}	$\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	1.0 cm
3.89	5×10^{-4} a 0.0025	3.5×10^{-5}	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	1.0 cm
4.33	0.0025 a 0.005	3.5×10^{-5}	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	1.0 cm
4.66	0.001 a 0.005	3.5×10^{-5}	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	1.0 cm
5.03	5×10^{-4} a 0.0015	3.5×10^{-5}	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	1.0 cm
5.44	5×10^{-4} a 0.0013	3.5×10^{-5}	HMES/MES ⁻	1.0 cm
5.87	5×10^{-4} a 0.0013	3.5×10^{-5}	HMES/MES ⁻	1.0 cm
6.24	3×10^{-4} a 5×10^{-4}	3.5×10^{-5}	HMES/MES ⁻	1.0 cm
6.64	3×10^{-4} a 5×10^{-4}	3.5×10^{-5}	HMES/MES ⁻	1.0 cm
7.08	5×10^{-5} a 5×10^{-4}	1.75×10^{-5}	HTRIS ⁺ /TRIS	1.0 cm
7.43	5×10^{-5} a 2.5×10^{-4}	1.75×10^{-5}	HTRIS ⁺ /TRIS	1.0 cm
8.08	5×10^{-5} a 2.5×10^{-4}	1.75×10^{-5}	HTRIS ⁺ /TRIS	1.0 cm

4.2.2 Condiciones en disolución de metanol

Para estudiar la cinética de la reacción en metanol se intentaron varios conjuntos de condiciones. Debido a que algunas de las sustancias presentes en la disolución (amortiguador, aniones) interferían con la reacción en estudio, ningún conjunto de condiciones resultó completamente satisfactorio. En la tabla 4.3 se presentan las diferentes condiciones intentadas.

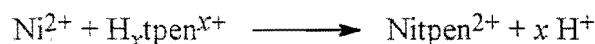
Tabla 4.3 Condiciones empleadas para cinética en metanol

[Ni ²⁺] (M)	[tpen] (M)	amortiguador
5 x 10 ⁻⁴ a 2 x 10 ⁻³	3.5 x 10 ⁻⁵	CH ₃ COO ⁻ /CH ₃ COOH 4 x 10 ⁻³ M
2 x 10 ⁻⁴ a 1 x 10 ⁻³	3.5 x 10 ⁻⁵	CH ₃ COO ⁻ /CH ₃ COOH 8 x 10 ⁻⁴ M
2 x 10 ⁻⁴ a 1 x 10 ⁻³	3.5 x 10 ⁻⁵	CH ₃ COO ⁻ /CH ₃ COOH 1.6 x 10 ⁻⁴ M
2 x 10 ⁻⁴ a 1 x 10 ⁻³	3.5 x 10 ⁻⁵	HTRIS ⁺ /TRIS 1.6 x 10 ⁻⁴ M
8 x 10 ⁻⁶	9.6 x 10 ⁻⁵ a 1.6 x 10 ⁻⁴	sin amortiguador (ver texto)
2 x 10 ⁻⁴ a 2 x 10 ⁻³	3.5 x 10 ⁻⁵	CH ₃ COO ⁻ /CH ₃ COOH 2 x 10 ⁻³ M

Casi todas las condiciones descritas en la tabla 4.3 resultan similares a las empleadas en disolución acuosa, dado que contienen un amortiguador ácido base. Cuando se verificó que había reacciones químicas adicionales que interferían con la reacción principal, se realizó un experimento sin amortiguador. Se utilizó el ligante tpen en exceso respecto al níquel, y en mezclas de Htpen⁺ y tpen base libre con la intención de que esta mezcla amortiguara el pH. Sin embargo, no se logró un conjunto de condiciones satisfactorio y sólo se discutirán los resultados obtenidos con las condiciones mencionadas en el último renglón de la tabla 4.3 (véase el capítulo 6).

4.2.3 Detección de la reacción

En un trabajo anterior (Moreno, 1985) se realizó el estudio cinético de la reacción de formación del complejo de Nitpen²⁺ aprovechando las propiedades ácido base del ligante. La detección de la reacción en ese trabajo era indirecta, ya que se utilizaba un indicador ácido base para determinar la velocidad de liberación de protones, según la reacción:



Este método de determinación tiene como desventajas que no se puede estudiar la reacción del ion Ni²⁺ con el ligante libre y que no se puede emplear una disolución amortiguadora de pH, por lo cual el control de esta variable se vuelve mucho más complicado.

Un estudio espectroscópico exhaustivo de las especies involucradas en la reacción mostró que los espectros de las especies H_xtpen^{x+} y Nitpen²⁺ son diferentes en la región del ultravioleta entre 210 y 280 nm, con un punto isobéptico cerca de 246 nm (véase la figura 4.3); además, dado que el espectro de tpen no varía demasiado en función del pH, (figura 4.4) esta diferencia en el espectro se puede utilizar sistemáticamente para seguir la formación del complejo.

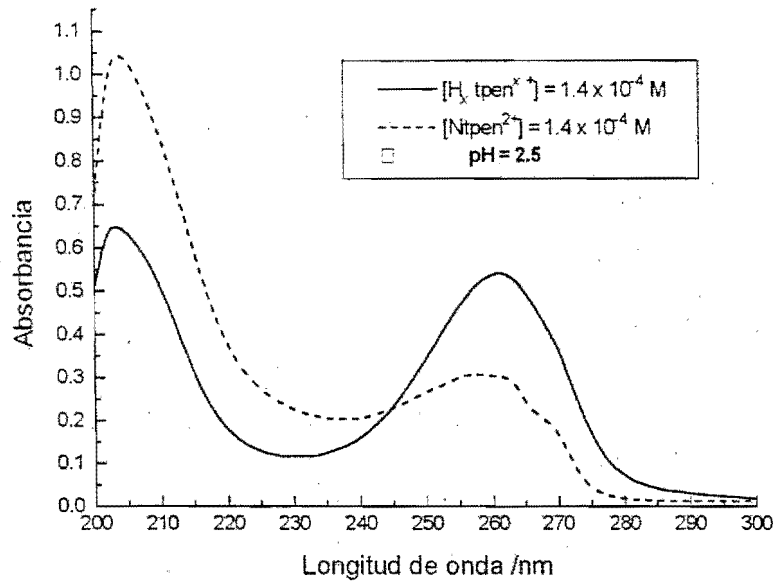


Figura 4.3 Espectros electrónicos de absorción en la región de ultravioleta de $H_x tpen^{x+}$ y $Nitpen^{2+}$

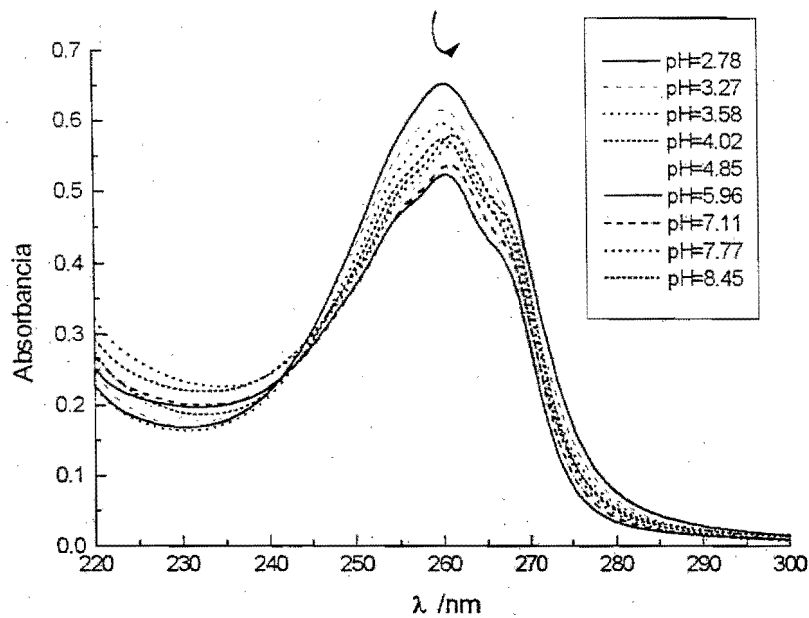


Figura 4.4 Espectros electrónicos de absorción en la región de ultravioleta de $H_x tpen^{x+}$ a diferentes valores de pH

4.3 CONDICIONES GENERALES PARA LOS ESTUDIOS DE EQUILIBRIO

4.3.1 Condiciones en disolución acuosa

En disolución acuosa se determinaron las constantes de acidez del ligante tpen mediante titulaciones potenciométricas. Para ello se preparó una disolución del ligante en su forma más ácida ($H_4tpen(ClO_4)_4$) a la cual se añadió un exceso de HCl y NaCl para mantener la fuerza iónica constante. Esta disolución se tituló con un estándar de hidróxido de sodio a 25 °C empleando un electrodo combinado de vidrio.

4.3.2 Condiciones en disolución de metanol

En disolución de metanol se determinaron las constantes de acidez del ligante tpen y del acetato, así como la constante de estabilidad de los complejos de Ni^{2+} con acetato. Todas estas determinaciones se hicieron mediante titulaciones potenciométricas. En todos los casos se empleó como titulante una disolución de HCl en metanol anhidro de concentración 7.47×10^{-2} (normalizada contra una disolución de TRIS 5.00×10^{-2} M). Como electrolito de fondo para mantener la fuerza iónica se utilizó perclorato de litio 0.3 M. Las mediciones se realizaron con un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia de Ag/AgCl/LiCl(saturado en etanol) para disolventes no acuosos. En la tabla 4.4 se detallan las disoluciones tituladas.

Tabla 4.4 Disoluciones utilizadas para la determinación de constantes de equilibrio

Constantes a determinar	Concentraciones
Acidez de tpen:	[tpen] (base libre) 0.01 M [LiClO ₄] = 0.3 M
Acidez de acetato	[CH ₃ COO ⁻] = 2.17 x 10 ⁻² M [LiClO ₄] = 0.3 M
Estabilidad del complejo Ni(CH ₃ COO) ⁺	[Ni ²⁺] = 0.0125 M [CH ₃ COO ⁻] = 2.13 x 10 ⁻² M [LiClO ₄] = 0.3 M

4.4 EQUIPO

Para los experimentos de cinética se utilizó un espectrofotómetro HP 8452 de arreglo de diodos, acoplado con un dispositivo de stopped flow Hi Tech Scientific de acción manual.

En las titulaciones ácido base se utilizó un titulador automático 716 DMS Titrino de Metrohm con electrodos de vidrio, de referencia Ag/AgCl para disoluciones no acuosas y combinado.

Para la medición de pH se utilizó un potenciómetro Accumet 950 de Fisher Scientific con electrodo combinado.

Para el control de temperatura se utilizaron baños de agua con circulador marca Fisher Scientific, modelo 900 (experimentos de cinética) y Forma Scientific, Inc. Mod 2095 (titulaciones ácido base) con estos baños se mantiene la temperatura constante con una variación de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

En la caracterización del ligante por infrarrojo se empleó un espectrómetro FTIR Nicolet

4.5 MEDICIÓN DE PH EN METANOL

Para las mediciones de acidez en metanol se empleó la escala operacional de pH^* establecida por deLigny y sus colaboradores para mezclas metanol-agua (deLigny, 1960) y posteriormente complementada por Bates y su equipo (Bates, 1963) en la cual la actividad del ion hidrógeno está referida a un estado estándar en un disolvente de la misma composición. DeLigny definió la función pa_{H}^* como el equivalente de pa_{H} en medios no acuosos:

$$\text{pa}_{\text{H}}^* = -\log a_{\text{H}}^* = -\log m_{\text{H}}\gamma_{\text{H}}^*$$

donde a_{H}^* , m_{H} y γ_{H}^* representan la actividad molal, la molalidad y el coeficiente de actividad respectivamente, para el ion hidrógeno solvatado en el disolvente especificado, las cantidades con asterisco están referidas a un estado estándar no acuoso. Dado que la cantidad pa_{H} no se puede medir con exactitud para la mayoría de las disoluciones, deLigny y su equipo determinaron de manera rigurosa los valores de pa_{H} de soluciones amortiguadoras estándar en forma análoga al método aplicado por el National Bureau of Standards para disoluciones acuosas. Experimentalmente, el valor de pH^* de una disolución problema (pH_{x}^*) se determina en la forma habitual, por comparación el potencial medido (E_{x}^*) con el que se obtiene de una disolución amortiguadora estándar (E_{s}^*), de pH_{s}^* conocido en una composición de disolvente idéntica, es decir, a 25 °C,

$$\text{pH}_{\text{x}}^* = \text{pH}_{\text{s}}^* + \frac{E_{\text{x}}^* - E_{\text{s}}^*}{0.05916}$$

Se ha demostrado (Bates, 1963) que el potencial a través de una unión líquida entre disoluciones de alcoholes y un electrodo de referencia, a pesar de ser grandes, son tan reproducibles como el que se mide en la unión líquida entre una disolución acuosa y un electrodo de referencia acuoso. De esta forma, los valores de pH_{x}^* obtenidos con el sistema utilizado (electrodo de referencia Ag, AgCl, LiCl (saturado en etanol) y electrodo de vidrio) se aproximan en condiciones óptimas de medida a los valores de pa_{H}^* tanto como el valor acuoso de pH se aproxima a pa_{H} .

Para calibrar el potenciómetro en metanol se utilizaron amortiguadores de oxalato (ácido oxálico 0.01 *m* + hidrogenooxalato de amonio 0.01 *m*) de $\text{pH}_{\text{s}}^* = 5.73$ y de salicilato (ácido salicílico 0.01 *m* + salicilato de sodio 0.01 *m*) de $\text{pH}_{\text{s}}^* = 7.48$ (Rosoti, 1987; deLigny, 1958).

5. RESULTADOS

5.1 CINÉTICA DE LAS REACCIONES

5.1.1 Experimentos en disolución acuosa

En cada uno de los valores de pH estudiados se seleccionaron longitudes de onda adecuadas para la observación de la reacción a partir del espectro, tal como se indica en la figura 5.1.

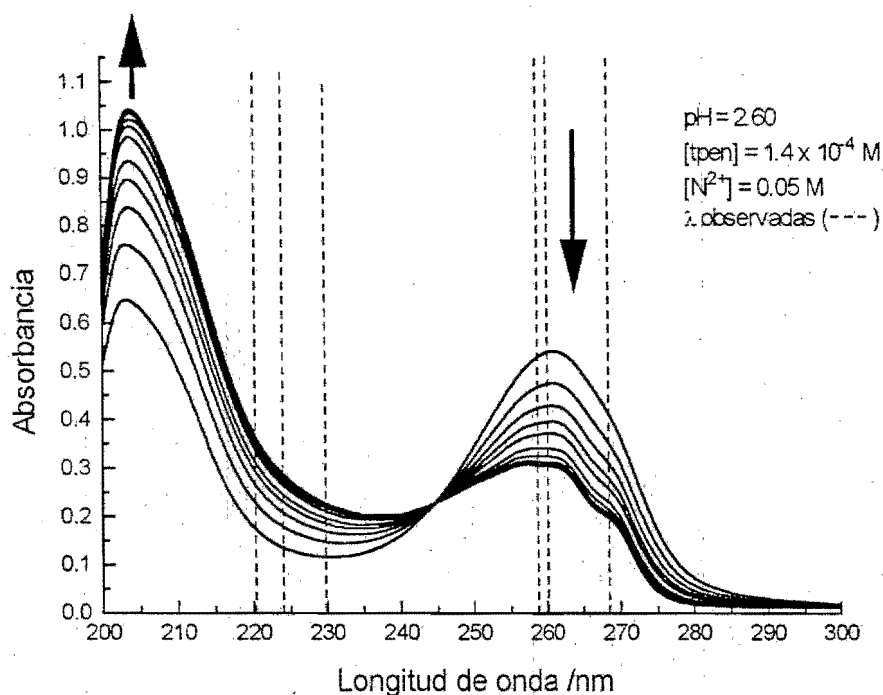


Figura 5.1 Cambio en el espectro durante una corrida cinética típica.

Una vez seleccionadas las longitudes de onda para la observación se obtuvieron gráficas de absorbancia en función del tiempo a intervalos regulares definidos por el tiempo de vida media de cada reacción. En todos los casos se intentó recolectar al menos 100 puntos durante más de cuatro veces el tiempo de vida media de la reacción. Se

registró la absorbancia a seis longitudes de onda diferentes y las reacciones se repitieron entre cinco y diez veces para cada concentración de níquel. Los resultados de estas seis repeticiones se promediaron. Un trazo típico de estos experimentos se encuentra en la figura 5.3.

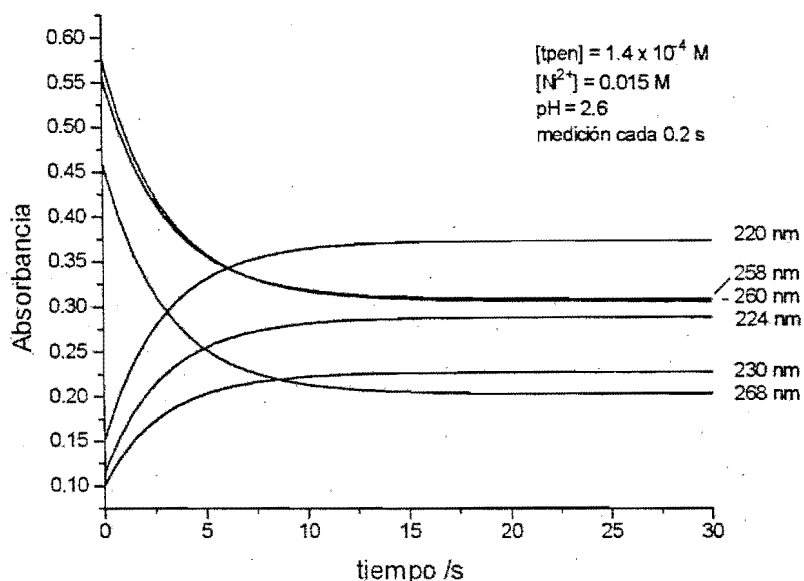


Figura 5.2 Trazo típico de absorbancia en función de tiempo a seis longitudes de onda diferentes. Promedio de cinco determinaciones.

A las gráficas así obtenidas se les ajustó en forma no lineal y mediante mínimos cuadrados la función

$$Abs = (Abs_0 - Abs_\infty)e^{-kt} + Abs_\infty \tag{5.1}$$

que es la función típica que relaciona el cambio de absorbancia respecto al tiempo para una reacción de primer orden (Espenson, 1981) y se obtuvieron los parámetros Abs_0 , Abs_∞ y k mediante el programa Microcalc Origin, versión 3.5. En la figura 5.3 se muestra una curva de absorbancia contra tiempo y la curva ajustada.

Las constantes de pseudo primer orden (k_{obs}) que se obtienen para cada longitud de onda a cada concentración de $[Ni^{2+}]$ se promedian y se grafican en función de la concentración de níquel. A los puntos obtenidos se les ajusta una recta cuya pendiente es la constante de velocidad de segundo orden. Esta gráfica se presenta en la figura 5.4, donde también puede observarse que los valores de k_{obs} no promediados caen dentro de

un intervalo de confianza de 99% y eso permite afirmar que se observa un solo proceso químico.

Este tratamiento de datos se aplicó a cada uno de los conjuntos de disoluciones estudiados, de manera que se encontró una constante de velocidad de segundo orden para cada valor de pH. En las figuras 5.5 a 5.9 se presentan las gráficas de k_{obs} en función de pH de todos los experimentos en disolución acuosa, agrupadas según el amortiguador utilizado. Además en la tabla 5.1 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para cinéticas en disolución acuosa.

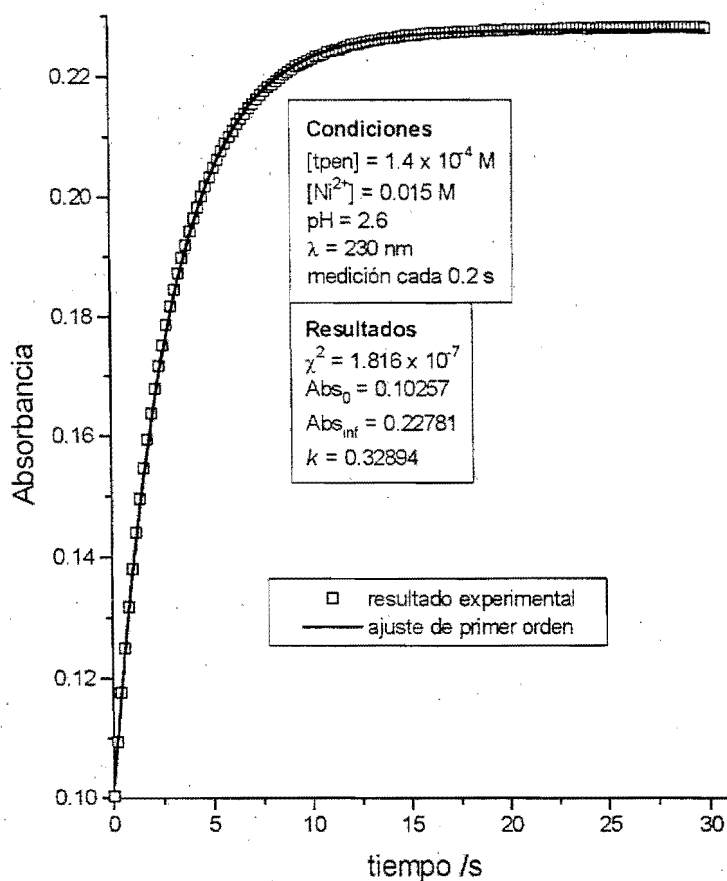


Figura 5.3 Ajuste no lineal a una gráfica de absorbancia en función de tiempo. Modelo de primer orden

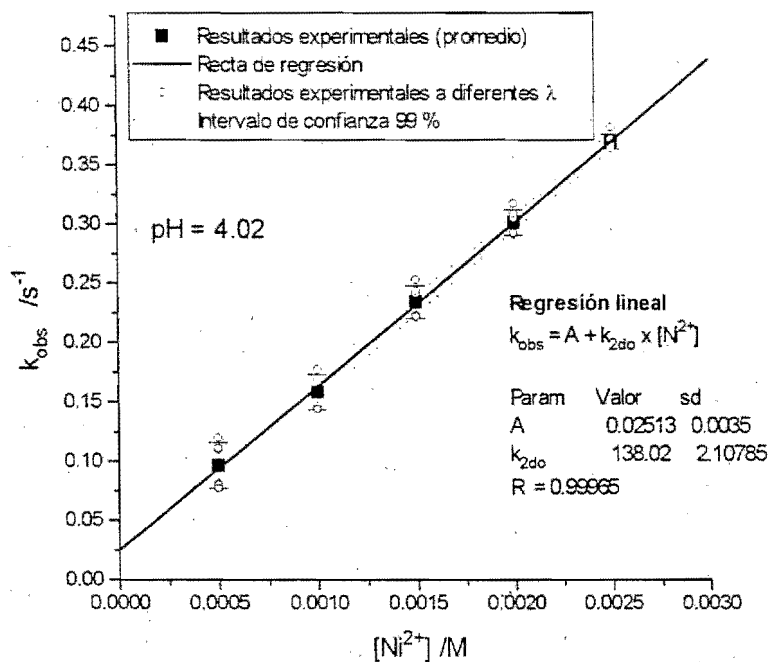


Figura 5.4 Gráfica de la constante de pseudo primer orden observada en función de la concentración de reactivo en exceso.

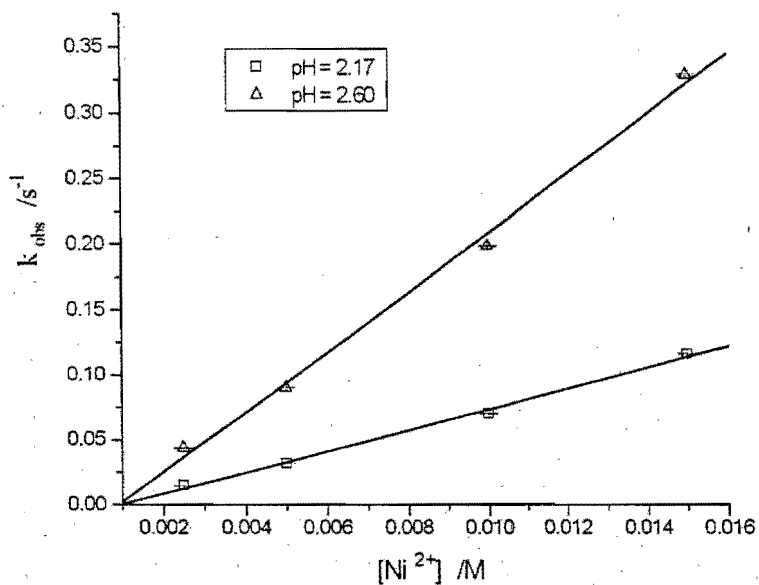


Figura 5.5. Resultados obtenidos con amortiguador de HCl/agua

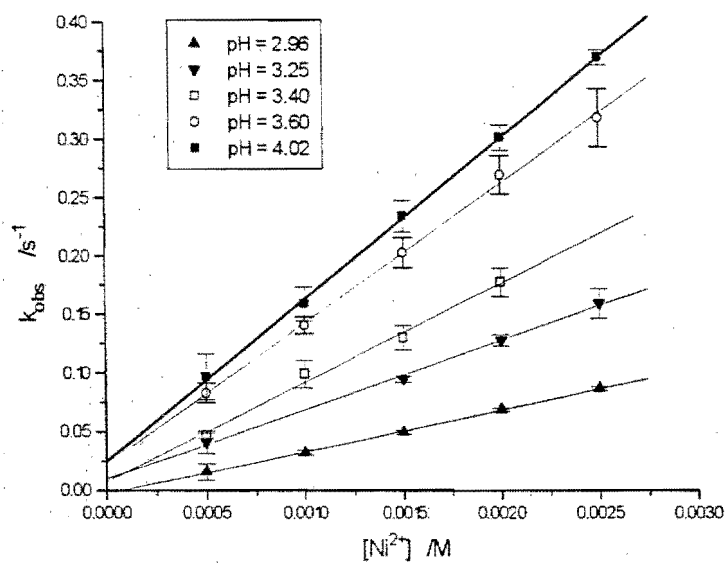


Figura 5.6 Resultados obtenidos con amortiguador de ácido cloroacético y cloroacetato de sodio

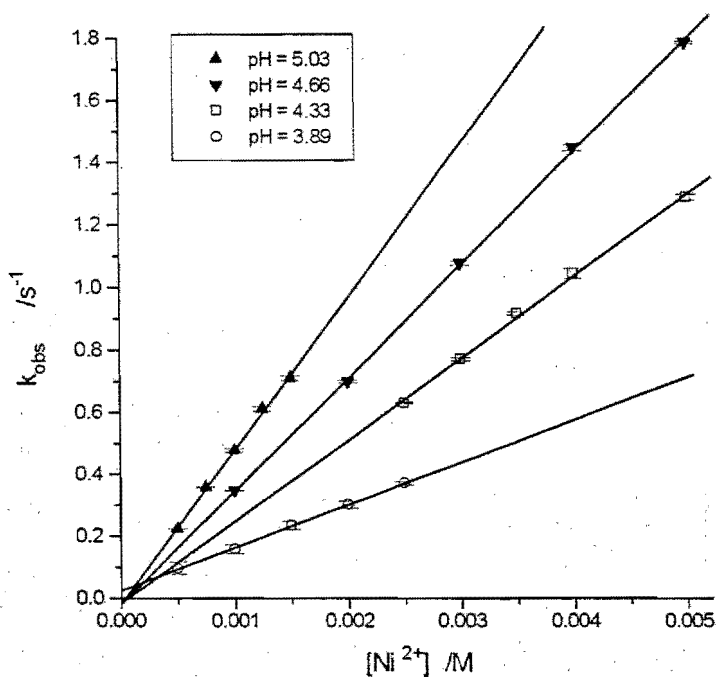


Figura 5.7 Resultados obtenidos con amortiguador de ácido acético y acetato de sodio

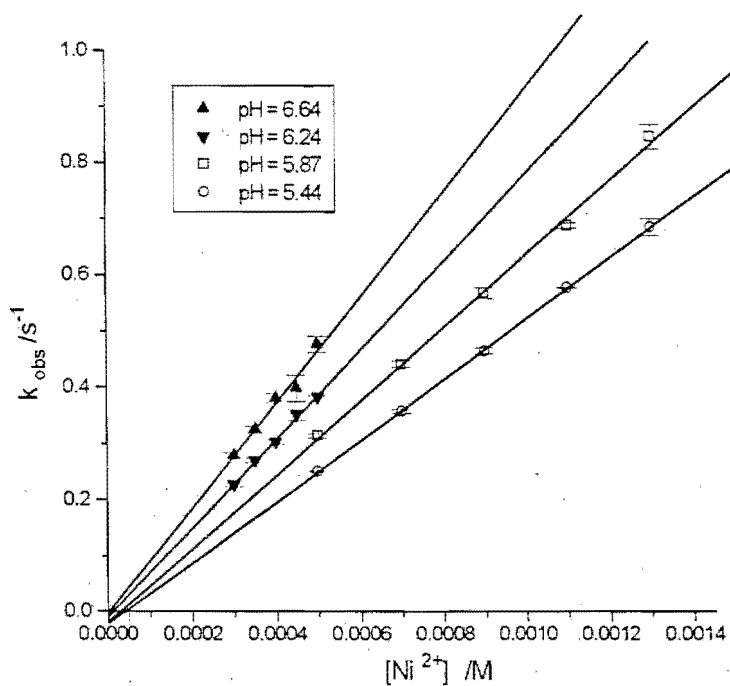


Figura 5.8 Resultados obtenidos con amortiguador de HMES/MES⁻

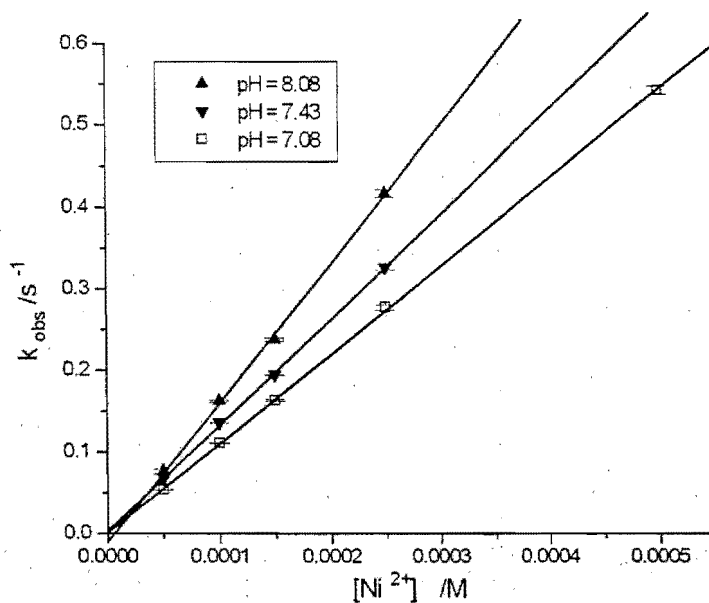


Figura 5.9 Resultados obtenidos con amortiguador de HTRIS⁺ y TRIS

Tabla 5.1 Resumen de resultados de los experimentos de cinética en agua. La columna A presenta la ordenada al origen de las rectas de regresión.

pH	k_{2do} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	σ_k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	A (s ⁻¹)	σ_A (s ⁻¹)
2.17	9.20	0.14	0.00764	0.003
2.60	22.8	0.30	0.02014	0.00951
2.96	35.5	0.62	-0.00290	0.00103
3.25	59.0	2.14	0.00951	0.00383
3.40	84.6	5.61	0.00724	0.00768
3.60	120.2	3.12	0.02219	0.00517
4.02	138.0	2.10	0.02513	0.00350
3.89	141.8	2.55	0.01167	0.00350
4.33	365.0	1.35	-0.01687	0.01167
5.03	492.0	5.00	-0.01558	0.01396
5.44	543.3	4.60	-0.02177	0.00301
5.87	655.6	9.20	-0.01879	0.01761
6.24	790.0	16.74	-0.00884	0.01206
6.64	936.0	43.60	-0.00219	0.03630
7.08	1083.6	3.90	0.00143	0.00218
7.43	1289.0	10.50	0.00361	0.00329
8.08	1698.0	13.96	-0.01008	0.00606

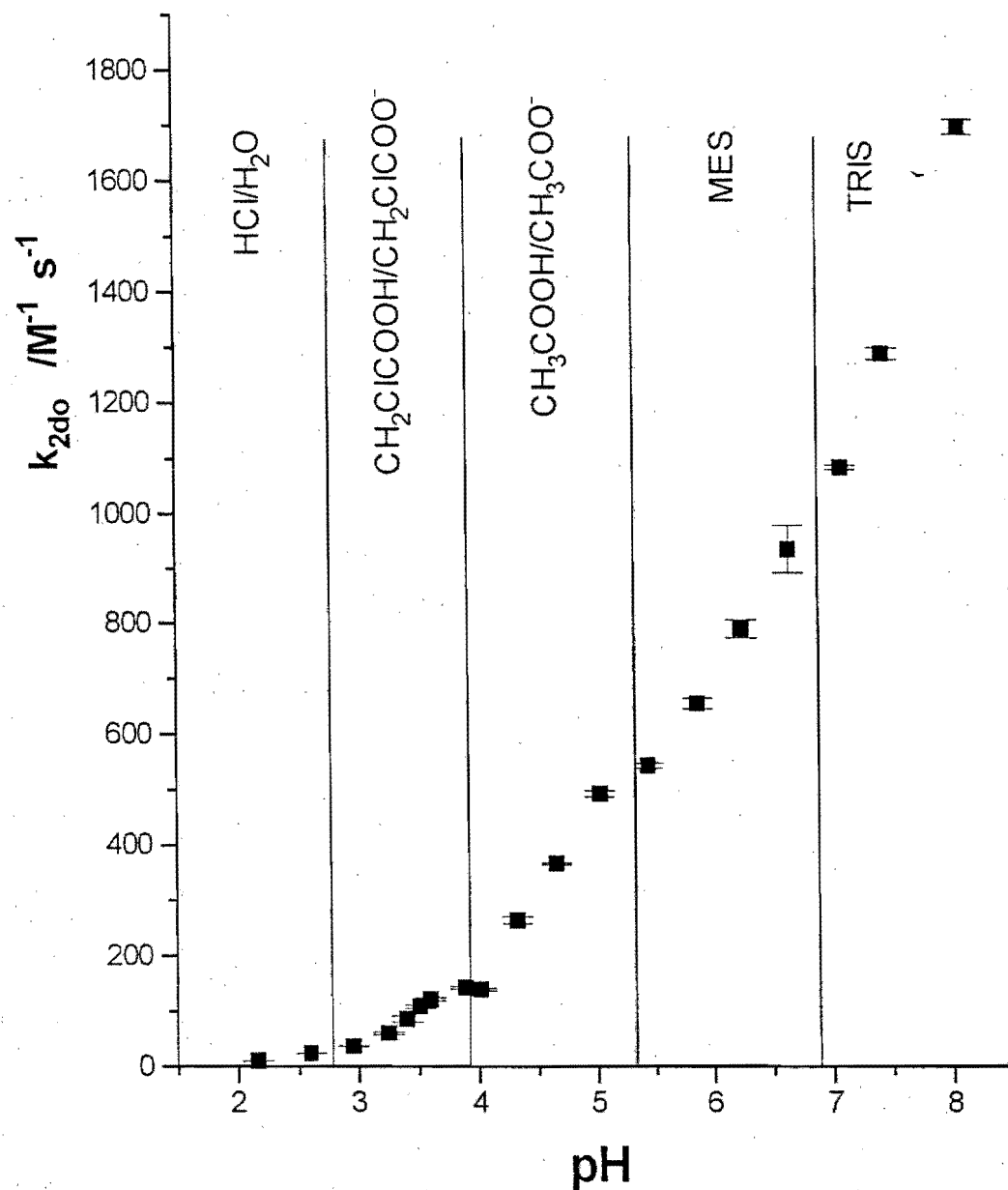


Figura 5.10 Resumen de resultados de cinética en disolución acuosa

En la gráfica 5.10 y de hecho en las cinco anteriores a ella, se aprecia una variación notable de la velocidad de la reacción en función del pH, atribuible a un esquema de reacción como el propuesto por Moreno (Moreno, 1985) que se analizará en el capítulo siguiente.

5.1.2 Experimentos en metanol

Los experimentos en metanol se intentaron llevar a cabo con una estrategia similar a la utilizada para las determinaciones cinéticas en agua, es decir, condiciones de pseudo primer orden con níquel en exceso, un amortiguador para el pH y uno para la fuerza iónica, detección a varias longitudes de onda y repetición de las reacciones al menos cinco veces para cada concentración de níquel. Por cuestiones de solubilidad de las sales y de la acidez de los amortiguadores en metanol, los experimentos no podrían ser un calco de los realizados en agua, no obstante se intentó hacerlos de la manera más similar posible. A pesar de estos esfuerzos se obtuvieron resultados muy diferentes y se intentó siempre encontrar las condiciones apropiadas para medir efectivamente una (sólo una) reacción de primer orden. Para hacer más claros los resultados y dejar el terreno planteado para su discusión, los resultados se catalogarán de acuerdo con las condiciones utilizadas.

Reacciones con amortiguador de acético y acetato

Se prepararon disoluciones stock de perclorato de litio en metanol anhidro para ajustar la fuerza iónica y amortiguadores de ácido acético y acetato de sodio (ambos anhidros) con distintas proporciones de estos dos últimos con el objeto de obtener diferentes valores de pH*. Las disoluciones de níquel (NiCl_2 anhidro en metanol) y tpen (base libre en metanol) tenían concentraciones similares a las empleadas en disolución acuosa. Con estas disoluciones preparadas se hicieron los primeros experimentos de cinética en metanol, nuevamente observando el cambio de absorbancia en ultravioleta a longitudes de onda superiores a los 210 nm (longitud de onda de corte para el metanol) y se encontraron trazos como el que se muestra en la figura 5.11.

Aunque tal vez no sea demasiado evidente en la figura 5.11 que el ajuste para un proceso de primer orden no resulta satisfactorio en estos experimentos, pues además del ruido habitual de la determinación espectrofotométrica se encuentra una desviación bastante grande del ajuste respecto a los resultados. Para aclarar más este punto se puede ver en la figura 5.12 una gráfica de la diferencia entre los resultados y el ajuste de primer orden para el mismo experimento. Se observa que hay una desviación con magnitudes en el orden de ± 0.0005 U. A. (los resultados son el promedio de cinco determinaciones) que se puede atribuir al error en la medición y otro patrón de desviación mucho mayor (± 0.004 U. A.) que obedece a que el modelo propuesto no es el más adecuado.

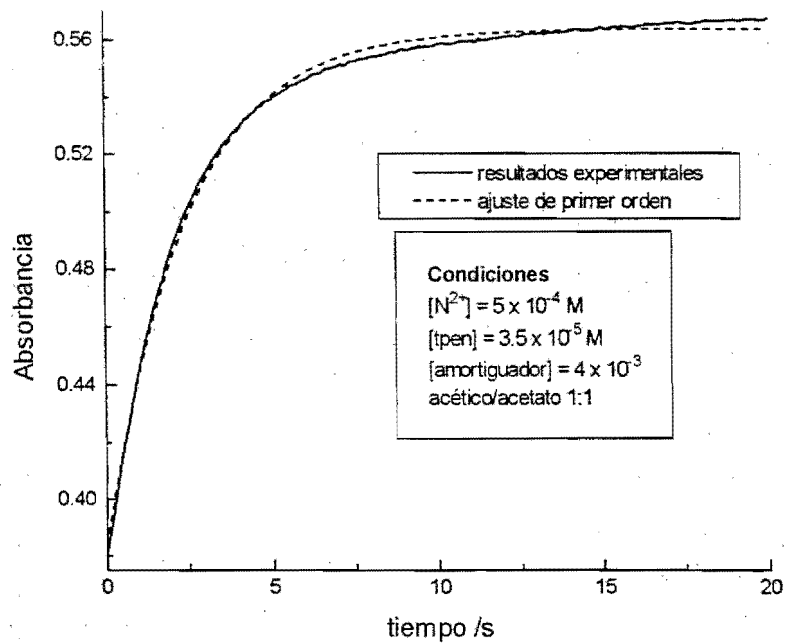


Figura 5.11 Trazo típico de una corrida cinética en metanol con acetato como amortiguador

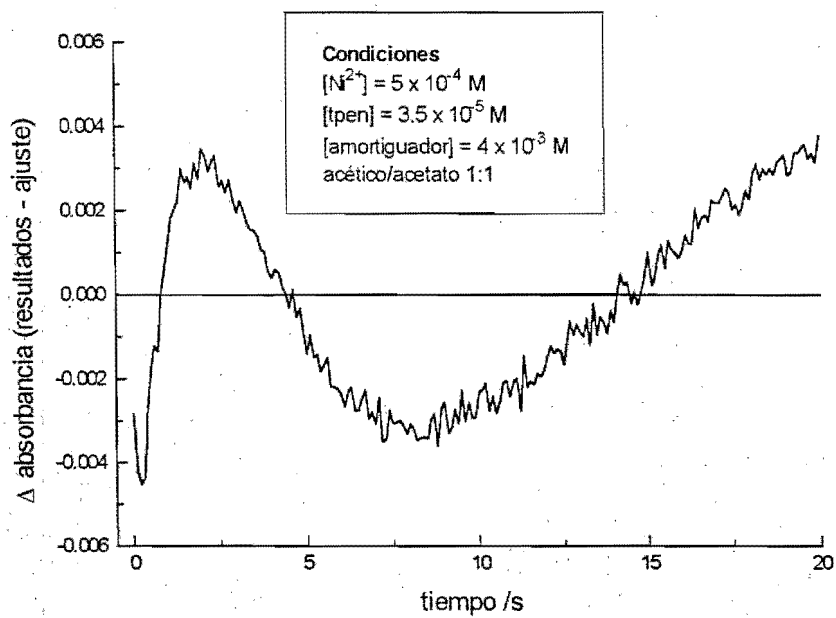


Figura 5.12 Diferencia entre los resultados experimentales y el ajuste de primer orden

Esta diferencia hace evidente que la reacción no es tan simple como lo planteaba el modelo, así que fue necesario sugerir otro modelo que se ajustara mejor a los datos observados. Se encontró que ello ocurría con un modelo donde se consideraran dos reacciones de primer orden consecutivas, según el esquema:



Cuando la ecuación que se intenta ajustar a los datos es la que representa a este modelo, es decir:

$$Abs = (Abs_0^1 - Abs_\infty^1)e^{-k_1 t} + Abs_\infty^1 + (Abs_0^2 - Abs_\infty^2)e^{-k_2 t} + Abs_\infty^2 \quad (5.2)$$

los resultados se parecen mucho más a la curva de ajuste, tal como se puede ver en la figura 5.13. Por supuesto que este modelo no da indicios acerca de la identidad de las especies B y X.

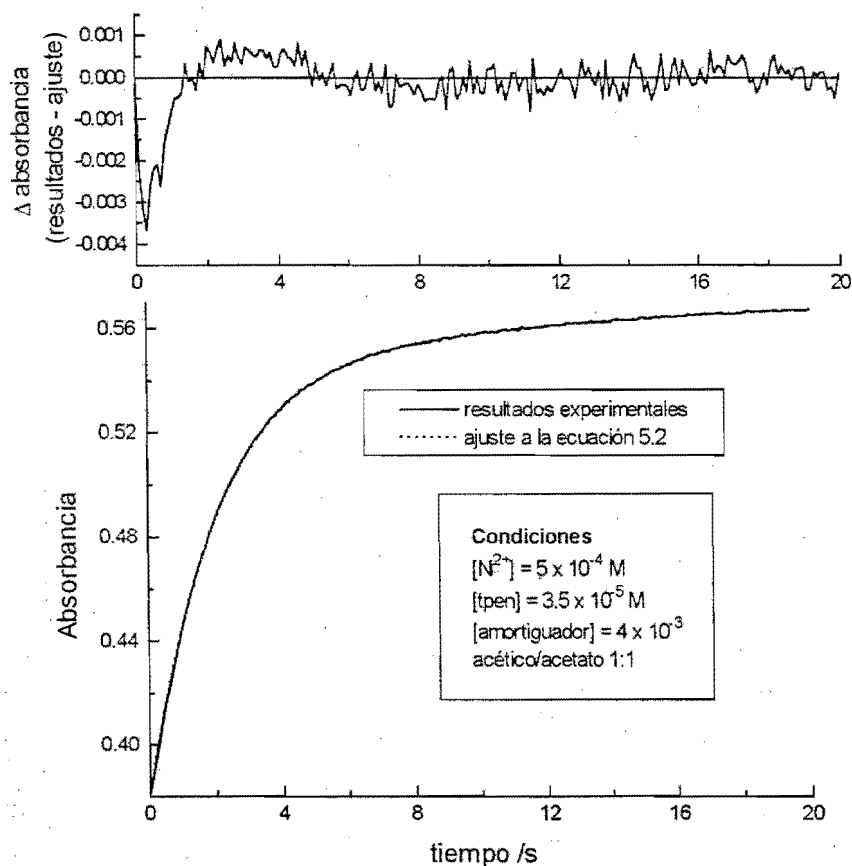


Figura 5.13 Resultados experimentales y ajuste no lineal para la ecuación 5.2.

Es necesario hacer notar que aunque el ajuste mejora notablemente, en la parte inicial de la curva existe una desviación grande, este problema se abordará en la discusión.

Para ajustar los datos a la ecuación 5.2 se deben ajustar seis parámetros, como esto hace que la incertidumbre del ajuste sea muy grande se optó por fijar arbitrariamente los parámetros Abs_0^1 y Abs_0^2 de manera que la suma de los dos fuera igual a la lectura inicial de absorbancia y ninguno de los dos variara durante el ajuste.

A pesar de haber logrado un ajuste aceptable para las curvas experimentales resultaba evidente una segunda reacción no deseada, por ello se trató de eliminar dicha reacción disminuyendo la concentración de amortiguador de 4×10^{-3} M a 8×10^{-4} M e incluso a 1.6×10^{-4} M, pero en ningún momento se logró erradicar completamente la segunda reacción. También se intentó disminuir la concentración de ion cloruro proveniente del cloruro de níquel ya eso era otra posible fuente de interferencia. Para esto se preparó un stock de cloruro de níquel del cual se eliminó el 95% del cloruro por precipitación con nitrato de plata. Este intento también resultó infructuoso.

Se cambió el amortiguador por uno de HTRIS⁺/TRIS en concentración 1.6×10^{-4} y los resultados obtenidos concuerdan con los que observados con acético/acetato (véase la figura 5.14).

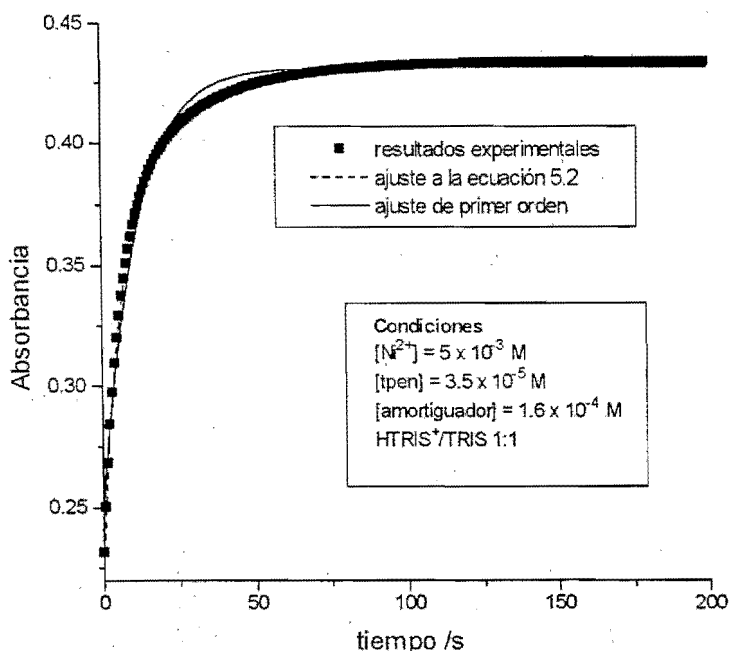


Figura 5.14 Resultados experimentales y ajustes para cinética con amortiguador de HTRIS⁺/TRIS.

Juliana Castellanos Blum

En un último intento por eliminar las interferencias del medio de la reacción se llevaron a cabo estudios sin ningún amortiguador externo, dejando que el tpen actuara como amortiguador. Para esto era necesario que el tpen fuera el reactivo en exceso y que se encontrara como una mezcla de más de una de sus formas protonadas. Se preparó una disolución en metanol mezclando $H_4tpen(ClO_4)_4$ y la base libre del tpen en proporción 1 a 3 de manera que en la disolución la especie predominante fuera $Htpen^+$. Con esta disolución y el stock de tpen (base libre) se realizaron mezclas que amortiguarían el pH, pero que no podían tener concentraciones mayores a 1.6×10^{-4} dado que los coeficientes de absorptividad del tpen son muy grandes. El ion níquel(II), que sería el reactivo en defecto se preparó en concentración 8×10^{-6} M. Se hicieron las reacciones en la forma habitual, probando en primera instancia la reacción del níquel (reactivo en defecto) con el "medio" que en este caso era una disolución de percolorato de litio 0.3 M. En este caso se encontró una reacción muy rápida ($t_{1/2} \approx 3$ s) al mezclar estas dos disoluciones, que daba lugar a un pequeño cambio de absorbancia. Esto se muestra en la figura 5.15.

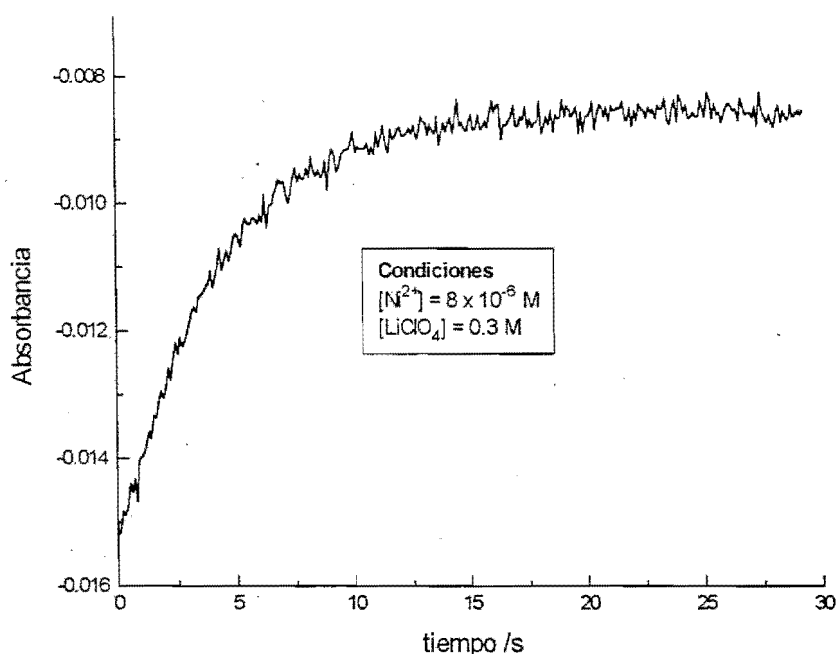


Figura 5.15 Reacción de inicio en las cinéticas estudiadas sin amortiguador

Posiblemente esta reacción sea la sustitución de un ion cloruro coordinado por metanol debida a la dilución al momento de mezclar. Dado que esa primera reacción inesperada se termina en 15 segundos se optó por ignorarla y continuar con el estudio. Al mezclar el Ni^{2+} con tpen a diferentes concentraciones encontramos, una vez más, dos

reacciones de velocidades diferentes, como se aprecia en la figura 5.17. En algunas longitudes de onda incluso las dos reacciones tenían cambios en la absorbancia de signos opuestos. Está de más decir que ninguna de las curvas experimentales obtenidas se pudo ajustar a un modelo sencillo de primer orden y que con la dilución de los reactivos las reacciones se volvían dramáticamente lentas.

Dado que ninguno de los cambios en las condiciones dio como resultado la simplificación del fenómeno, se decidió retomar las condiciones iniciales que al menos eran más fáciles de caracterizar. Así que se corrieron nuevamente cinéticas en presencia de un amortiguador de acetato apreciablemente más concentrado que el níquel y el ligante.

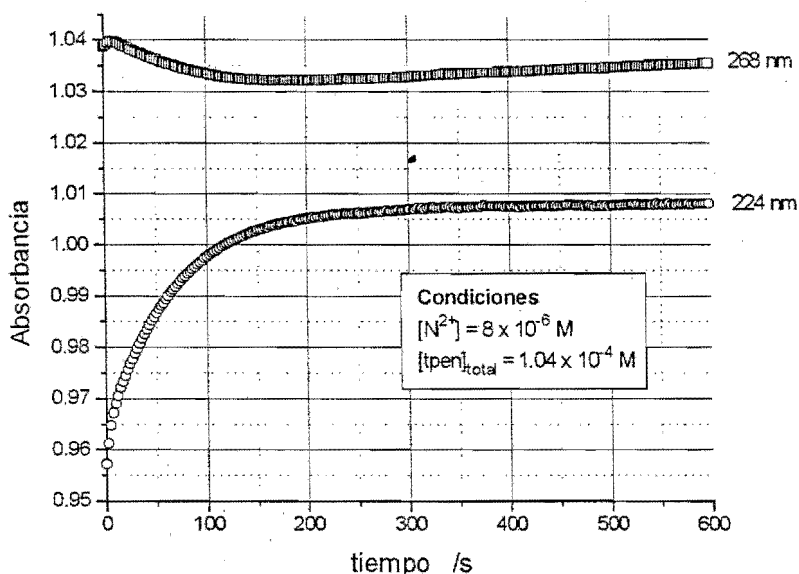


Figura 5.16 Reacciones entre níquel y tpen en ausencia de amortiguador

Reacciones con amortiguador de ácido acético y acetato

Se llevó a cabo un experimento más con amortiguador de acético y acetato para resolver el problema de las dos constantes. Se estudiaron condiciones de pseudo primer orden con níquel en exceso en un intervalo de concentración de $2 \times 10^{-4} M$ a $2 \times 10^{-3} M$. Las constantes obtenidas mediante el ajuste no lineal de las corridas a la ecuación 5.2 se presentan en la tabla 5.2. En la figura 5.18 se muestra la gráfica de estas constantes en

función de la concentración total de níquel(II). Se puede ver que los dos últimos puntos de cada gráfica se desvían de la tendencia lineal que presentan los cinco primeros. Cuando se midió el pH de las disoluciones correspondientes a estos últimos dos pares de puntos se encontró que el valor era menor que el de las cinco primeras disoluciones (8.0 ± 0.1) y la desviación puede atribuirse a ese cambio en el pH.

Por otra parte, el hecho de que el pH disminuya tan sustancialmente cuando aumenta la concentración de Ni^{2+} fue la primera prueba de que el ion metálico estaba reaccionando con el acetato presente en la disolución. Hay que hacer notar que el amortiguador se preparó con cantidades iguales de ácido acético y acetato de sodio, por lo que se esperaba un pH* entre 8.5 y 9, no obstante, el valor medido no pasó de 8.1 en ninguna de las disoluciones. esto conduce a pensar que la reacción entre Ni^{2+} y acetato siempre se da, pero solamente destruye la capacidad del amortiguador ácido base cuando la concentración del metal es mayor que la del acetato.

Tabla 5.2 Constantes de primer orden obtenidas para los experimentos con amortiguador de ácido acético y acetato de sodio en metanol

$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{total}}$ (M)	$k(\text{grande}) / \text{s}^{-1}$	σ / s^{-1}	$k(\text{chica}) / \text{s}^{-1}$	σ / s^{-1}
0.0002	0.1346	0.00467	0.01894	0.00171
0.0004	0.25874	0.01144	0.02829	0.00131
0.0006	0.34954	0.01761	0.03507	0.00131
0.0008	0.43168	0.02159	0.04134	0.00096
0.001	0.51512	0.03028	0.04857	0.00145
0.0015	0.69779	0.04101	0.05421	0.00204
0.002	0.80392	0.12619	0.05873	0.00763

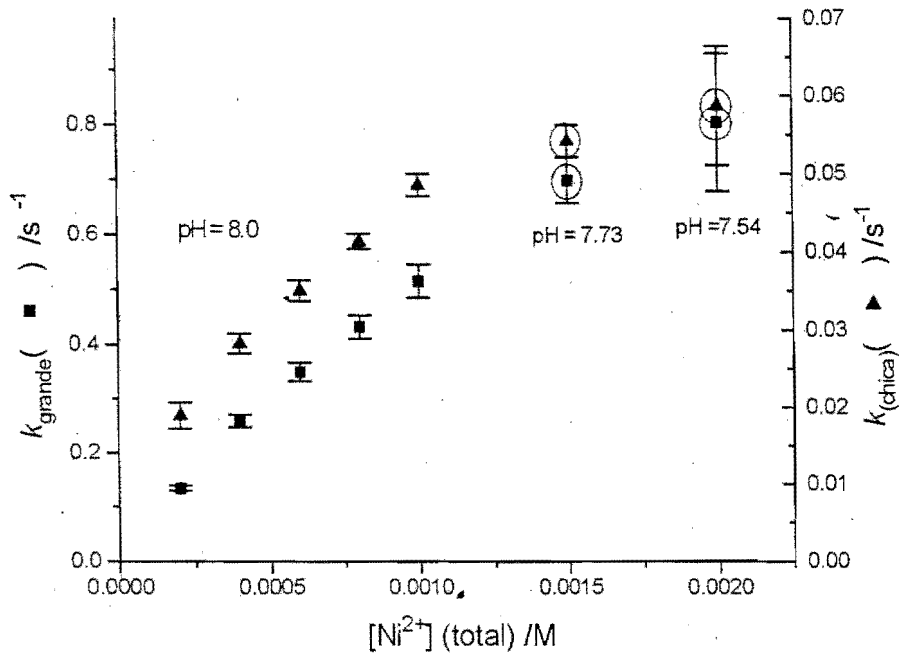


Figura 5.17 Gráfica de las constantes de primer orden obtenidas con amortiguador de acetato en, función de la concentración total de níquel

5.2 CONSTANTES DE ACIDEZ

5.2.1 Titulaciones de tpen en disolución acuosa

Se obtuvieron las curvas de titulación de una disolución del ligante tpen en concentración 6.88×10^{-3} M en medio de cloruro de sodio 0.3 M. El titulante fue hidróxido de sodio 0.0988 M, estandarizado contra biftalato de potasio patrón primario. La titulación se realizó por triplicado y los resultados se muestran en la figura 5.18. Hay que hacer notar que las titulaciones no se podían llevar a valores de pH superiores a 8 ya que se presentaba la precipitación de la base libre del tpen. Los puntos experimentales (tomados cada 0.05 mL) se alimentaron al programa SUPERQUAD para el ajuste de las constantes de acidez sucesivas del tpen. La salida del programa con los puntos de las tres titulaciones fue la siguiente:

SUPERQUAD 1991

TPEN
 REACTANT 1- TPEN
 REACTANT 2- HIDROGENO

THE TEMPERATURE OF SOLUTION(S) IS 25.00 DEGREES CENTIGRADE

4 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 10.33

CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN 12.60 AT THE 95 PERCENT
 CONFIDENCE LEVEL

SIGMA = .7050

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEV		
BETA A REFINED	1.05400E 7	.0059	7.02284	.00258	1	1
BETA B REFINED	6.00901E 11	.0073	11.77880	.00316	1	2
BETA C REFINED	1.33563E 15	.0073	15.12569	.00318	1	3
BETA D REFINED	1.57478E 18	.0073	18.19722	.00319	1	4
BETA E CONSTANT	.16982E-13		-13.77000		0	-1

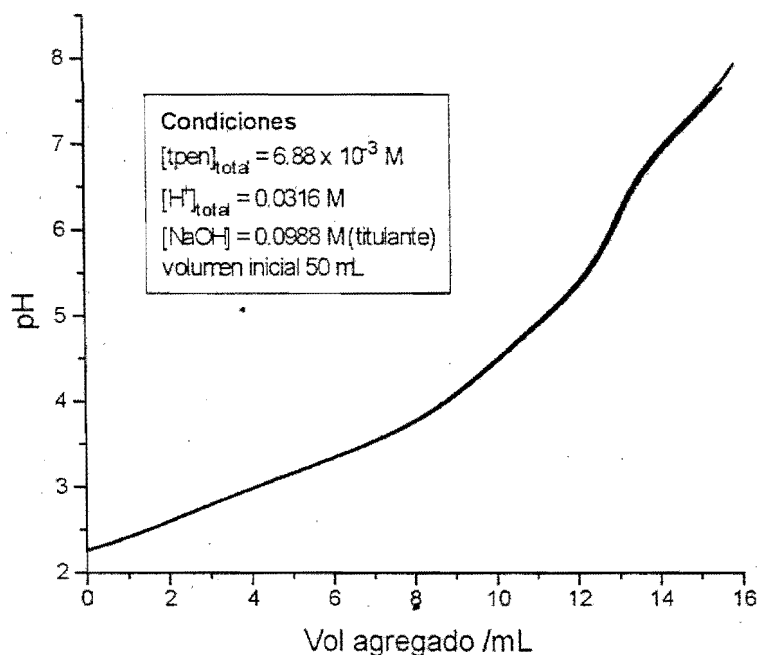


Figura 5.18 Curvas de titulación obtenidas para determinar las constantes de acidez del ligante tpen en disolución acuosa

Con esos resultados se pueden calcular los valores de pKa del tpen y compararlos con los obtenidos por Anderegg, esa comparación se presenta en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores de constantes de acidez encontrados

par ácido base	K_a	pKa	pKa (Anderegg, 1977)
tpen/Htpen ⁺	9.49×10^{-8}	7.02	7.07
Htpen ⁺ /H ₂ tpen ²⁺	1.75×10^{-5}	4.76	4.78
H ₂ tpen ²⁺ /H ₃ tpen ³⁺	4.50×10^{-4}	3.35	3.30
H ₃ tpen ³⁺ /H ₄ tpen ⁴⁺	8.48×10^{-4}	3.07	2.90

5.2.2 Titulaciones en metanol

En disolución de metanol se determinaron tres conjuntos de constantes de equilibrio: la constante de ionización del ácido acético; las constantes de formación de los complejos de níquel con acetato y las constantes de acidez del tpen.

5.2.2.1 Constante de ionización del ácido acético

Se tituló por triplicado una disolución de ácido acético 2.17×10^{-2} M con HCl 7.47×10^{-2} M (estandarizado contra TRIS) y se tomaron medidas de pH cada 0.05 mL. En la figura 5.18 se presentan las curvas de titulación de ácido acético.

Los puntos de la titulación se alimentaron al programa SUPERQUAD y se obtuvo el siguiente ajuste:

SUPERQUAD 1991

REACTANT 1- acetato
REACTANT 2- hidrógeno

5 ITERATIONS

REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY

CHI-SQUARED = 5.52

CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN 12.60 AT THE 95 PERCENT
CONFIDENCE LEVEL

SIGMA = 3.1610

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEV			
BETA A REFINED	3.48721E 8	.0086	8.54248	.00375	1	1	0
BETA B CONSTANT	.19953E-16		-16.70000		0	-1	0

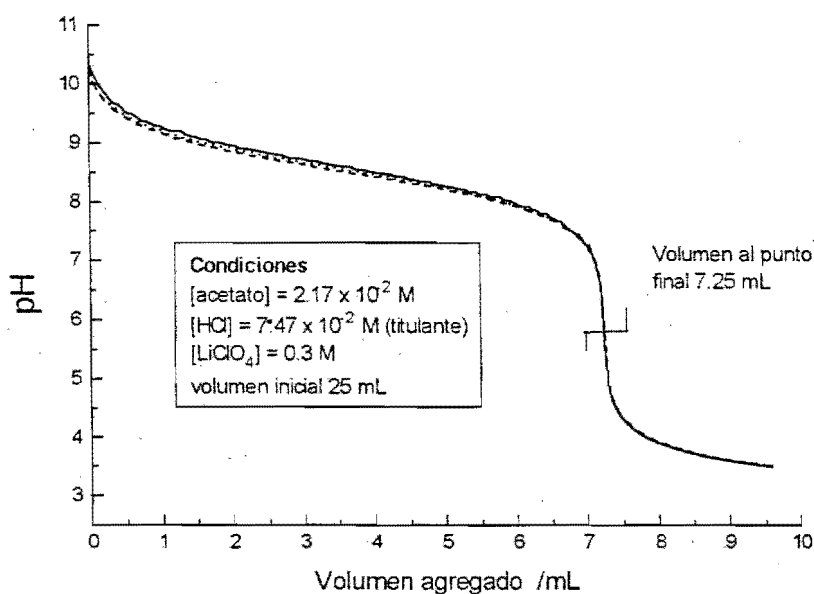


Figura 5.19 Curva de titulación de acetato de sodio en metanol

De ese ajuste se puede obtener la constante de ionización para el ácido acético en metanol:

$$\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 8.54 (\pm 0.01)$$

Constante de formación de los complejos de níquel con acetato

Se tituló también por triplicado una disolución de acetato de sodio y cloruro de níquel con ácido clorhídrico en metanol para determinar las constantes de formación del o los complejos de níquel con acetato. Las curvas de titulación se muestran en la figura 5.20. En esta figura se ha incluido una curva de titulación de acetato solo con fines de comparación.

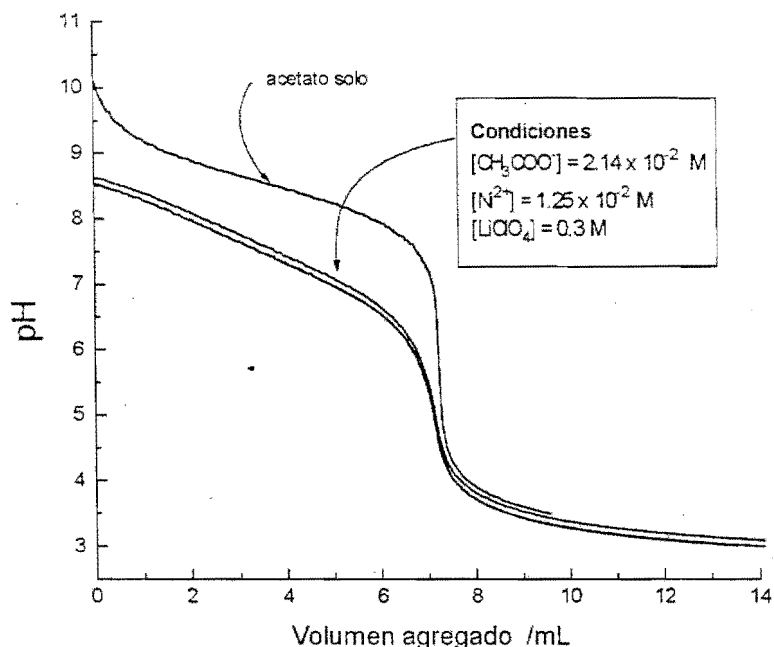


Figura 5.20 Curvas de titulación de disoluciones de cloruro de níquel y acetato de sodio, se incluye una curva de titulación de acetato de sodio con fines de comparación

Lo primero que se puede apreciar de las curvas de titulación de Ni^{2+} y acetato con HCl es que la primera parte de la curva está muy por debajo de la de acetato solo, no así después del punto de equivalencia. Esto indica que el níquel forma uno o más complejos estables con acetato pero no con cloruro. Para el cálculo de las constantes de equilibrio se propusieron varios modelos para el SUPERQUAD, de ellos, el que mejor ajustó fue uno que considera la formación de complejos de níquel acetato 1 a 1 y 1 a 2, así como un complejo mixto de níquel, acetato y cloruro 1 a 1. Los resultados del ajuste son los aparecen a continuación y se resumen en la tabla 5.4

- REACTANT 1- acetato
- REACTANT 2- hidrógeno
- REACTANT 3- cloruro
- REACTANT 4- níquel

CHI-SQUARED = 18.07

SIGMA = 1.4964

CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN 12.60 AT THE 95 PERCENT CONFIDENCE LEVEL

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEV	
BETA A CONSTANT	3.46737E 8		8.54000		1 1 0 0
BETA B REFINED	4.49449E 2	.1594	2.65268	.07540	1 0 0 1
BETA C REFINED	8.83042E 5	.0157	5.94598	.00686	2 0 0 1

BETA D REFINED	1.78820E 5	.0483	5.25242	.02151	1	0	1	1
BETA E CONSTANT	.19953E-16		-16.70000		0	-1	0	0

Tabla 5.4 Constantes de formación de complejos de níquel con acetato y cloruro

Complejo	K_f
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})^+$	4.49×10^2
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	8.83×10^5
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}$	1.79×10^5

5.2.2.2 Constantes de acidez de tpen

Se tituló una disolución que contenía tpen (base libre) y LiClO_4 0.3 M con HCl 7.47×10^{-2} M y se obtuvieron las curvas de titulación correspondientes, no fue posible determinar toda la curva (4 equilibrios de ionización) en ninguno de los casos ya que entre el primer y el segundo punto de equivalencia se presentaba la precipitación de una de las especies ácidas del tpen. Esto se puede apreciar en la figura 5.21.

El proceso de los datos de las titulaciones mediante el programa SUPERQUAD arroja los resultados que se muestran a continuación y que se resumen en la tabla 5.5. De estos resultados el de la tercera protonación K_{a3} debe tomarse con precaución dado que en los experimentos nunca llega a titularse la especie $\text{H}_3\text{tpen}^{3+}$. De todas maneras, el valor de K_{a1} y K_{a2} no cambia demasiado si no se refina K_{a3} mediante SUPERQUAD; tampoco cambia demasiado la calidad del ajuste reflejada en χ^2 y σ .

SUPERQUAD 1991
 THE TEMPERATURE OF SOLUTION(S) IS 25.00 DEGREES CENTIGRADE
 9 ITERATIONS
 REFINEMENT TERMINATED SUCCESSFULLY
 CHI-SQUARED = 46.51
 CHI SQUARED SHOULD BE LESS THAN 12.60 AT THE 95 PERCENT
 CONFIDENCE LEVEL
 SIGMA = 2.9030

	VALUE	REL STD DEV	LOG BETA	STD DEV		
BETA A REFINED	1.06966E 8	.0154	8.02924	.00673	1	1
BETA B REFINED	8.27479E 13	.0387	13.91776	.01715	1	2
BETA C REFINED	1.31167E 19	.1181	19.11782	.05456	1	3
BETA D CONSTANT	.19953E-16		-16.70000		0	-1

Tabla 5.5 Resultados de las titulaciones de tpen en metanol

	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	χ^2	σ
ajustando Ka ₃	8.03	5.89	5.20	46.5	2.90
sin ajustar Ka ₃	8.02	6.03	-----	25.6	3.41

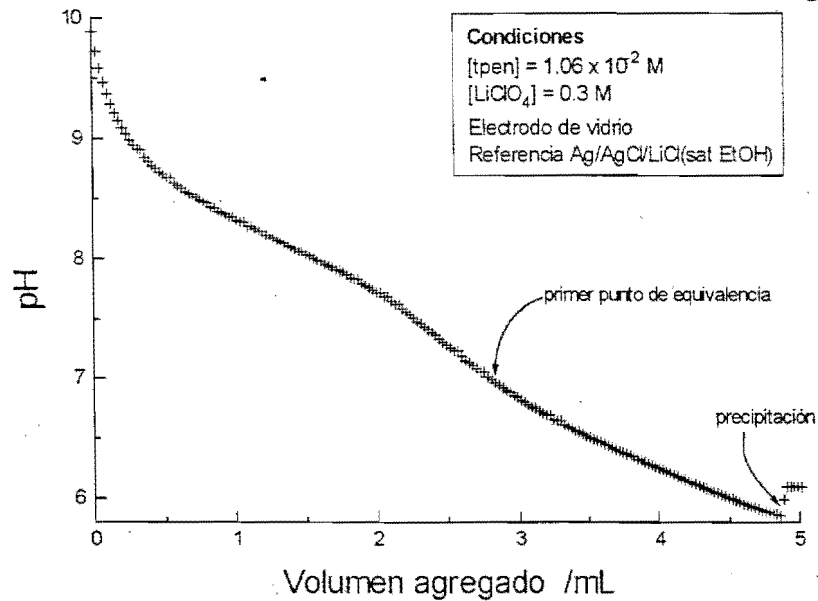


Figura 5.21 Una de las curvas de titulación de tpen con HCl en metanol se observa la precipitación de una de las especies ácidas de tpen a pH < 6.

5.3 ESTRUCTURA

La estructura obtenida por difracción de rayos X de Nitpen(ClO₄)₂·²/₃H₂O se presenta en las figuras 5.22, 5.23 y 5.24. En la figura 5.22 se presenta una vista parcial de la celda unitaria que contiene 1.5 cationes Nitpen²⁺, 3 percloratos y media molécula de agua. Los cationes Nitpen²⁺ no son cristalográficamente equivalentes, el que se encuentra entero en la celda es asimétrico y se muestra en una gráfica de ORTEP en la figura 5.23. El otro catión Nitpen²⁺ tiene un plano de simetría y cada una las mitades equivalentes está en una celda diferente, este catión se muestra en un dibujo de ORTEP en la figura 5.24. En la tabla 5.5 se presentan las coordenadas cartesianas de los átomos en la estructura determinada. El experimento se llevó a cabo en un equipo Enraf Nonius model CAD4 empleando radiación MoK_α con una longitud de onda de 0.71069 nm y un método de medición ω/2θ scan.

A continuación se presentan los detalles del experimento y sus resultados.

Código de identificación	le24	
Fórmula empírica	C ₃₉ H ₄₂ Cl ₃ N ₉ Ni _{1.50} O ₁₃	
Peso Fórmula	1039.23	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71069 Å	
Sistema cristalino	C	
Grupo espacial	C1c1	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 41.093(5) Å	beta = 107.89(3)°
	b = 9.499(2) Å	
	c = 23.917(4) Å	
Volumen	8884(3) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.554 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.897 mm ⁻¹	
F(000)	4288	
Tamaño del cristal	0.1 x 0.1 x 0.5 mm	
Intervalo de Theta para la recolección de datos	2.08 a 24.97°	
Intervalos de los índices	-48 ≤ h ≤ 45, 0 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 21	
Reflexiones recolectadas	4055	
Reflexiones independientes observadas	4055 [R(int) = 0.0000]	
Método de refinación	mínimos cuadrados de matriz completa en F ²	
Datos / restricciones / parámetros	4055 / 0 / 538	
Bondad del ajuste en F ²	1.062	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0657, wR2 = 0.1852	

Índices R (todos los datos) $R_1 = 0.0658$, $wR^2 = 0.1852$
Código de simetría para la mitad del
catión simétrico -x, -y, -z

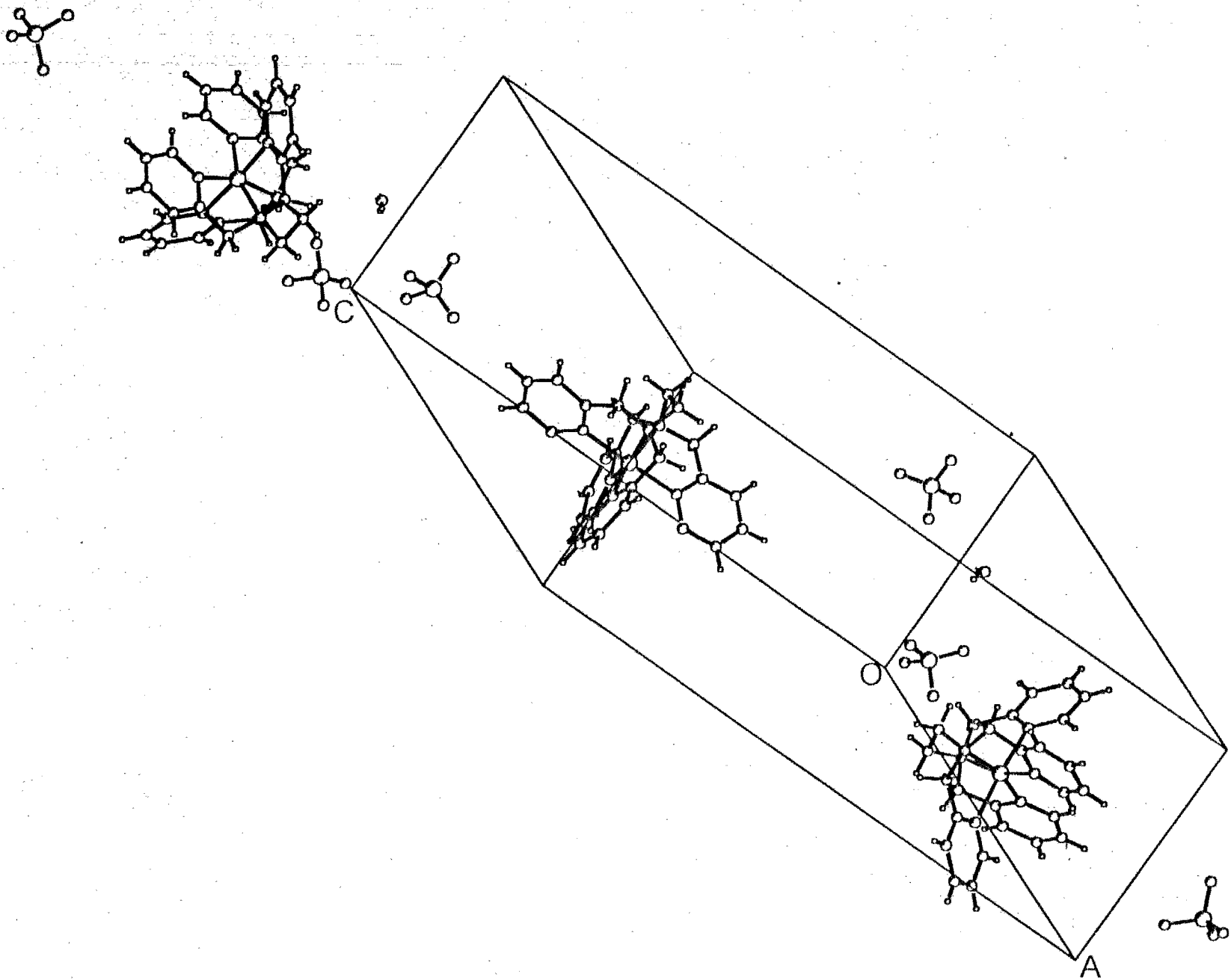


Figura 5.22 Imagen parcial, generada con PLUTO, de la celda unitaria de Nitpen(ClO₄)₂·²/₃H₂O

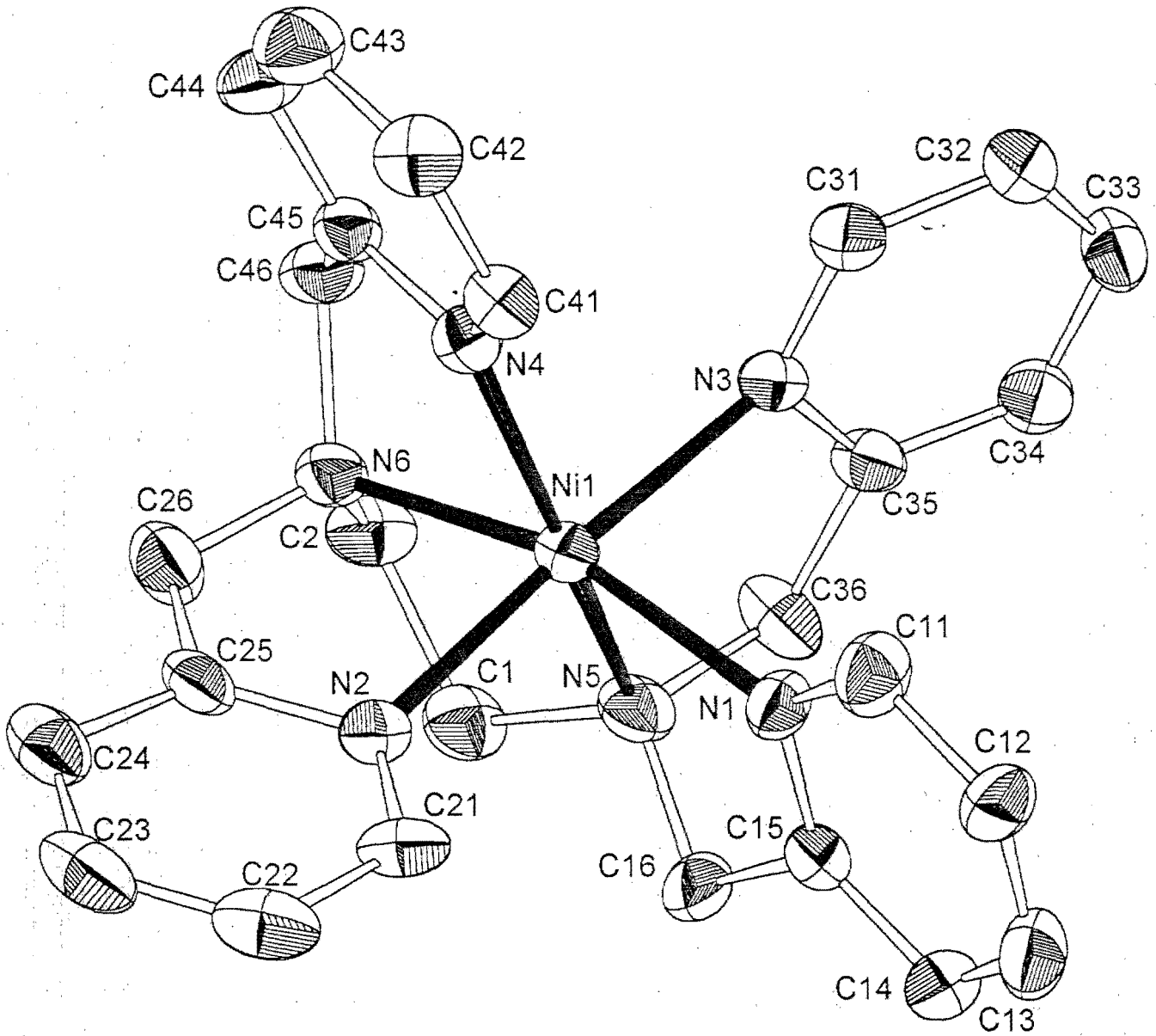


Figura 5.23 Dibujo de ORTEP del catión asimétrico Nitpen²⁺

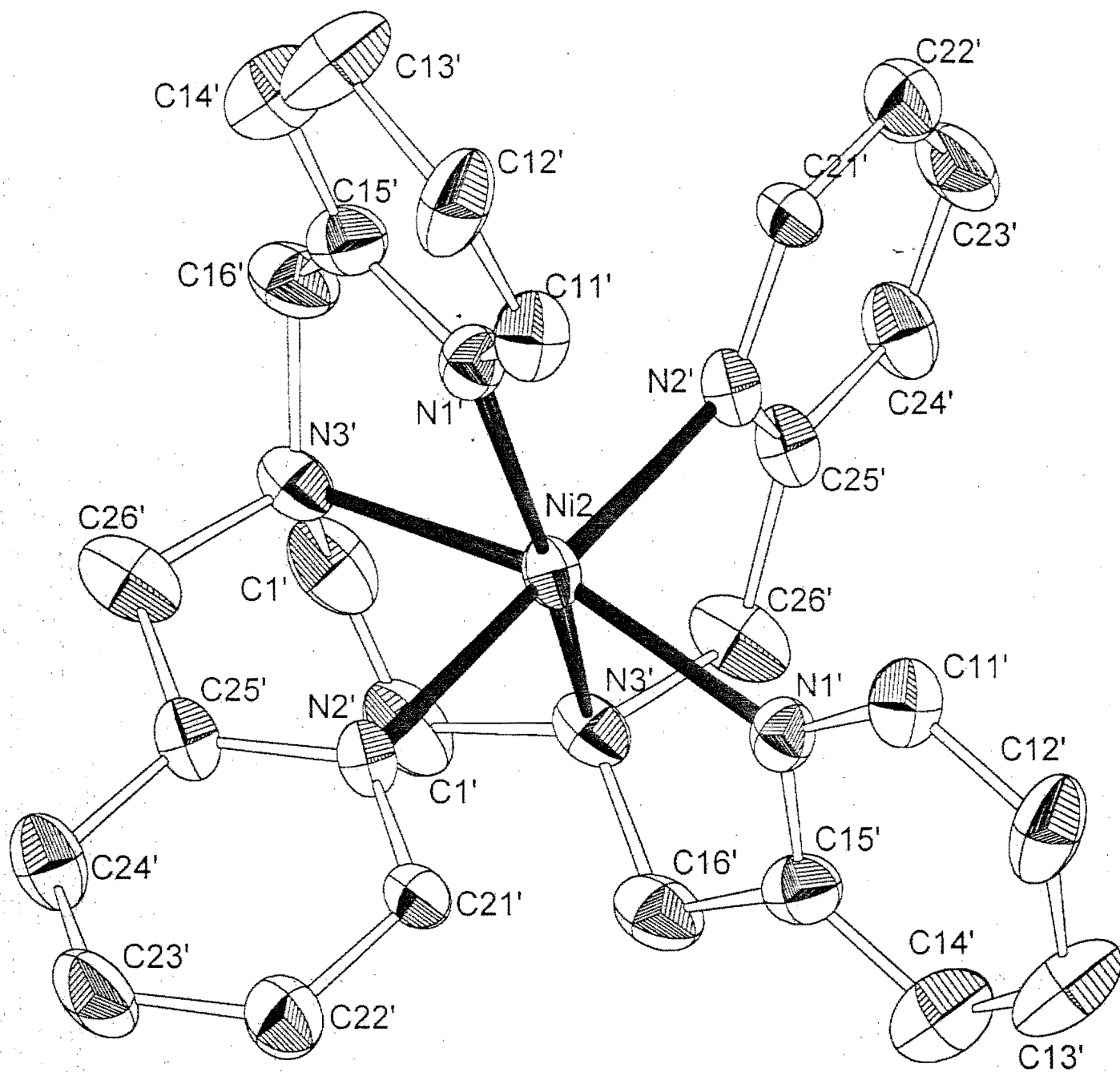


Figura 5.24 Dibujo de ORTEP del catión simétrico Nitpen²⁺

Tabla 5.6 Coordenadas atómicas finales ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	6678(1)	2576(1)	945(1)	40(1)
N(1)	6275(2)	1940(7)	239(3)	45(2)
N(2)	6916(2)	589(7)	938(3)	45(2)
N(3)	6419(2)	4516(7)	879(3)	46(2)
N(4)	7080(2)	3525(7)	722(3)	43(2)
N(5)	6336(2)	2036(7)	1403(3)	51(2)
N(6)	7043(2)	2682(7)	1782(3)	49(2)
C(1)	6552(2)	1615(10)	1992(4)	58(2)
C(2)	6845(3)	2690(10)	2199(4)	58(2)
C(11)	6220(2)	2180(11)	-338(4)	61(3)
C(12)	5952(2)	1540(11)	-754(4)	60(3)
C(13)	5735(3)	734(12)	-592(5)	71(3)
C(14)	5780(2)	512(10)	0(5)	61(3)
C(15)	6050(2)	1136(9)	405(4)	49(2)
C(16)	6141(2)	842(10)	1059(4)	58(2)
C(21)	6850(2)	-350(9)	508(4)	55(2)
C(22)	7062(3)	-1418(10)	488(5)	67(3)
C(23)	7373(3)	-1513(11)	903(6)	76(3)
C(24)	7462(3)	-513(11)	1370(5)	65(3)
C(25)	7218(2)	496(9)	1369(4)	50(2)
C(26)	7281(3)	1477(10)	1864(4)	65(3)
C(31)	6446(2)	5597(10)	531(4)	57(2)
C(32)	6196(2)	6650(10)	352(4)	60(2)
C(33)	5913(2)	6548(10)	526(4)	62(3)
C(34)	5889(2)	5440(10)	883(4)	55(2)
C(35)	6137(2)	4445(9)	1048(4)	46(2)
C(36)	6116(3)	3243(10)	1438(4)	62(3)
C(41)	7137(2)	3616(9)	213(4)	48(2)
C(42)	7426(2)	4253(11)	137(5)	63(3)
C(43)	7653(3)	4827(11)	631(5)	70(3)
C(44)	7603(2)	4747(10)	1155(5)	60(3)
C(45)	7308(2)	4092(8)	1205(4)	44(2)
C(46)	7224(2)	4020(9)	1756(4)	57(2)
Ni(2)	5000*	3226(2)*	7500*	37(1)
N(1')	5444(2)	2062(7)	7637(3)	44(2)
N(2')	5079(2)	3261(7)	8408(3)	42(2)
N(3')	5363(2)	4885(7)	7730(3)	48(2)
C(11')	5491(2)	659(10)	7742(4)	55(2)

Tabla 5.6 (continuación)

	x	y	z	U(eq)
C(12')	5803(3)	40(12)	7808(5)	78(3)
C(13')	6075(3)	904(15)	7784(6)	91(4)
C(14')	6020(3)	2329(14)	7683(5)	83(3)
C(15')	5706(2)	2867(10)	7607(4)	52(2)
C(16')	5627(2)	4385(11)	7481(4)	62(3)
C(21')	4916(2)	2426(10)	8707(4)	52(2)
C(22')	4980(3)	2574(12)	9309(4)	65(3)
C(23')	5217(3)	3590(12)	9603(4)	74(3)
C(24')	5369(3)	4386(11)	9313(4)	61(3)
C(25')	5304(2)	4202(9)	8704(4)	47(2)
C(26')	5504(3)	5010(10)	8390(4)	65(3)
C(1')	5176(3)	6131(9)	7467(5)	68(3)
Cl(1)	87(1)	6773(2)	1066(1)	53(1)
O(11)	253(2)	8085(8)	1128(3)	74(2)
O(12)	-191(4)	6780(16)	523(7)	190(6)
O(13)	255(5)	5779(19)	898(8)	216(7)
O(14)	-51(2)	6390(10)	1497(4)	104(3)
Cl(2)	6794(1)	2525(2)	-2824(1)	52(1)
O(21)	7071(2)	2651(9)	-3058(4)	95(2)
O(22)	6495(2)	2090(9)	-3249(4)	99(3)
O(23)	6874(2)	1523(9)	-2361(4)	91(2)
O(24)	6750(2)	3852(9)	-2603(3)	89(2)
Cl(3)	3500(1)	2965(4)	1266(2)	95(1)
O(32)	3760(5)	3156(20)	1760(8)	218(7)
O(33)	3370(7)	3966(32)	849(13)	334(12)
O(34)	3636(6)	2011(26)	962(11)	280(10)
O(34)	3264(5)	2238(21)	1429(9)	243(8)
O(1W)	3181(6)	6839(19)	1194(7)	80(5)

*Posición especial, sólo hay medio átomo de níquel en cada celda.

6. DISCUSIÓN

6.1 CINÉTICA DE REACCIÓN

6.1.1 Disolución acuosa

Los resultados de cinética en disolución acuosa resultan bastante directos y fáciles de comprender dentro del modelo de reacción de Eigen y Wilkins. El modelo sugiere que el efecto del pH se debe a la presencia de diferentes especies protonadas de tpen, cada una de las cuales tiene una reactividad particular hacia el níquel reflejada en una constante de velocidad propia. Este cambio en la reactividad del tpen se debe principalmente a los factores electrostáticos que influyen sobre el valor de K_{12} (ecuaciones 3.6, 3.7 y 3.8). El esquema de una reacción así se presenta a continuación:

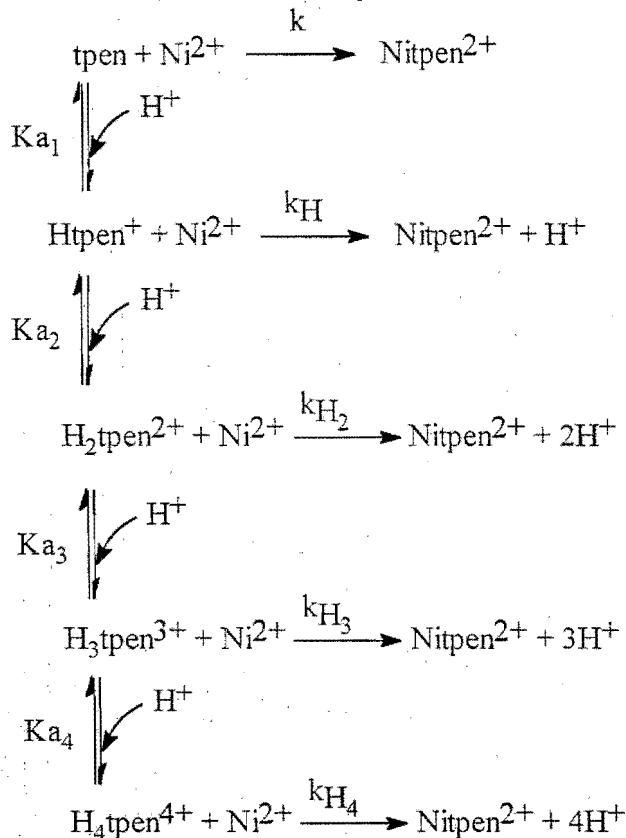


Figura 6.1 Reacciones posibles entre tpen y Ni(II) a diferentes valores de pH

Si suponemos que los pasos de protonación verticales del esquema 6.1 son rápidos, se obtiene una ley de velocidad de la forma:

$$\frac{d[\text{Nitpen}^{2+}]}{dt} = k[\text{Ni}][\text{tpen}] + k_{\text{H}}[\text{Ni}][\text{Htpen}] + k_{\text{H}_2}[\text{Ni}][\text{H}_2\text{tpen}] + k_{\text{H}_3}[\text{Ni}][\text{H}_3\text{tpen}] + k_{\text{H}_4}[\text{Ni}][\text{H}_4\text{tpen}] \quad (6.1)$$

donde se han omitido las cargas para simplificar. Si se factoriza la concentración de níquel que se supone constante por las condiciones de pseudo primer orden, la ecuación de velocidad queda:

$$\frac{d[\text{Nitpen}^{2+}]}{dt} = (k[\text{tpen}] + k_{\text{H}}[\text{Htpen}] + k_{\text{H}_2}[\text{H}_2\text{tpen}] + k_{\text{H}_3}[\text{H}_3\text{tpen}] + k_{\text{H}_4}[\text{H}_4\text{tpen}])[\text{Ni}] \quad (6.2)$$

la concentración de cada una de las especies de tpen se puede expresar en función de la concentración de tpen libre de la siguiente manera:

$$[\text{Htpen}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_1}}[\text{tpen}] = \beta_1[\text{H}^+][\text{tpen}]; \quad (6.3)$$

$$[\text{H}_2\text{tpen}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}}[\text{tpen}] = \beta_2[\text{H}^+]^2[\text{tpen}]; \quad (6.4)$$

$$[\text{H}_3\text{tpen}] = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}[\text{tpen}] = \beta_3[\text{H}^+]^3[\text{tpen}]; \quad (6.5)$$

$$[\text{H}_4\text{tpen}] = \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}}[\text{tpen}] = \beta_4[\text{H}^+]^4[\text{tpen}]; \quad (6.6)$$

y se pueden sustituir en la ley de velocidad al tiempo que se factoriza la concentración de tpen libre

$$\frac{d[\text{Nitpen}^{2+}]}{dt} = (k + k_{\text{H}}\beta_1[\text{H}^+] + k_{\text{H}_2}\beta_2[\text{H}^+]^2 + k_{\text{H}_3}\beta_3[\text{H}^+]^3 + k_{\text{H}_4}\beta_4[\text{H}^+]^4)[\text{tpen}][\text{Ni}] \quad (6.7)$$

Por otra parte, la conservación de la masa para las especies de tpen implica que:

$$\begin{aligned} [\text{tpen}]_{\text{total}} &= [\text{tpen}] + [\text{Htpen}] + [\text{H}_2\text{tpen}] + [\text{H}_3\text{tpen}] + [\text{H}_4\text{tpen}] \\ &= [\text{tpen}](1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \beta_4[\text{H}^+]^4) \end{aligned} \quad (6.8)$$

de donde se puede despejar la concentración de tpen libre en función únicamente de la concentración total, de las betas de protonación y de la concentración de H^+ :

$$[\text{tpen}] = \frac{[\text{tpen}]_{\text{total}}}{1 + \beta_1[\text{H}^-] + \beta_2[\text{H}^-]^2 + \beta_3[\text{H}^-]^3 + \beta_4[\text{H}^-]^4} \quad (6.9)$$

esta expresión se puede sustituir en la ley de velocidad y se obtiene

$$\frac{d[\text{Nitpen}^{2+}]}{dt} = \frac{k + k_{\text{H}}\beta_1[\text{H}^-] + k_{\text{H}_2}\beta_2[\text{H}^-]^2 + k_{\text{H}_3}\beta_3[\text{H}^-]^3 + k_{\text{H}_4}\beta_4[\text{H}^-]^4}{1 + \beta_1[\text{H}^-] + \beta_2[\text{H}^-]^2 + \beta_3[\text{H}^-]^3 + \beta_4[\text{H}^-]^4} [\text{Ni}][\text{tpen}]_{\text{total}} \quad (6.10)$$

esta última ecuación tiene forma de una ley de velocidad de orden dos con una constante experimental de la forma:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k + k_{\text{H}}\beta_1[\text{H}^-] + k_{\text{H}_2}\beta_2[\text{H}^-]^2 + k_{\text{H}_3}\beta_3[\text{H}^-]^3 + k_{\text{H}_4}\beta_4[\text{H}^-]^4}{1 + \beta_1[\text{H}^-] + \beta_2[\text{H}^-]^2 + \beta_3[\text{H}^-]^3 + \beta_4[\text{H}^-]^4} \quad (6.11)$$

Los resultados experimentales de la tabla 5.1 y la figura 5.10 se ajustan a esta ecuación con los valores de β_n obtenidos de las titulaciones potenciométricas de tpen (tabla 5.2) y mediante el programa Origin de Microcalc. En la figura 6.2 se muestra el ajuste en todo el intervalos de pH estudiado. En la misma gráfica se muestran los valores informados en la literatura (Moreno-Esparza, 1985), y se observa que la tendencia y la magnitud en uno y otro conjunto de valores es similar, considerando que fueron obtenidos con diferentes metodologías.

En la figura 6.2 se puede observar que el ajuste es aceptablemente bueno para todos los puntos excepto el último, de pH = 8.08, que se encuentra claramente por encima del valor esperado por el ajuste. Esto puede deberse a la formación de un complejo adicional con hidróxido (NiOH^+) cuya constante de formación es 3.98×10^4 (Ringbom, 1979). En el pH de la disolución, la relación entre $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{NiOH}^+]$ es aproximadamente 21, es decir, el 4.5% del níquel se encuentra en forma del complejo monohidroxo. Aunque podría parecer poco, sobre todo considerando que el níquel es el reactivo en exceso; la presencia de un ligante en la esfera interna del metal tiene como resultado, en la mayoría de los casos, la aceleración de la sustitución de las moléculas de agua aún presentes. Por ejemplo, para la sustitución de agua por cloruro en hierro(III), la presencia de un hidróxido coordinado acelera la reacción más de mil veces (Basolo, 1967, p. 198). También, para la reacción de intercambio de agua, la presencia de hidróxido en cromo(III), rutenio(III) y galio(III) produce una aceleración de entre 100 y 300 veces (Wilkins, 1991, p 205).

Para el caso del níquel este fenómeno ha sido muy estudiado, en el caso de poliaminas coordinadas (Jones, 1970), y otros ligantes. Incluso se ha establecido una relación lineal de energía libre entre un parámetro de donación electrónica del ligante de esfera interna

(Edwards, 1954) y el logaritmo de la constante de intercambio de agua (Funahashi, 1968, Tanaka, 1976 y Yamada, 1984).

Por causa de este efecto del ion hidróxido coordinado no se puede determinar directamente la constante de formación entre Ni(II) y tpen (base libre), de modo que se debe extrapolar del ajuste realizado. Según dicho ajuste, los valores calculados para las constantes de velocidad de la figura 6.1 se muestran en la tabla 6.1, junto con los valores de un trabajo anterior (Moreno-Esparza, 1985). Se aprecia que entre los dos conjuntos de valores existe congruencia si se considera que fueron obtenidos en diferentes condiciones.

Tabla 6.1. Constantes de velocidad ($M^{-1} s^{-1}$) calculadas según el ajuste de los valores experimentales a la ecuación 6.11.

constante	valor calculado	error	valores informados (Moreno-Esparza, 1985)
k	1510	6.5	2000
k_H	671	3.4	580
k_{H_2}	104	2.3	78
k_{H_3}	58.1	1.8	-
k_{H_4}	2.69	0.30	-

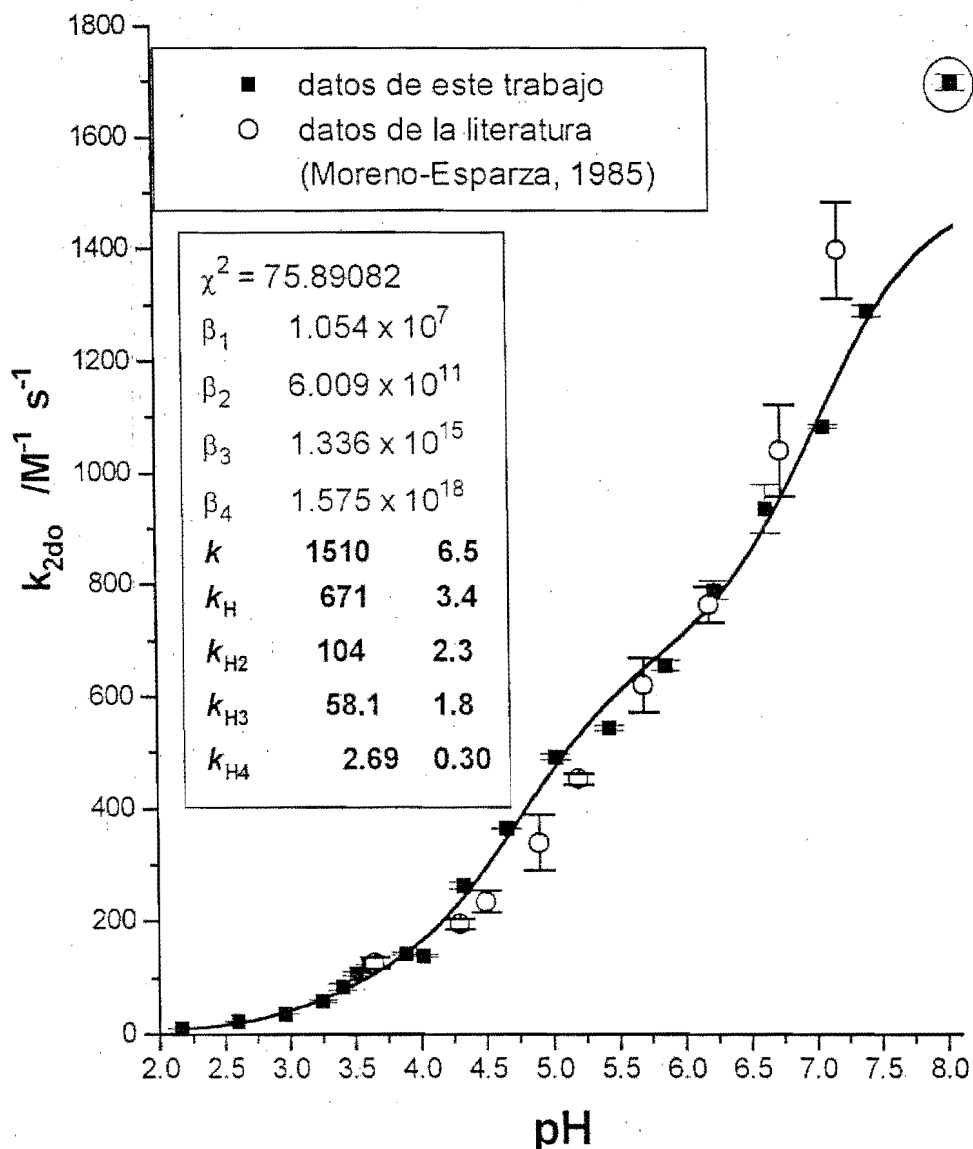


Figura 6.2 Resultados de la constante de velocidad de segundo orden y su ajuste a la ecuación 6.11. Se incluyen en la gráfica los valores obtenidos en un trabajo anterior (Moreno-Esparza, 1985)

Con el valor calculado de k y el valor estimado de K_{12} según la ecuación 3.6 para un ligante neutro en agua, que es 0.15 (Wilkins, 1970), se puede estimar la constante k_{23} mediante la ecuación 3.5 y compararla con el valor experimental para el intercambio de

agua ($3.16 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$). Este cálculo conduce a un valor de fk_{23} de 1.01×10^4 que implica un valor de f dentro del intervalo aceptado (Coetzee, 1976).

Los valores de las constantes de formación con las especies protonadas (k_{HX}) del ligante son más difíciles de interpretar, por cuestiones estadísticas y electrostáticas se espera que estas constantes sean más pequeñas que k , pero resulta casi imposible calcular un valor esperado. Si se quieren utilizar las ecuaciones 3.6, 3.7 y 3.8 hace falta conocer el valor de a_2 , es decir la distancia entre el ion metálico y el sitio cargado del ligante en el complejo de esfera externa. Para hacer una estimación de este valor se necesita saber el sitio exacto de protonación del tpen y su conformación espacial al formar el complejo de esfera externa. Está de más decir que una estimación de tales valores sería demasiado atrevida.

En la literatura se encuentra una manera de estimar la constante de formación de poliaminas con níquel (Margerum, 1963), según ese trabajo el cociente de las constantes de velocidad de dos poliaminas que contienen el mismo número de sitios de coordinación y que difieren sólo en una unidad de carga es aproximadamente 30. No obstante, esta relación empírica se ha determinado para poliaminas lineales no sustituidas y capaces de formar puentes de hidrógeno con el ion solvatado. Estos dos factores hacen que sea muy poco adecuado tomar esa relación para el caso del tpen (que no es lineal), ya que se plantea la posibilidad de que los puentes de hidrógeno entre el ligante entrante y el ion solvatado aumenten la estabilidad del complejo de esfera externa y aumenten la velocidad de formación del complejo de esfera interna (Burgess, 1978, p 357).

De forma más general, se puede relacionar la constante de velocidad de formación con la carga del ligante entrante y se observa que la mayoría de los ligantes caen en una franja bastante estrecha de valores. Las constantes de tpen determinadas en este estudio caen dentro de dicha franja como se muestra en la figura 6.3. El ancho de esta franja refleja la importancia de los factores estéricos y de estabilización del complejo de esfera externa.

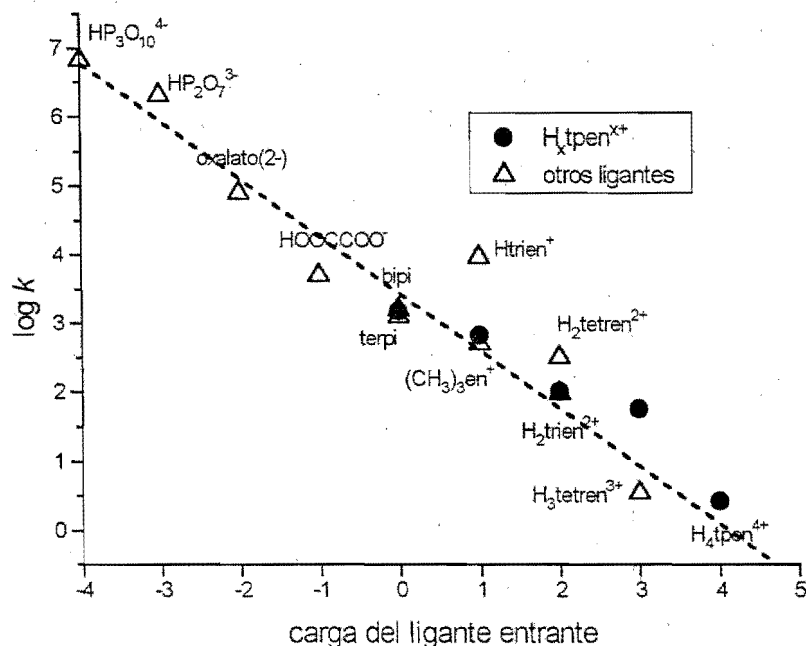


Figura 6.3 Relación entre la carga del ligante y la velocidad de formación del complejo con Ni²⁺. Valores tomados de Burgess, 1978 p. 353; Margerum, 1973; Holyer, 1966 y este trabajo.

6.1.2 Disolución metanólica

De los experimentos realizados con metanol como disolvente los únicos que se discutirán son los últimos, realizados con un amortiguador de pH de ácido acético y acetato de sodio. Las complicaciones encontradas en los experimentos de cinética en metanol proceden al parecer de la facilidad con que se forman complejos entre el ion metálico y cualquier ligante potencial en este disolvente. Un ejemplo claro es el caso del ion cloruro. En agua el complejo NiCl⁺ tiene una constante de formación de 0.62 (Smith, 1976), mientras que en metanol esta constante vale alrededor de 15 a 25°C (Luz, 1968). Así, en disolución acuosa el cloruro no afecta ni siquiera cuando se utiliza como amortiguador de fuerza iónica en concentración 0.3 M; en cambio en metanol, por el hecho de utilizar

disoluciones de NiCl_2 se debe considerar que una parte del níquel está en forma de complejo NiCl^+ aun en las concentraciones utilizadas en cinética.

El caso del ion acetato es más grave todavía, ya que forma dos complejos y sus constantes de formación son hasta 3×10^4 veces más grandes que en agua. Así, al incluir acetato como amortiguador de pH en las disoluciones hay que considerar el efecto que puede tener sobre la reacción en estudio, es por esto que se decidió determinar la constante de formación de los complejos Ni-acetato (sección 5.2.2). Los resultados obtenidos (tabla 5.3) permiten calcular las concentraciones de las diferentes especies presentes en los experimentos de cinética. Este cálculo se realiza mediante el programa COMICS (Perrin, 1967). Los resultados se presentan en la tabla 6.2. En la figura 6.4 se muestra un diagrama de distribución de especies en función de la concentración total de níquel(II).

Tabla 6.2 Concentraciones de las diferentes especies presentes en un experimento de cinética con acetato como amortiguador

$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{total}}$	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{libre}}$	$[\text{NiCH}_3\text{COO}^+]$	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}]$	pH
1.79×10^{-4}	1.33×10^{-4}	2.78×10^{-5}	1.49×10^{-5}	2.98×10^{-6}	8
3.58×10^{-4}	2.65×10^{-4}	5.36×10^{-5}	2.79×10^{-5}	1.14×10^{-5}	8
5.38×10^{-4}	3.97×10^{-4}	7.77×10^{-5}	3.91×10^{-5}	2.47×10^{-5}	8
7.17×10^{-4}	5.27×10^{-4}	9.98×10^{-5}	4.87×10^{-5}	4.20×10^{-5}	8
8.96×10^{-4}	6.56×10^{-4}	1.20×10^{-4}	5.67×10^{-5}	6.28×10^{-5}	8
1.34×10^{-3}	1.10×10^{-3}	1.16×10^{-4}	3.12×10^{-5}	9.05×10^{-5}	7.7
1.79×10^{-3}	1.60×10^{-3}	1.08×10^{-4}	1.94×10^{-5}	1.13×10^{-4}	7.5

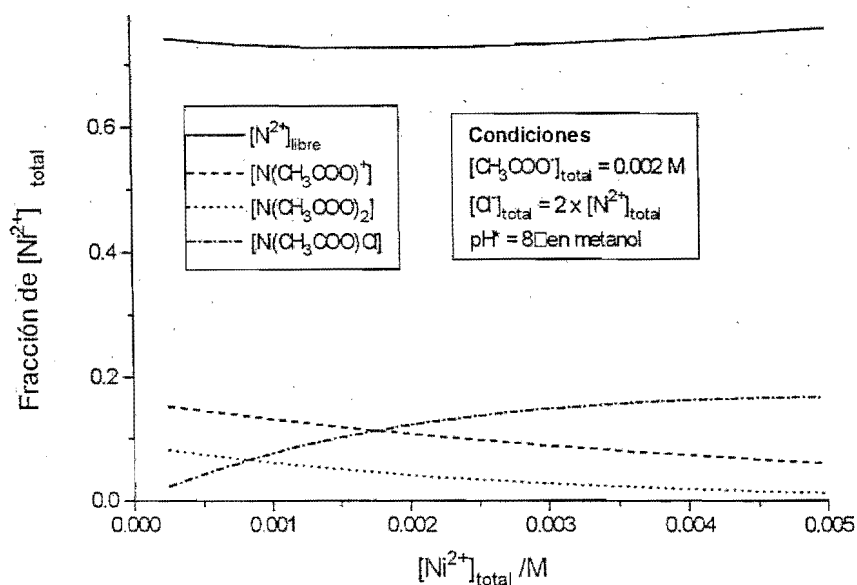


Figura 6.4 Diagrama de distribución de especies de Ni^{2+} , acetato y cloruro en disoluciones similares a las empleadas para el estudio cinético en metanol

De la tabla 6.2 y la figura 6.4 se desprende que lo normal es que haya dos o más reacciones ya que existen varias especies capaces de reaccionar con tpen para formar el complejo de níquel. En la gráfica de la figura 5.13 se puede observar que el ajuste realizado para dos reacciones es bueno sólomente en $t > 2$ s y se puede pensar que esta desviación se deba a una tercera (e incluso una cuarta) reacción. No obstante, el ajuste de un modelo de tres o más reacciones provocaría una gran incertidumbre sobre los parámetros obtenidos.

Lo que puede resultar sorprendente es que las dos reacciones propuestas tienen un comportamiento de pseudo primer orden respecto al Ni^{2+}_{total} a pH constante y sólo una de las especies presentes (Ni^{2+} libre) tiene una concentración suficiente como para que se cumplan las condiciones de pseudo primer orden (la concentración de tpen es $3.5 \times 10^{-5} M$). Además, para el modelo propuesto de reacciones consecutivas, solamente la primera reacción debería depender de la concentración de Ni(II) ya que la segunda debe ser de primer orden respecto al intermediario.

Este conflicto se puede resolver si se piensa que además de las reacciones consecutivas existe otra adicional y directa que conduce del reactivo al producto. Esta

reacción directa es en realidad la que se quería estudiar desde el principio, es decir, la reacción entre Ni^{2+} (libre) y tpen. Con un esquema esto puede quedar más claro.

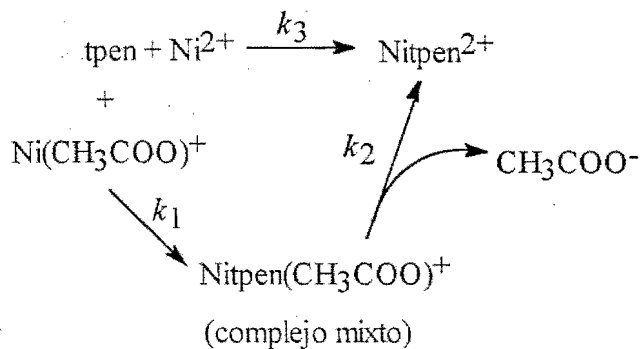


Figura 6.5 Propuesta de esquema para la reacción de Ni con tpen en metanol

En la figura 6.5 se puede observar que el par de reacciones consecutivas puede proceder a través de un intermediario mixto Ni-tpen-acetato que se descompone en forma lenta para producir el complejo Nitpen^{2+} , pero además hay que considerar la reacción directa que también está presente y contribuye tanto a la desaparición de tpen como a la formación del complejo final, y dado que estas dos son las especies que más absorben en la región estudiada, no se pueden separar las tres reacciones mediante el método espectrofotométrico empleado. Por otra parte, hay que considerar la existencia de un equilibrio probablemente rápido entre $\text{Ni}(\text{II})$ y acetato que mantiene esencialmente constante la concentración del complejo $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ en el medio. Con estas complicaciones es muy difícil asignar los valores de las constantes de velocidad a cada uno de los pasos, ya que los resultados experimentales solamente proporcionan la suma de dos o más constantes.

6.2 CONSTANTES DE ACIDEZ DEL TPEN

En disolución acuosa el comportamiento ácido base del tpen se encontró muy similar al descrito previamente en la literatura (Anderegg, 1977). A pesar de los cambios en las condiciones experimentales (Anderegg midió a 20°C y fuerza iónica 0.1), las constantes de acidez son prácticamente iguales. La mayor diferencia, tal como se muestra en la tabla 5.2, está en la constante más pequeña y puede deberse simplemente a la incertidumbre que tiene las determinaciones en medios muy ácidos.

De las constantes de acidez en metanol sólo se considerarán las dos primeras ya que la determinación de la tercera resulta muy ambigua. Se observa un cambio en el valor de pKa respecto al agua de más de una unidad (véase la tabla 6.3). Este valor de delta corresponde aproximadamente al determinado para otras poliaminas neutras (Rorabacher, 1971), aunque difiere de los valores encontrados para iones piridinio sustituidos en la posición 4 (Ritchie, 1965).

Tabla 6.3 Efecto del disolvente sobre las constantes de acidez del tpen y otras poliaminas

par ácido base	pKa (H ₂ O)	pKa (metanol)	Δ pKa
tpen/Htpen ⁺	7.02	8.02	1.00
Htpen ⁺ /H ₂ tpen ²⁺	4.76	6.03	1.26
en/Hen ⁺	9.99	11.10 [†]	1.11
Hen ⁺ /H ₂ en ²⁺	7.31	8.18 [†]	0.87
trien/Htrien ⁺	10.09	11.25 [‡]	1.16
Htrien ⁺ /H ₂ trien ²⁺	9.31	10.36 [‡]	1.05
tetren/Htetren ⁺	10.36	11.36 [‡]	1.00
Htetren ⁺ /H ₂ tetren ²⁺	9.65	10.60 [‡]	0.95

[†]Valores en MeOH ~ 99.8% en peso, μ = 0.1, (Rorabacher, 1971)

[‡]Valores en MeOH 99% en peso, μ = 0.1, (Rorabacher, 1971)

Los valores de Rorabacher resultan mucho más cercanos a los de este trabajo más que nada porque la metodología experimental fue muy similar. Además, las constantes determinadas en este trabajo, igual que las suyas son de tipo mixto, ya que implican la

actividad molal del ion hidrógeno y las concentraciones molares de las demás especies químicas. según la ecuación:

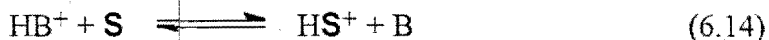
$$K_{aj}^* = \frac{[H_j L]}{a_H^* [H_{j-1} L]} \quad (6.12)$$

Para transformar este tipo de contantes a las habituales que sólo involucran un tipo de unidades se concentración hacen falta los coeficientes de actividad de los iones implicados.

$$K_{aj}^* = \frac{[H_j L]}{a_H^* [H_{j-1} L]} = \frac{[H_j L]}{[H^+][H_{j-1} L]} \times \frac{d}{\gamma_H^*} = \frac{a_{H_j L}^*}{a_H^* a_{H_{j-1} L}^*} \times \frac{\gamma_{H_{j-1} L}^*}{\gamma_{H_j L}^*} \quad (6.13)$$

Estos coeficientes no han sido determinados, así que esa transformación no puede hacerse en este trabajo. Por otra parte, para fines de comparación las constantes determinadas son suficientemente buenas, como lo demuestra que la tendencia sea la misma que la encontrada en el trabajo de Rorabacher.

Dado que el efecto de la constante dieléctrica del disolvente sobre un sistema donde la base no tiene carga es pequeño, los cambios en la basicidad de aminas neutras ante el cambio del disolvente se deben principalmente a los cambios en las energías de solvatación de las especies involucradas. Es particularmente importante la energía de solvatación del protón, dado que es mucho mayor que las correspondientes de la base o su ácido conjugado. De esta manera, si consideramos el equilibrio de disociación ácida como una transferencia de protón hacia el disolvente, el cambio en la constante de acidez de un par donde el ácido y la base tengan energías de solvatación relativamente pequeñas refleja el cambio de basicidad del disolvente. Según el equilibrio:



Cuanto más básico sea el disolvente **S** el equilibrio tendrá una constante más grande y el par HB^+/B tendrá un pKa menor. Aplicando este supuesto a nuestro sistema, el hecho de que los valores de pKa para el tpen aumenten al pasar de agua a metanol se debe a que el metanol es un disolvente menos básico que el agua. Esto último está de acuerdo con las energías libres de transferencia para H^+ calculadas con base en una hipótesis extratermodinámica, que son positivas para el paso de agua a metanol (Marcus, 1990).

6.3 ESTRUCTURA

Las figuras 5.23 y 5.24 muestran las dos estructuras de Nitpen²⁺ encontradas en el estudio de rayos X. En ambas estructuras el níquel se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado, así lo ilustran la figura 6.6 donde se muestra solamente el entorno directo del ion metálico para los dos cationes Nitpen²⁺.

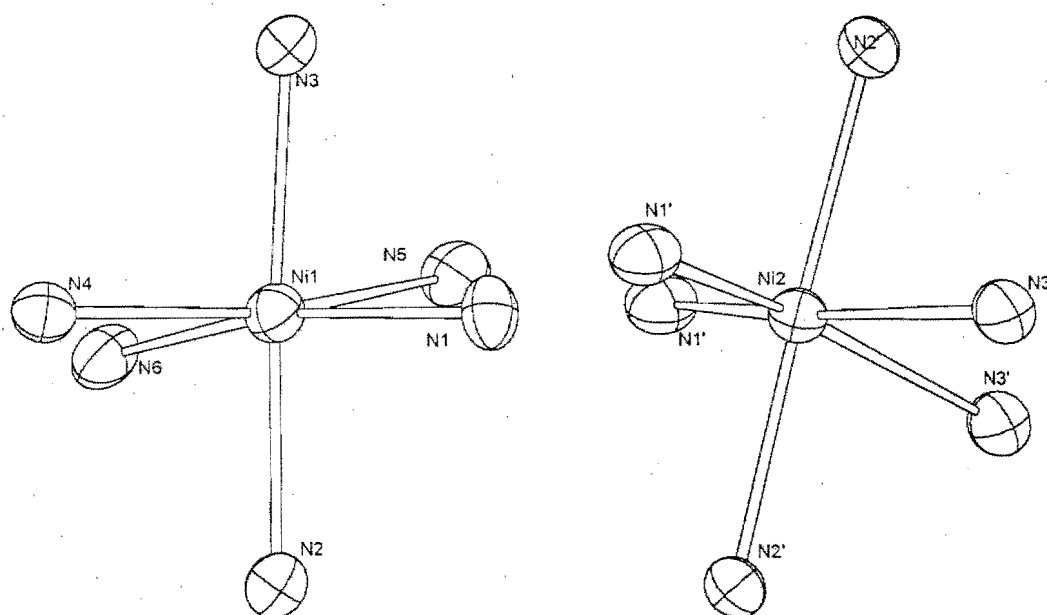


Figura 6.6 Esfera de coordinación del níquel en el catión asimétrico (izquierda) y en el catión simétrico (derecha)

En el catión asimétrico, la característica más notable del octaedro distorsionado es el ángulo N(1)-Ni(1)-N(4) que es de 114.7° (3). Esta notable distorsión se puede deber a la repulsión de los hidrógenos H(11) y H(41) ubicados en posición α a los N(1) y N(4) respectivamente. La distancia entre las posiciones calculadas para estos hidrógenos es de 2.43 Å que es muy cercana a dos veces el radio de van der Waals del hidrógeno (entre 1.2 y 1.45 Å; Huheey, 1975, p 184). Este efecto no se presenta entre los otros cuatro pares de piridinas *cis* debido a que éstos se acomodan en forma casi perpendicular, mientras que las piridinas que contienen a N(1) y N(4) forman un ángulo de sólo 13° (véase la figura 6.7).

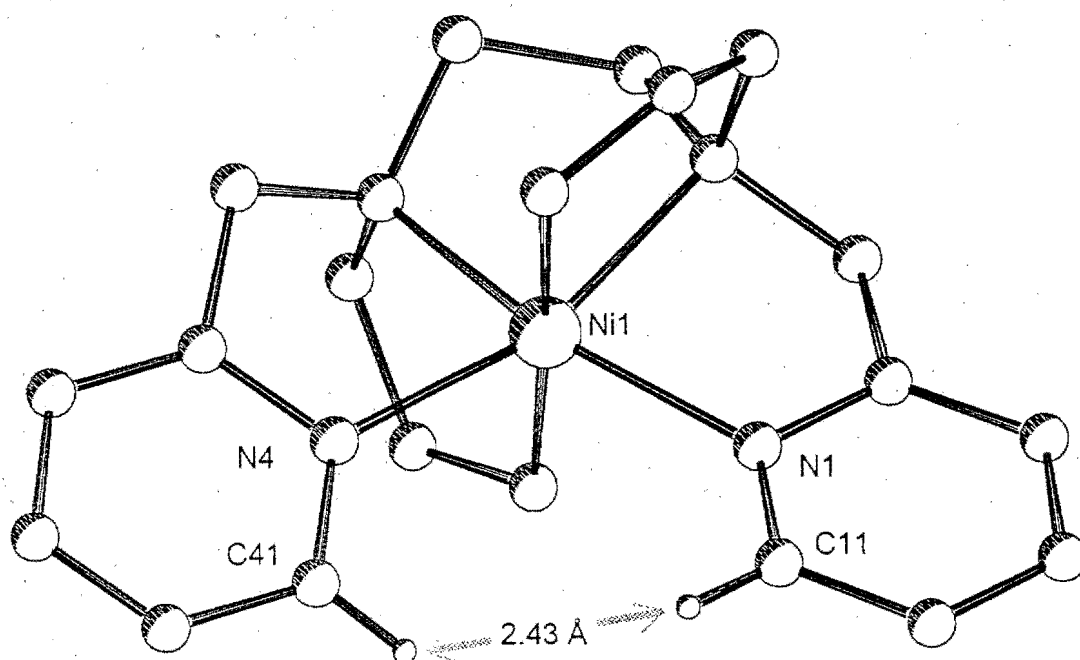


Figura 6.7 A causa de la repulsión entre H(11) y H(41) uno de los ángulos del octaedro es de 114.7° (3). Se ha omitido la mayoría de los átomos por motivos de claridad.

La contraparte simétrica presenta exactamente el mismo efecto, el ángulo N(1')-Ni(2)-N(1')(imagen) es de 115.4° (4) y corresponde también a dos nitrógenos ubicados en piridinas *cis* prácticamente paralelas.

Otra posible explicación de la distorsión respecto a un octaedro radica en la tensión de los anillos quelato que contienen uniones C-N aromáticas, un análisis de los ángulos N-Ni-N revela que aquéllos comprendidos en el tipo de anillos antes mencionados son notablemente menores a los 90° esperados para un octaedro. Este es el caso de los ángulos N(1)-Ni(1)-N(5), 81.7° (3); N(2)-Ni(1)-N(6), 81.7° (3); N(3)-Ni(1)-N(5), 81.3° (3) y N(4)-Ni(1)-N(6), 80.50° (3). En cambio el ángulo comprendido en el ciclo quelato del puente de etilendiamina tiene un ángulo de 84.8° (3). Los demás ángulos entre nitrógenos *trans* de diferentes anillos están entre 86.24° (3) y el antes mencionado de 114.7° (3). Hay que destacar el hecho de que ese ángulo N(1)-Ni(1)-N(4) se encuentra en el único "plano" del octaedro que contiene tres anillos quelato y esto podría contribuir a su apertura.

En otros complejos Mtpen se han encontrado que uno de los ángulos N-M-N es mayor de lo esperado, por ejemplo, en el complejos de Fe^{2+} (bajo spin) es de 108°

(Solans, 1994), para Co^{3+} (Moreno-Esparza, 1995) también de 108° y para Cu^{2+} (Moreno-Esparza, 1985) de 112° .

En la unidad de Ni^{2+} asimétrica todas las distancias Ni-N son diferentes. Las más pequeñas corresponden a los dos nitrógenos *trans* a los nitrógenos alifáticos, en segundo término se encuentran los dos nitrógenos alifáticos y en tercer lugar los dos nitrógenos aromáticos que son *trans* entre sí. También en la unidad simétrica hay diferentes distancias, aunque éstas se presentan lógicamente por parejas, y corresponden a grandes rasgos a las que ya se mencionaron: N(py *trans* Nalifático)-Ni, 2.071(7) Å, N(alifático)-Ni, 2.096 (6) Å y N(py *trans* py), 2.122 (7) Å. En la tablas 6.4 y 6.5 se muestran algunas distancias y ángulos seleccionados.

En la celda unitaria se encuentran tres percloratos que presentan desorden y una molécula de agua, que interactúa mediante un puente de hidrógeno con uno de los percloratos, la distancia O(1W)-O(33) es de 3.02 Å.

Tabla 6.4 Algunas distancias de enlace seleccionadas (Å)

Ni(1)-N(1)	2.060(6)
Ni(1)-N(4)	2.090(7)
Ni(1)-N(5)	2.093(7)
Ni(1)-N(6)	2.103(7)
Ni(1)-N(3)	2.110(7)
Ni(1)-N(2)	2.127(7)
Ni(2)-N(1')	2.071(7)
Ni(2)-N(2')	2.096(6)
Ni(2)-N(3')	2.122(7)

Tabla 6.5 Algunos ángulos seleccionados (grados)

Cation asimétrico		Cation simétrico	
N(1)-Ni(1)-N(4)	114.7(3)	N(1')#1-Ni(2)-N(1')	115.4(4)
N(1)-Ni(1)-N(5)	81.7(3)	N(1')#1-Ni(2)-N(2')	91.1(3)
N(4)-Ni(1)-N(5)	161.7(3)	N(1')-Ni(2)-N(2')	89.8(3)
N(1)-Ni(1)-N(6)	162.3(3)	N(1')#1-Ni(2)-N(2')#1	89.8(3)
N(4)-Ni(1)-N(6)	80.5(3)	N(1')-Ni(2)-N(2')#1	91.1(3)
N(5)-Ni(1)-N(6)	84.8(3)	N(2')-Ni(2)-N(2')#1	178.2(4)
N(1)-Ni(1)-N(3)	86.2(3)	N(1')#1-Ni(2)-N(3')	162.2(3)
N(4)-Ni(1)-N(3)	91.4(3)	N(1')-Ni(2)-N(3')	80.9(3)
N(5)-Ni(1)-N(3)	81.3(3)	N(2')-Ni(2)-N(3')	81.2(3)
N(6)-Ni(1)-N(3)	103.0(3)	N(2')#1-Ni(2)-N(3')	97.5(3)
N(1)-Ni(1)-N(2)	89.3(3)	N(1')#1-Ni(2)-N(3')#1	80.9(3)
N(4)-Ni(1)-N(2)	88.9(2)	N(1')-Ni(2)-N(3')#1	162.2(3)
N(5)-Ni(1)-N(2)	99.8(3)	N(2')-Ni(2)-N(3')#1	97.5(3)
N(6)-Ni(1)-N(2)	81.7(3)	N(2')#1-Ni(2)-N(3')#1	81.2(3)
N(3)-Ni(1)-N(2)	175.2(3)	N(3')-Ni(2)-N(3')#1	84.1(4)

7. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES

Los resultados obtenidos permiten concluir que el estudio cinético en disolución acuosa puede explicarse satisfactoriamente dentro del modelo de Eigen Wilkins. Si se considera que la variación de la reactividad del ligante varía con su carga eléctrica debido al efecto de ésta sobre la estabilidad del complejo de esfera externa. Los parámetros cinéticos encontrados ($k_{\text{tpen}} = 1510 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{Htpen}} = 671 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{H}_2\text{tpen}} = 104 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{H}_3\text{tpen}} = 58.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{H}_4\text{tpen}} = 2.68 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) concuerdan con otros determinados previamente (Moreno-Esparza, 1985) mediante un método diferente. Asimismo, los valores determinados nuevamente para las constantes de acidez del ligante tpen ($\text{pK}_{\text{a}_1} = 7.02$; $\text{pK}_{\text{a}_2} = 4.76$; $\text{pK}_{\text{a}_3} = 3.35$; $\text{pK}_{\text{a}_4} = 3.07$) coinciden con los de un trabajo anterior (Anderegg, 1977) considerando que las condiciones son ligeramente diferentes.

La cinética en metanol, en cambio, resultó más difícil de estudiar debido a la facilidad con que se forman complejos de níquel con las diferentes bases de Lewis presentes en las disoluciones. A pesar de las dificultades, se logró caracterizar la reacción en un solo conjunto de condiciones y proponer un mecanismo que explica la complejidad del comportamiento cinético. Los fundamentos de esta propuesta se basan nuevamente en el modelo de Eigen y Wilkins y en resultados experimentales anteriores.

El comportamiento ácido base del ligante en metanol resulta similar al observado en agua en las dos primeras constantes de acidez ($\text{pK}_{\text{a}_1} = 8.02$; $\text{pK}_{\text{a}_2} = 6.03$). Las diferencias en los valores de pKa se pueden explicar a través de la menor basicidad del metanol respecto al agua. Es importante resaltar que los resultados obtenidos en la química ácido base de este estudio en metanol indican que la metodología empleada es válida y produce resultados congruentes.

La estructura del complejo resultó ser octaédrica distorsionada, aparentemente por efectos estéricos propios del ligante, ya que la estructura es muy similar a otras determinadas para iones metálicos que difieren en número de oxidación, en configuración electrónica y en radio iónico.

Al concluir este trabajo se pueden sentar las bases de varios estudios posteriores que complementen los objetivos planteados en éste. Por ejemplo, se puede intentar estudiar la

cinética en metanol en un intervalo de pH, pero para esto será muy importante conseguir un sistema amortiguador ácido base que no forme complejos con el ion níquel. Otra posibilidad es la de realizar un estudio exhaustivo del efecto de diferentes amortiguadores sobre la reacción de formación del complejo. De esta manera se podrá apoyar o desechar el mecanismo aquí propuesto.

Para determinar las dos constantes de acidez del tpen que no se pudieron evaluar en este trabajo se necesita cambiar las condiciones, en particular el electrolito que amortigua la fuerza iónica. Así se podría evitar que las especies ácidas del tpen precipiten y se lograría titularlas.

8. REFERENCIAS

- Anderegg, G. *et al*; *Helvetica Chimica Acta*; 60;123; (1977)
- Anderegg, G. und Wenk, F.; *Helvetica Chimica Acta*; 68; 2330 (1967).
- Basolo, F. and Pearson, R. G.; *Mechanisms of Inorganic Reactions*; 2nd Edition; John Wiley and Sons; New York; (1967).
- Bates, R. G.; *Pure and Applied Chemistry*; 18; 421; (1969)
- Bates, R.G.; Paabo, M. and Robinson; *Journal of Physical Chemistry*; 67; 1833; (1963).
- Bennetto, H. P. and Caldin, E. F.; *Journal of the Chemical Society, Section A*; 2191, 2198, 2207 (1971).
- Bojensen, G.; *Organic Mass Spectrometry*; 20; 413; (1985)
- Brintzinger, H. and Hammes, G. G.; *Inorganic Chemistry*; 12; 2402; (1966).
- Burgess, G.; *Metal Ions in Solution*; John Wiley & Sons; New York; (1978).
- Coetzee, J. F.; Ligand substitution kinetics of labile metal complexes in nonaqueous solvents; in Coetzee, J. F. and Ritchie, C. D; *Solute-Solvent Interactions*; Volume 2; Marcel Dekker Inc. 1976.
- Corbett, J. F.; *Journal of Chemical Education*; 49; 663; (1972).
- Dehn, W. M. and Heuse, E.O.; *Journal of the American Chemical Society*; 29; 1137; (1907).
- DeLigny, C.L. and Luykx, P.F.M.; *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*; 77; 154; (1958).
- DeLigny, C.L.; *et al*; *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*; 79; 699; (1960).
- Edwards, J. O.; *Journal of the American Chemical Society*; 76; 1540; (1954)
- Eigen, M.; *Pure and Applied Chemistry*; 6, 97 (1963).
- Espenson, J. H.; *Chemical kinetics and reaction mechanisms*; New York; McGraw-Hill; (1981).
- Ferrer-Sueta, G.; Tesis profesional; Facultad de Química; UNAM; México; (1990).
- Funahashi, S. and Tanaka, M.; *Inorganic Chemistry*; 8; 2159; (1969).
- Gagné, R. R.; *et al*; *Inorganic Chemistry*; 21; 254; (1982).
- Galster, H.; pH Measurement; VCH, Weinheim; (1991).
- Holyer, R. H. *et al*; *Inorganic Chemistry*; 5; 622; (1966).
- Huheey, J. H.; *Inorganic Chemistry*; Harper and Row; London; (1975).
- Ishihara, K; Funahashi, S and Tanaka, M.; *Inorganic Chemistry*; 22; 2564; (1983).

- Jones, J.P, Billo, E.J. and Margerum, D.W.; *Journal of the American Chemical Society*; 92; 1875; (1970).
- Luz, Z. and Meiboom, S.; *Journal of Chemical Physics*; 40; 1066; (1964).
- Luz, Z.; *Journal of Physical Chemistry*; 51; 1206; (1968).
- Mandel, J. B.; Maricondi, C. and Douglas, B. D.; *Inorganic Chemistry*; 27; 2990; (1988).
- Marcus, Y.; *Pure and Applied Chemistry*; 62; 899; (1990).
- Margerum, D. W.; Rorabacher, D. B. and Clarke JR., J. F. G.; *Inorganic Chemistry*; 2, 667; (1963).
- Matthews, R. J. and Moore, J. W., *Inorganica Chimica Acta*; 6, 359, (1972).
- Merbach, A. E.; *Pure and Applied Chemistry*; 54; 1479; (1982).
- Moreno-Esparza, R. et al; *Acta Crystallographica*; enviado para su publicación (1995)
- Moreno-Esparza, R.; Tesis doctoral; Facultad de Química; UNAM; México; (1985).
- Neves, A, *et al* ; *Inorganica Chimica Acta*; 150; 183; (1988).
- Perrin, D. D. and Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*; 3rd edition; Pergamon Press; New York; (1988).
- Perrin, D. D. and Sayce, I. G. ; *Talanta*; 14; 833; (1967).
- Popovych, O and Tomkins, R. P. T.; *Nonaqueous Solution Chemistry*; John Wiley & Sons; New York (1981).
- Pray, A. R.; *Inorganic Syntheses*; Vol 5, 153; (1957).
- Rawlings, J., Wherland, S. and Gray, H. B.; *Journal of the American Chemical Society*; 99; 1968; (1977).
- Ringbom, A; *Formación de complejos en química analítica*; Madrid, Alhambra; (1979).
- Ritchie, C. D.; and Heffley, *Journal of the American Chemical Society*; 87; 5402; (1965).
- Rondini, S.; Mussini, P. R.; and Mussini, T.; *Pure and Applied Chemistry*; 59; 1549; (1987).
- Rorabacher, D. B.; MacKellar, W. J.; Shu, F. R. and Bonavita, S. M; *Analytical Chemistry*; 43; 561, (1971).
- Smith, R. M. and Martell, A. E.; *Critical Stability Constants*; Plenum Press; New York; (1976).
- Solans, X.; Ruiz-Ramírez, L.; Moreno-Esparza, R. Labrador, M and Escuer, A.; *Journal of Solid State Chemistry*; 109; 315; (1994).

-
- Tanaka, M. and Yamada, S.; *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*; 178; (1976).
 - Toflund, H. and Yde-Andersen, S. ; *Acta Chimica Scandinavica*; A35; 575; (1981).
 - Wilkins, R. G.; *Accounts of Chemical Research*; 3; 408; (1970).
 - Wilkins, R. G.; *Comments in Inorganic Chemistry*; 2; 187; (1983).
 - Wilkins, R. G.; Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes; 2nd Edition; VCH; Weinheim; (1991).
 - Yamada, S.; Kido, T and Tanaka; *Inorganic Chemistry*; 23; 2990; (1984).

LISTA DE FIGURAS

	pág
3.1 Estructura del ligante tpen.....	13
3.2 Diagrama de predominio para el sistema tpen/H ⁺	13
4.1 Síntesis del ligante.....	20
4.3 Espectros electrónicos de absorción en la región de ultravioleta de H _x tpen ^{x+} y Nitpen ²⁺	29
4.4 Espectros electrónicos de absorción en la región de ultravioleta de H _x tpen ^{x+} a diferentes valores de pH.....	29
5.1 Cambio en el espectro durante una corrida cinética típica.....	33
5.2 Trazo típico de absorbancia en función de tiempo a seis longitudes de onda diferentes. Promedio de cinco determinaciones.....	34
5.3 Ajuste no lineal a una gráfica de absorbancia en función de tiempo. Modelo de primer orden.....	35
5.4 Gráfica de la constante de pseudo primer orden observada en función de la concentración de reactivo en exceso.....	36
5.5 Resultados obtenidos con amortiguador de HCl/agua.....	36
5.6 Resultados obtenidos con amortiguador de ácido cloroacético y cloroacetato de sodio.....	37
5.7 Resultados obtenidos con amortiguador de ácido acético y acetato de sodio.....	37
5.8 Resultados obtenidos con amortiguador de HMES/MES ⁻	38
5.9 Resultados obtenidos con amortiguador de HTRIS ⁺ y TRIS.....	38
5.10 Resumen de resultados de cinética en disolución acuosa.....	40
5.11 Trazo típico de una corrida cinética en metanol con acetato como amortiguador.....	42
5.12 Diferencia entre los resultados experimentales y el ajuste de primer orden.....	42
5.13 Resultados experimentales y ajuste no lineal para la ecuación 5.2.....	43
5.14 Resultados experimentales y ajustes para cinética con amortiguador de HTRIS ⁺ /TRIS.....	44
5.15 Reacción de inicio en las cinéticas estudiadas sin amortiguador.....	45
5.16 Reacciones entre níquel y tpen en ausencia de amortiguador.....	46
5.17 Gráfica de las constantes de primer orden obtenidas con amortiguador de acetato en, función de la concentración total de níquel.....	48

	pág
5.18	Curvas de titulación obtenidas para determinar las constantes de acidez del ligante tpen en disolución acuosa..... 50
5.19	Curva de titulación de acetato de sodio en metanol 52
5.20	Curvas de titulación de disoluciones de cloruro de níquel y acetato de sodio, se incluye una curva de titulación de acetato de sodio con fines de comparación 53
5.21	Una de las curvas de titulación de tpen con HCl en metanol se observa la precipitación de una de las especies ácidas de tpen a $\text{pH} < 6$ 55
5.22	Imagen generada con PLUTO de la celda unitaria de $\text{Nitpen}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ 58
5.23	Dibujo de ORTEP de la unidad asimétrica de Nitpen^{2+} 59
5.24	Dibujo de ORTEP de la unidad simétrica de Nitpen^{2+} 60
6.1	Reacciones posibles entre tpen y $\text{Ni}(\text{II})$ a diferentes valores de pH 63
6.2	Resultados de la constante de velocidad de segundo orden y su ajuste a la ecuación 6.11 67
6.3	Relación entre la carga del ligante y la velocidad de formación del complejo con Ni^{2+} . Valores tomados de Burgess, 1978 p. 353; Margerum, 1973; Holyer, 1966 y este trabajo 69
6.4	Diagrama de distribución de especies de Ni^{2+} , acetato y cloruro en disoluciones similares a las empleadas para el estudio cinético en metanol. 71
6.5	Propuesta de esquema para la reacción de Ni con tpen en metanol..... 72
6.6	Esfera de coordinación del níquel en el catión asimétrico (izquierda) y en el catión simétrico (derecha) 75
6.7	A causa de la repulsión entre $\text{H}(11)$ y $\text{H}(41)$ uno de los ángulos del octaedro es de 114.7° . Se ha omitido la mayoría de los átomos por motivos de claridad 76

LISTA DE TABLAS

	pág
3.1	Constantes de velocidad para reacciones de sustitución de ligantes típicas para Ni^{2+} en disolución acuosa (Coetzee, 1976 p.340; Wilkins, 1991, p 210; Burgess, 1978, p. 353) 9
3.2	Parámetros y propiedades del agua y el metanol (Bennetto, 1971) 10
3.3	Constantes de velocidad para reacciones de sustitución de ligantes típicas para Ni^{2+} en metanol (Burgess, 1978, p. 389; Luz, 1964) 11
3.4	Constantes de acidez del ligante tpen 12
3.5	Constantes de estabilidad de algunos complejos metálicos de tpen (Anderegg, 1977) 14
3.6	Valores de la constantes de velocidad de formación de complejos de diversos metales con tpen (Moreno-Esparza, 1985, Wilkins, 1983) 15
4.1	Amortiguadores empleados en disolución acuosa 25
4.2	Concentraciones de Ni^{2+} y tpen empleadas para cinética en agua 26
4.3	Condiciones empleadas para cinética en metanol 27
4.4	Disoluciones utilizadas para la determinación de constantes de equilibrio 29
5.1	Resumen de resultados de los experimentos de cinética en agua 39
5.2	Constantes de primer orden obtenidas para los experimentos con amortiguador de ácido acético y acetato de sodio en metanol 47
5.3	Valores de constantes de acidez encontrados 50
5.4	Constantes de formación de complejos de níquel con acetato y cloruro 54
5.5	Resultados de las titulaciones de tpen en metanol 55
5.6	Coordenadas atómicas finales ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico 60
6.1	Constantes de velocidad calculadas según el ajuste de los valores experimentales a la ecuación 6.11 66
6.2	Concentraciones de las diferentes especies presentes en un experimento de cinética con acetato como amortiguador 70

	pág
6.3 Efecto del disolvente sobre las constantes de acidez del tpen y otras poliaminas..	74
6.4 Algunas distancias de enlace seleccionadas (Å).....	77
6.7 Algunos ángulos seleccionados (grados).....	78

Contenido

	pág
1. Resumen.....	4
2. Objetivos.....	5
3. Introducción.....	6
3.1. Estudios de formación de complejos de níquel en disolución.....	6
3.1.1. Cinética en disolución acuosa.....	6
3.1.2. Cinética en disolventes diferentes del agua.....	9
3.2. El ligante tpen.....	12
3.2.1. Cinética de formación de Ni(II) con tpen.....	14
3.3. Equilibrios en disoluciones no acuosas.....	16
3.3.1. El pH de disoluciones acuosas.....	16
3.3.2. El pH de disoluciones no acuosas.....	18
4. Metodología experimental.....	20
4.1. Reactivos.....	20
4.1.1. Síntesis del ligante.....	20
4.1.2. Síntesis del complejo Nitpen(ClO ₄) ₂	22
4.1.3. Otros compuestos sintetizados o purificados.....	23
4.1.4. Otros reactivos empleados.....	23
4.2. Condiciones generales para los estudios cinéticos.....	25
4.2.1. Condiciones en disolución acuosa.....	25
4.2.2. Condiciones en disolución de metanol.....	26
4.2.3. Detección de la reacción.....	27
4.3. Condiciones generales para los estudios de equilibrio.....	29
4.3.1. Condiciones en disolución acuosa.....	29
4.3.2. Condiciones en disolución de metanol.....	29
4.4. Equipo.....	31
4.5. Medición de pH en metanol.....	32
5. Resultados.....	33
5.1. Cinética de las reacciones.....	33
5.1.1. Experimentos en disolución acuosa.....	33

	pág
5.1.2. Experimentos en metanol.....	41
5.2. Constantes de acidez	49
5.2.1. Titulaciones de tpen en disolución acuosa	49
5.2.2. Titulaciones en metanol	51
5.2.2.1. Constante de ionización del ácido acético	51
5.2.2.2. Constante de formación de los complejos de níquel con acetato.....	52
5.2.2.3. Constantes de acidez de tpen	54
5.3. Estructura.....	56
6. Discusión.....	63
6.1. Cinética de reacción.....	63
6.1.1 Disolución acuosa.....	63
6.1.2 Disolución metanólica.....	69
6.2 Constantes de acidez del tpen	73
6.3 Estructura.....	75
7. Conclusiones y consideraciones finales.....	79
8. Referencias.....	81
Lista de figuras.....	84
Lista de tablas.....	86
Contenido.....	88