



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**“ESPECIACIÓN QUÍMICA DE QUINIZARINA CON LOS
IONES METÁLICOS Fe(III) Y Fe(II), UTILIZANDO
OCTANOL COMO DISOLVENTE”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRESENTA:

LUIS MIGUEL SÁNCHEZ JUÁREZ

ASESORAS:

DRA. MARÍA DEL ROSARIO MOYA HERNÁNDEZ

DRA. ADRIANA MORALES PÉREZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por haberme brindado la oportunidad de convertirme en un profesionista y en una mejor persona.

A la FES-C, por haberme brindado mi formación como profesional y por todas las satisfacciones que me obtuve en mí paso por ella.

Al proyecto PAPIIT IN208106. “Estudio teórico experimental de las interacciones entre fármacos-iones metálicos”, por el apoyo económico prestado en esta investigación.

A la cátedra de investigación IN1-68. “Especiación química de sistemas multirreaccionantes”, por el apoyo económico brindado en esta investigación.

Al laboratorio L-113 de Química Analítica de la FES-C por las facilidades prestadas para la utilización de las instalaciones y el equipo de laboratorio.

A la red de cómputo de la sección de Química Analítica, de la FES-C, por las facilidades prestadas para la utilización de sus servicios.

A la Dra. Rosario Moya Hernández por todo por todo el trabajo realizado en la dirección de este trabajo.

Al M. en C. Juan C. Rueda por todo su apoyo, su ayuda y por todos sus consejos, que le han dado una perspectiva más clara a mis objetivos profesionales.

A la Dra. Adriana Morales Pérez por el apoyo que me brindó para poder realizar esta tesis.

A los miembros del jurado por su tiempo y su trabajo en la revisión de esta tesis.

DEDICATORIAS

Para mi estrella más brillante en mis días más oscuros, porque no existen palabras para expresarte mi agradecimiento por todo lo que haces por mí. Con todo mi cariño para mi madre y mi amiga “REYNITA”.

Para la persona que me enseñó más que con palabras, con acciones; que el mejor camino para lograr lo que uno quiere es no rendirse jamás. Gracias papá por todo tu apoyo y comprensión.

Para Mary:

Porque sé que aún cuando ya no pudiera ni contar, puedo contar contigo.

Para Carlos, Gerardo y Diego.

Mis hermanos y mis amigos, porque los caminos más oscuros se aclaran cuando recuerdo que puedo contar con su apoyo en cualquier momento.

Para M. B. G. por supuesto.

Por tu ayuda en este trabajo, pero sobre todo por tu cariño, comprensión y paciencia. Me da mucho gusto poder compartir contigo este logro tan importante en mi vida. Gracias por orientarme cuando olvido por donde ir.

Para Miriam Jiménez

Por todos los buenos momentos que pasamos juntos, por todo el apoyo que me brindas en mis momentos difíciles, porque las caídas duelen menos cuando sabes que tienes amigos, y sabes que para mi, significas más que eso.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	9

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1 ANTECEDENTES	13
1.2 ANÁLISIS CON USO DE ENERGÍA RADIANTE, ESPECTROFOTOMETRÍA	16
1.3 INTERACCIÓN MATERÍA-ENERGÍA RADIANTE	18
1.4 LEY DE LAMBERT-BEER	19
1.5 APLICACIONES ANALÍTICAS	21
1.6 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS	22
1.7 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES	24
1.8 MÉTODOS COMPUTACIONALES.....	27
1.8.1 PROGRAMA TRIANG	27
1.8.2 PROGRAMA SQUAD	29

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1 MÉTODOS.....	33
2.2 PROGRAMAS COMPUTACIONALES	33
2.3 EQUIPO	33
2.4 REACTIVOS	33
2.5 MATERIAL	34
2.6 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA EL RANGO DE LONGITUD DE ONDA DE 300-700 nm	34
2.6.1 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz	34
2.6.2 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(III)	36

2.6.3 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Qz	37
--	----

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 RESULTADOS PARA EL RANGO DE LONGITUD DE ONDA DE 300-700 nm	40
3.2 ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE Qz, Fe(III) Y Fe(II)	40
3.2.1 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz	41
3.2.1.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG	43
3.2.1.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD.....	44
3.2.2 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(III)	46
3.2.3 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Qz	48
3.2.4 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz	51
3.2.4.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG	52
3.2.4.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD.....	53
3.2.5 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(II)	54
3.2.6 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Qz	55
3.3 ANÁLISIS PARA EL RANGO DE LONGITUD DE ONDA DE 550 A 700 nm	58
3.3.1 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz	58
3.3.1.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG	61
3.3.1.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD	62
3.3.2 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(III)	63
3.3.2.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG	65
3.3.2.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD.....	66
3.3.3 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Qz	67
3.3.3.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG	68

3.3.3.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD.....	69
3.3.4 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz	72
3.3.4.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG	74
3.3.4.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD.....	75
3.3.5 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz,	
MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(II)	75
3.3.5.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG	78
3.3.5.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD.....	78
3.3.6 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz,	
MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Qz	79
3.3.6.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG	81
3.3.6.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD.....	82
CONCLUSIONES	86
RECOMENDACIONES.....	88
BIBLIOGRAFÍA.....	90
ANEXO	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 Estructuras de algunos de los fármacos antraciclínicos más utilizados en el tratamiento quimioterapéutico del cáncer.....	6
Figura I.2 Estructura de la 1,4-Dihydroxiantraquinona	7
Figura 1.1 Estructura de las principales antraciclínicas más utilizadas en el tratamiento quimioterapéutico del cáncer.....	14
Figura 1.2 Representación gráfica del espectro electromagnético	17
Figura 1.3 Comportamiento ideal de los gráficos de variaciones continuas para la formación de complejos M_3L , ML y ML_2	23
Figura 1.4 Representación de la relación molar utilizada para determinar la estequiometría de los complejos formados cuando una reacción se analiza por el método de las relaciones molares	26
Figura 1.5 Algoritmo del programa TRIANG	27
Figura 3.1 Espectros de absorción de Qz, Fe(III) y Fe(II) a una concentración $3.0 \times 10^{-4}M$	40
Figura 3.2 Espectros de absorción obtenidos en el análisis espectrofotométrico de los sistemas de Fe(III)/Qz utilizando el método de variaciones continuas	42
Figura 3.3 Espectros de absorción obtenidos en el análisis espectrofotométrico de los sistemas Fe(III)/Qz utilizando el método de las relaciones molares	46
Figura 3.4 Espectros de absorción obtenidos en el análisis espectrofotométrico de los sistemas Fe(III)/Qz utilizando el método de las relaciones molares.....	48
Figura 3.5 Diagramas de distribución para las especies de Qz, a) $[Fe(III)] = 4.2 \times 10^{-5} M$ y $0 < [Qz] < 1.69 \times 10^{-4}M$, b) $[Qz] = 4.156 \times 10^{-5}M$ y $0 < [Fe(III)] < 1.65 \times 10^{-4}M$	50
Figura 3.6 Espectros de absorción obtenidos en el análisis espectrofotométrico de los sistemas de Fe(II)/Qz utilizando el método de las variaciones continuas	51
Figura 3.7 Espectros de absorción obtenidos para los sistemas de Fe(II)/Qz,	

utilizando el método de las relaciones molares	54
Figura 3.8 Espectros de absorción obtenidos para los sistemas de Fe(III)/Qz, preparados por el método de las relaciones molares	55
Figura 3.9 Espectros correspondientes a algunos de los sistemas preparados siguiendo el método de las variaciones continuas entre Fe(III)/Qz	59
Figura 3.10 Gráfico de variaciones continuas para Fe(III)/Qz cuyos valores de absorbancia corresponden al valor de longitud de onda de 590 nm.....	60
Figura 3.11 Espectros de absorción obtenidos para el sistema Fe(III)/Qz, preparados por el método de las relaciones molares.....	63
Figura 3.12 Gráfico de relaciones molares para el sistema Fe(III)/Qz, donde se mantuvo constante la concentración de Fe(III)	64
Figura 3.13 Espectros de absorción para los sistemas preparados entre Fe(III)/Qz, siguiendo el método de las relaciones molares	67
Figura 3.14 Coeficientes de absortividad molar de los complejos de Fe(III) con Qz	69
Figura 3.15 Diagrama de distribución de las especies de Fe(III) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, [Fe(III)]= 1.27×10^{-4} , $0 < [Qz] < 5.12 \times 10^{-4}$ M.....	70
Figura 3.16 Diagrama de distribución de las especies de Fe(III) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, [Qz]= 1.28×10^{-4} M, $0 < [Fe(III)] < 5.09 \times 10^{-4}$ M.....	70
Figura 3.17 Comparación de espectros simulados con los resultados de SQUAD (•) y los datos experimentales (-) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, [Qz]= 1.28×10^{-4} M, $0 < [Fe(III)] < 5.09 \times 10^{-4}$ M.....	71
Figura 3.18 Comparación de espectros simulados con los resultados de SQUAD (•) y los datos experimentales (-) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, [Fe(III)]= 1.78×10^{-4} M, $0 < [Fe(III)] < 5.12 \times 10^{-4}$ M	71
Figura 3.19 Espectros de absorción de los sistemas de Fe(II)/Qz preparados	

siguiendo el método de las variaciones continuas	72
Figura 3.20 Curva de variaciones continuas para el sistema Fe(II)/Qz a 600 nm....	73
Figura 3.21 Espectros de absorción para sistemas de Fe(II)/Qz, siguiendo el método de las relaciones molares	76
Figura 3.22 Gráfico de relaciones molares para el sistema Fe(II)/Qz, donde se mantuvo constante la concentración de Fe(II)	77
Figura 3.23 Espectros de absorción de algunos de los sistemas de Fe(II)/Qz, preparados siguiendo el método de las relaciones molares	80
Figura 3.24 Coeficientes de absorción molar de los complejos de Fe(II) con Qz	83
Figura 3.25 Diagrama de distribución de las especies de Fe(III) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, [Fe(III)]= 1.27×10^{-4} M, $0 < [Qz] < 5.12 \times 10^{-4}$ M	84
Figura 3.26 Diagrama de distribución de las especies de Fe(III) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, [Fe(III)]= 1.27×10^{-4} M, $0 < [Qz] < 5.12 \times 10^{-4}$ M	84
Figura 3.27 Comparación de espectros simulados con los resultados de SQUAD (-) y los datos experimentales (•), para el método de relaciones molares, [Fe(II)]= 1.29×10^{-4} M, $0 < [Qz] < 5.12 \times 10^{-4}$ M.....	85
Figura 3.28 Comparación de espectros simulados de SQUAD (-) y los datos experimentales (•), para el método de relaciones molares, [Qz]= 1.28×10^{-4} M, $0 < [Fe(III)] < 5.15 \times 10^{-4}$ M	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Resultados de TRIANG para el sistema Fe(III)/Qz cuando se analizan los datos del método de variaciones continuas.....	44
Tabla 3.2. Resultados de SQUAD para el sistema Fe(III)/Qz en el método de variaciones continuas.....	45
Tabla 3.3. Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(II)/Qz cuando se analizan los datos del método de variaciones continuas.....	52
Tabla 3.4. Composición y valores de $\log \beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(II)/Qz, con el método de variaciones continuas.....	53
Tabla 3.5. Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(III)/Qz	61
Tabla 3.6. Resultados de SQUAD para el sistema Fe(III)/Qz, con el método de variaciones continuas.....	62
Tabla 3.7. Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(III)/Qz cuando se analizan los datos del método de relaciones molares.....	65
Tabla 3.8. Composición y valores de $\log \beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(III)/Qz, con el método de relaciones molares, donde se mantuvo constante la concentración de Fe(III).....	66
Tabla 3.9. Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(III)/Qz cuando se analizan los datos del método de relaciones molares	68
Tabla 3.10. Composición y valores de $\log \beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(II)/Qz, con el método de relaciones molares.....	69
Tabla 3.11. Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(II)/Qz cuando se analizan los datos del método de variaciones continuas.....	74
Tabla 3.12. Composición y valores de $\log \beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(II)/Qz, con el método de variaciones continuas.....	75

Tabla 3.13. Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(II)/Qz cuando se analizan los datos del método de relaciones molares	78
Tabla 3.14. Composición y valores de $\log\beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(II)/Qz, con el método de relaciones molares, donde se mantuvo constante la concentración de Fe(II)	79
Tabla 3.15. Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(II)/Qz cuando se analizan los datos del método de relaciones molares, donde se mantuvo constante la concentración de Qz.....	81
Tabla 3.16. Composición y valores de $\log\beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(II)/Qz, con el método de relaciones molares, donde se mantuvo constante la concentración de Qz	82
Tabla A.1. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las variaciones continuas.....	96
Tabla A. 2. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Fe(III).....	97
Tabla A. 3. Sistemas preparados para analizarla formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Qz.....	98
Tabla A. 4. Sistemas preparados para el método de las variaciones continuas para el sistema Fe(II) y Qz.....	99
Tabla A. 5. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(II) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Fe(II).....	100
Tabla A. 6. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(II) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Qz.....	101
Tabla A. 7. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las variaciones continuas.....	102

Tabla A. 8. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Fe(III).....	103
Tabla A. 9. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Qz.....	104
Tabla A. 10. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(II) y Qz por el método de las variaciones continuas.....	105
Tabla A. 11. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(II) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Fe(II).....	106
Tabla A. 12. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Fe(II).....	107

RESUMEN

En la actualidad el hombre utiliza los medicamentos como uno de los medios más frecuentes para combatir aquellas alteraciones que le impiden a su cuerpo funcionar de manera normal.

Desde la antigüedad el hombre a buscado curar estas alteraciones (llamadas enfermedades) utilizando entre otras cosas, diversos tipos de medicamentos sobre todo de origen natural. En nuestros días, con el avance de las ciencias y sobre todo de la química y la medicina, el hombre ha logrado sintetizar y/o aislar una gran cantidad de medicamentos para curar un gran número de enfermedades. Aunque una gran cantidad de estas son curables, existen algunas que solo pueden controlarse y algunas otras que son definitivamente incurables.

No todos los medicamentos que se utilizan son infalibles y además existen algunos que pueden provocar efectos secundarios a personas alérgicas o provocar dichos efectos bajo cualquier circunstancia. En este segundo caso se encuentran entre otros, los medicamentos derivados de antraciclinas destinados al tratamiento de neoplasias malignas, dichos medicamentos detienen la reproducción celular incontrolada pero provocan cardiotoxicidad en los pacientes tratados.

Estudios realizados revelan que los efectos cardiotóxicos están mediados por radicales libres que se forman a partir de los grupos carbonilo de la molécula de antraquinona (que es la molécula a partir de la cual se sintetizan las antraciclinas). Para tratar de disminuir estos efectos se ha planteado remodelar la estructura de las antraciclinas modificando los enlaces en los grupos carbonilo con enlaces sencillos de oxígeno-hierro.

En este trabajo se investigó la posibilidad de formación de complejos entre la molécula de Quinizarina (nombre de la antraciclina utilizada para sintetizar los principales fármacos antraciclínicos) y los iones metálicos Fe(III) y Fe(II). Los análisis se realizaron preparando sistemas experimentales, basados en los métodos de relaciones molares y variaciones continuas. Estos sistemas se analizaron después por espectrofotometría UV-Vis.

Con los resultados obtenidos se realizaron los análisis gráficos característicos de los métodos de relaciones molares y variaciones continuas con lo cual se logró observar que en los sistemas estudiados, los complejos formados no son muy estables ni de estequiometría claramente definida, se pudo analizar también la posibilidad de formación de más de un complejo entre cada metal y la Quinizarina.

Esta investigación se realizó además, utilizando los programas computacionales TRIANG y SQUAD los cuales ayudan a determinar el número de especies químicas que absorben radiación en un sistema experimental y a determinar la estequiometría y valor de las constantes de formación de complejos respectivamente a partir de valores de absorbancia a diferentes composiciones químicas.

En base a los resultados de los análisis con el programa TRIANG, se realizaron los estudios pertinentes con el programa computacional SQUAD, para determinar los valores de $\log \beta$ de aquellos complejos, que de acuerdo a la naturaleza química tanto de los iones metálicos como del ligante son más factibles de formarse. Ayudándonos tanto de valores estadísticos como de conocimientos en química se reportan al final las constantes de formación de diferentes complejos formados entre la Quinizarina y los iones metálicos Fe(III) y Fe(II).

INTRODUCCIÓN

El cáncer es una de las enfermedades más devastadoras en la actualidad, dicho mal se caracteriza por un cambio en los mecanismos de control que regulan la proliferación y diferenciación celular. Aquellas células que han sufrido una transformación cancerígena (llamada también neoplasia maligna) manifiestan, en diferentes grados, cuatro características que las distinguen de las células normales, dichas características son: Proliferación incontrolada, indiferenciación y pérdida de función, invasividad, y metástasis^{Katzung, B. G. (2002)}.

En la actualidad existen tres estrategias básicas para el tratamiento de un cáncer establecido y estas son, la escisión quirúrgica, la radioterapia y la quimioterapia, la aplicación de cada uno de estos tratamientos depende del tipo de tumor y de su fase de desarrollo.

Este trabajo de investigación está vinculado con el tratamiento del cáncer por la vía de la quimioterapia, la cual es un procedimiento que se aplica desde la década de los cincuentas, y consiste en la administración de medicamentos, preferentemente por vía intravenosa destinados a destruir total o parcialmente las células tumorales.

Por más de cincuenta años la ciencia ha hecho un gran esfuerzo por desarrollar medicamentos para el tratamiento quimioterapéutico del cáncer, en la actualidad los fármacos utilizados pueden dividirse en dos categorías generales: Fármacos citotóxicos y hormonas. El término “fármaco citotóxico” se aplica a cualquier fármaco que pueda lesionar o matar células. En la práctica el término se utiliza de forma más restrictiva para referirse a fármacos que inhiben la división celular y que son potencialmente útiles en la quimioterapia antineoplásica. Las hormonas son fármacos que suprimen la secreción hormonal o antagonizan la acción de las hormonas^{Rang, H.P. & Dale, M.M. (2002)}.

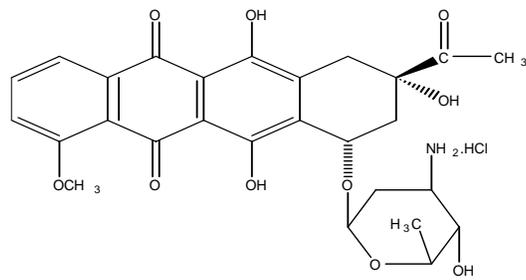
Los antibióticos citotóxicos y en especial un conjunto de ellos, clasificados como antraciclinas son parte primordial en esta investigación, ya que son medicamentos extensamente usados en la quimioterapia del cáncer convencional de tumores sólidos y afecciones hematológicas. A pesar de la extensiva y prolongada utilización de estos medicamentos, su mecanismo de acción permanece incierto y sujeto a considerable controversia aunque muchos estudios revelan que estos actúan a nivel celular inhibiendo o degradando la síntesis de ácidos nucleídos ADN y ARN ^{Okpako, D. T. (1991)}.

Algunas de las antraciclinas más comunes son la Doxorubicina, Epirubicina, Mitozantrona, Dactinomicina, Bleomicina, Mitomicina, Daunomicina, Piroxantrona y Losoxantrona. Todos estos medicamentos actúan a nivel celular y su uso produce también efectos indeseados en los pacientes, estos efectos secundarios son entre otros, cardiotoxicidad, fibrosis pulmonar y lesiones renales.

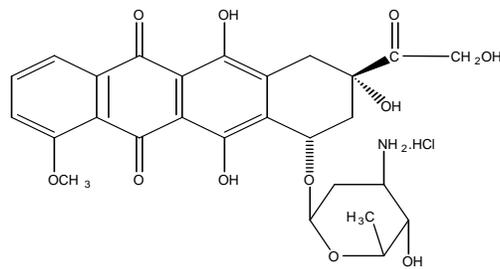
Podrá notarse que a pesar de la existencia de muchos medicamentos destinados a tratar el cáncer, estos presentan efectos secundarios que restringen y/o condicionan su aplicación.

Aunque la causa de la toxicidad cardiaca de los antibióticos de antraciclina no se conoce en su totalidad, se ha sugerido que podría estar relacionada con la porción hidrocarbonada de la molécula.

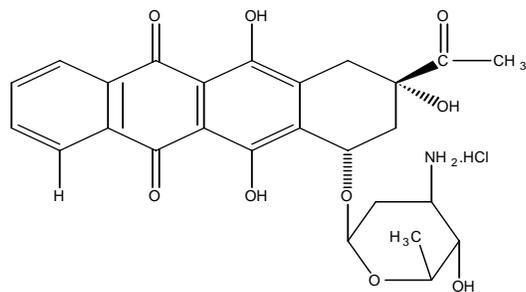
Las siguientes estructuras químicas corresponden a algunos de los medicamentos a base de antraciclina más utilizados en la quimioterapia del cáncer.



a



b



c

Figura 1.1. Estructuras de algunos de los fármacos antraciclínicos más utilizados en el tratamiento del cáncer, a) Daunomicina b) Doxorubicina, c) Idarrubicina.

Puede advertirse que en las moléculas anteriores existe una parte en su estructura que es la base para formar cada uno de estos medicamentos, dicha estructura corresponde a una antraquinona muy importante en la industria, esta antraquinona se llama 1,4-Dihidroxiantraquinona y se le conoce más comúnmente como Quinizarina (Qz es la abreviatura que se utilizará de aquí en adelante para referirse a esta molécula) y presenta la siguiente estructura:

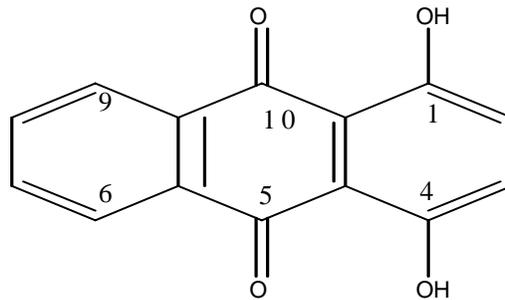


Figura 1.2. Estructura de la 1,4-Dihidroxiantraquinona.

La Qz es un hidrocarburo policíclico aromático que contiene dos grupos carbonilo opuestos en las posiciones 5 y 10. Es un polvo amarillo o gris claro a gris-verde; insoluble en agua. En la naturaleza se encuentra en las plantas (aloe, sena), hongos, líquenes; en la industria se produce por métodos como la condensación de benceno y anhídrido ftálico y reacción de Diels-Alder.

Esta antraquinona se utiliza para la producción de compuestos coloridos, antioxidantes e inhibidores para la polimerización; se utiliza también como un fungicida y pesticida, como tinte, fotoiniciador, aditivo en lubricantes y como modelo para los antibióticos antitumorosos antraciclínicos ^{Quinti L & Allen N. S., et. al. (2003)}.

Hasta el momento las investigaciones realizadas con el objetivo de determinar el origen de la cardiotoxicidad de los medicamentos antraciclínicos, han sugerido que dichos efectos nocivos se deben a la producción de radicales peróxido ($\cdot\text{O}_2$) a partir de los grupos carbonilo de la molécula de antraquinona, originados en un ciclo redox en el que está implicado el intermediario semiquinona, generado por reducción de la antraquinona, mediante los agentes reductores biológicos (NADPH y NADH) ^{Cheng, G. & Qu H., et. al.(2002)}.

En este contexto, la complejación de antraciclina por iones metálicos sugiere proveer de menos compuestos cardiotóxicos. Se propone la utilización del hierro para dicha remodelación ya que este se absorbe fácilmente en el cuerpo de manera natural.

El hierro es un elemento esencial para la vida, puesto que participa prácticamente en todos los procesos de oxidación reducción. Lo podemos hallar formando parte esencial de las enzimas del ciclo de Krebs, en la respiración celular y como transportador de electrones en los citocromos. Está presente en numerosas enzimas involucradas en el mantenimiento de la integridad celular, tales como catalasas, peroxidases y oxigenasas. El hierro es imprescindible para la formación de hemoglobina. Cada molécula de ésta contiene un átomo de hierro. La hemoglobina es la molécula que transporta el oxígeno que recoge de los pulmones hasta las células de todos los órganos y sistemas del cuerpo humano ^{Bennet, P. N.(2003)}.

Tomando en cuenta que el medicamento actúa a nivel de célula donde el entorno químico es netamente hidrofóbico, para que nuestros estudios sean extrapolables a lo que sucede en el cuerpo humano, se decidió utilizar como disolvente al octanol, que es un solvente que se emplea para reproducir los fenómenos químicos que ocurren a nivel celular ^{Bodini M. E. (1997)}.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la interacción entre la molécula de Quinizarina y los iones metálicos Fe(III) y Fe(II), utilizando octanol como disolvente; a través de la espectrofotometría UV-Vis. Para determinar la formación de complejos, su composición y las correspondientes constantes de equilibrio, estos estudios se realizarán utilizando los programas computacionales TRIANG y SQUAD.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Utilizar la técnica de la espectrofotometría UV-Vis y el diseño experimental de los métodos de variaciones continuas y relaciones molares para determinar la formación y composición de los complejos que se forman entre la Quinizarina y los iones Fe(III) y Fe(II) utilizando octanol como disolvente.

- Confirmar la presencia de las diferentes especies formadas entre la Quinizarina y los iones Fe(III) y Fe(II), utilizando los valores de absorbancia obtenidos espectrofotométricamente y el programa computacional TRIANG.

- Determinar el valor de las constantes de equilibrio de los complejos formados entre la Quinizarina y los iones metálicos Fe(III) y Fe(II), utilizando los valores obtenidos espectrofotométricamente y el programa computacional SQUAD.

Capítulo 1

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 ANTECEDENTES

En la actualidad el tratamiento quimioterapéutico del cáncer se realiza con medicamentos derivados de antraciclinas, dentro de dichos medicamentos los más utilizados son la daunomicina, doxorubicina, idarrubicina, epirubicina, aclarubicina y otros. El uso clínico de estos medicamentos ha sido obstruido por los suficientes efectos tóxicos laterales, entre ellos una inducción de cardiotoxicidad relacionada con la dosis. Se han realizado estudios y se ha concluido que esta cardiotoxicidad esta mediada por radicales libres, a través de la formación de radicales de semiquinona antraciclina y por niveles tóxicos intracelulares de derivados 13-dihidro causando disfunción cardiaca.

En este contexto la complejación de antraciclina por iones metálicos sugiere proveer de menos compuestos cardiotóxicos.

Se han realizado estudios con la quelamicina, un derivado triférrico de la doxorubicina, fue el primer complejo metálico propuesto para reducir la cardiotoxicidad. A partir de esto, varios estudios intentan identificar la naturaleza real de los complejos de Fe-Doxorrubicina (Fe(Dox)). A través del uso de datos espectroscópicos UV-Vis, la formación de complejos estables $[Fe(Dnr)_3]$ y $[Fe(Dox)_3]$ ha sido propuesta por diversas investigaciones. Por otro lado Bachurt y sus colaboradores han sugerido que la complejación de Fe(III) con doxorubicina podría conducir al menos dos especies: Una fue la especie monomérica 1:1 Fe(III):Dox y la segunda fue un oligómero o polímero resultado de la interacción de dos o más especies monoméricas ^{Bachurt, N.R. & Frieman, R. D.(1984)}.

Recientemente se ha reportado que solamente un alto exceso de ligante puede estabilizar la especie monomérica $[Fe(III)-Dnr]$ en solución acuosa, en tanto que a una relación molar

metal-ligante de 1:3 la formación de estructuras poliméricas es favorecida ^{Matzanke, B. F. & Hill, E. et. al (1992)}.

En la figura 1.1 puede observarse que la daunomicina, adriamicina, doxorubicina, idarrubicina, daunorubicina etc. Presentan el mismo grupo cromóforo y proporcionan sitios idénticos de enlace para muchos iones metálicos estudiados, a través de los oxígenos [C(11)-O C(12)=O].

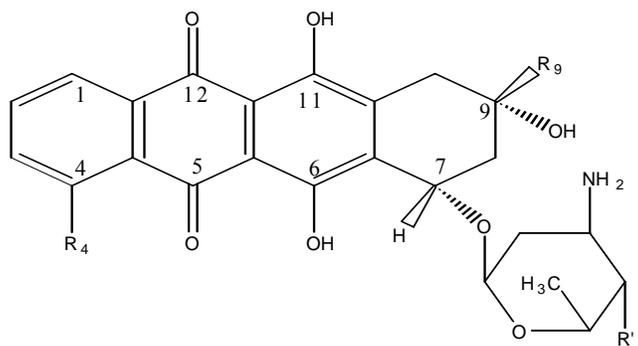


Figura 1.1. Estructura base de las principales antraciclínas utilizadas en el tratamiento quimioterapéutico del cáncer. Los grupos R_4 , R_9 , R'_4 , difieren para cada medicamento.

Como sea, muchas diferencias químicas y biológicas fueron reportadas para los complejos de Fe(III) con ambas antraciclínas. Las especies propuestas de $[\text{Fe}(\text{Dnr})_3]$ y $[\text{Fe}(\text{Dox})_3]$ difieren considerablemente aún en los espectros de absorción.

Finalmente, la habilidad de enlazarse de la Qz y su derivado ácido 2-sulfónico, modelos simples para estudiar la habilidad de coordinación de los medicamentos de antraciclina fueron estabilizados alrededor de iones de Fe(III). Se mostró que el Fe(III) forma dos

especies con Qz a proporciones molares de metal ligante 1:1 y 2:1. Las especies formadas en el último caso fueron estructuralmente caracterizadas y mostraron el papel enlazador del medicamento ^{Fiallo, Marina M. L. & Garnier-Suillerot, A. (1999)}

En este trabajo, la atención se centra en determinar si existe formación de complejos entre Qz y los iones metálicos Fe(II) y Fe(III), por lo que es importante saber si existen estudios previos que analicen la formación de complejos entre Qz y algún ion metálico. Las investigaciones sobre la especiación de complejos de Qz no está muy avanzada todavía, reportes de estudios realizados por H.D. Coble y H. F. Holtzclaw en 1974 reportan que prepararon y calcularon la estabilidad del complejo 2:3 entre Cu(II):Qz ^{Coble, H. D. & Holtzclaw, H. F. et. al. (1974)}

En 1979 M. P.H. Merrell preparó y caracterizó, usando análisis elementales de espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía electrónica, susceptibilidad magnética y espectroscopía de resonancia electrónica paramagnética, los complejos 1:1 entre cada uno de los metales: Mn(II), Co(III), Cu(II), Zn(II) y Ru(II) y Qz ^{Merrell, P. H. 1979}

En enero de 1982 Robert Kiraly y R. Bruce Martin utilizaron la espectrofotometría y la potenciometría para calcular las constantes de estabilidad para el enlace ion metálico-Qz, obtuvieron diferentes valores de constante dependiendo del tipo de metal enlazado a la Qz. Los valores reportados son los siguientes (el valor entre paréntesis corresponde al logaritmo de las constantes de estabilidad). Fe(III)-Qz (11.0); Th(IV)-Qz(10.3); Tb(III)-Qz(7.2); Zn(II)-Qz(4.5); Mg(II)-Qz(3.7); Ca(II)-Qz(3.3) ^{Kiraly, R. & Martin, R. B. (1982)}

M. Roman y A. Fernández-Gutiérrez en 1986 mencionan la formación de un complejo 1:1 entre 1,4- Dihidroxiantraquinona con Y(III) en solución 20-80% de agua-etanol. La

constante determinada del complejo en solución es de $\log K = 4.75$. El complejo sólido de 1,4-Dihidroxiantraquinona-Y(III) se preparó y estudio por espectroscopía de infrarrojo y análisis térmico ^{Roman, M. & Fernandez-Gutierrez A. et. al.(2004)}.

En 1987 J. Sharma, H. B. Sigh sintetizaron y caracterizaron polímeros de coordinación de La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Dy(III) y Ho(III) con Qz. Sus momentos magnéticos, espectros de infrarrojo y espectros electrónicos, se estudiaron para establecer su estructura. Se determinó que todos los poliquelatos son amorfos, de color oscuro, polvos insolubles en solventes orgánicos y ligeramente solubles en DMF. Estudios termogravimétricos realizados a estos poliquelatos indican una alta temperatura de descomposición de los poliquelatos mayor que los ligantes. La constante dieléctrica, la pérdida dieléctrica, todas a varias frecuencias, así como la conductividad de los poliquelatos preparados, fueron reportadas. Los datos analíticos sugieren una estequiometría 2:3 metal-ligante en dichos poliquelatos ^{Sharma, J. & Singh, H. B. (1987)}.

1.2 ANÁLISIS CON USO DE ENERGÍA RADIANTE, ESPECTROFOTOMETRÍA

Desde hace varias décadas, se realizan análisis cualitativos o cuantitativos utilizando métodos que se basan en la interacción entre la materia y la energía radiante.

Se define a la energía radiante como aquella energía que se propaga en un movimiento ondulatorio sin transferencia de materia. Este término se usa de manera general para referirse a la radiación electromagnética ^{Fisher, R. B., & Peters, D. G. (1971)}.

La longitud de onda (λ) por el cual es transmitida la energía radiante varía en un intervalo muy amplio, la magnitud de esta longitud se utiliza como parámetro para clasificar las formas de radiación electromagnética. En la figura 1.2 se muestra la representación esquemática del espectro electromagnético.

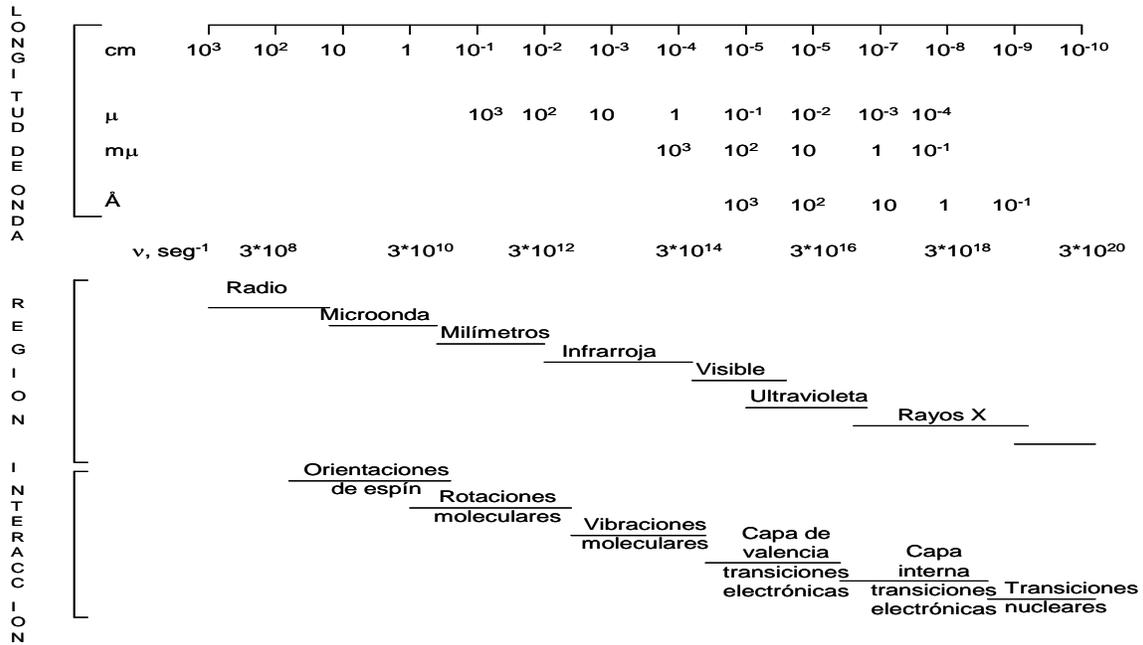


Figura 1.2. Representación gráfica del espectro electromagnético.

Aunque en el espectro puede observarse que se han denominado diversas zonas como, radio, microonda, infrarrojo, etc., en realidad es un espectro continuo y no existe un límite determinado entre cada una de estas zonas.

Las ondas por las cuales es transportada la energía radiante consisten en desplazamientos eléctricos y magnéticos que ocurren en ángulo recto con la dirección de la propagación, debido a esto se denomina espectro electromagnético.

No existe duda de que la radiación electromagnética es energía, ya que exhibe propiedades características de otras formas de energía, y puede de hecho ser transformada en otras formas de energía como calor y electricidad. También se sabe que la energía de la radiación electromagnética consiste en pequeños paquetes, llamados fotones o cuantos. La cantidad de energía por fotón varía de un tipo de radiación a otro, pero todo fotón de una longitud de onda dada tiene la misma energía que otro fotón que se mueva a la misma longitud de onda.

La radiación electromagnética cuyas ondas son todas de una sola longitud de onda se llama monocromática, y en el caso contrario, la radiación policromática está constituida por ondas que no son todas de la misma longitud.

1.3 INTERACCIÓN MATERIA-ENERGÍA RADIANTE

La materia y la energía interactúan básicamente por dos métodos, la absorción y la emisión.

Esto puede suceder solo si un átomo, molécula y otra partícula de materia absorbe un fotón, entonces esa partícula se vuelve más energética y viceversa. Estas dos consideraciones están subyacentes en todos los métodos analíticos que se basan en la absorción y emisión de energía. La energía total de una partícula de materia es la suma de varias componentes, las tres más importantes son la energía electrónica, energía vibracional y la energía rotacional.

En el caso de la energía electrónica, los electrones de un átomo se agrupan en las órbitas de menor energía, a este estado del átomo se le ha denominado, estado fundamental, sin embargo, si se le suministra la energía adecuada, uno o más electrones pueden migrar a un orbital de mayor energía. Se dice en esta caso que el átomo se encuentra en un estado excitado. Es así, que existen elementos que requieren cierta cantidad de energía para pasar de su estado basal al estado excitado, y fotones que pueden suministrar tales cantidades de energía. Es necesario mencionar que dicha energía no solo se puede suministrar con ayuda de fotones sino también utilizando otros medios como por ejemplo el calor.

Cuando un átomo retorna a su estado fundamental, dicho átomo sufre una pérdida de energía, normalmente en la forma de un fotón de radiación electromagnética emitido.

1.4 LEY DE LAMBERT-BEER

Esta ley combinada se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$\log I_0/I = abc$$

Ec. 1.1

Si la unidad grueso de la muestra “b”, que comúnmente se llama recorrido de la muestra, se expresa en centímetros, y el factor de concentración “c”, en gramos de substancia absorbente por litro de solución, la constante a se designa como absortividad.

Resulta conveniente especificar c en términos de concentración molar, mientras “ b ” sigue en unidades de centímetros. En este caso, la ley de Lambert-Beer se escribe de la siguiente forma:

$$\log I_0/I = \epsilon bc$$

Ec. 1.2

En la cual ϵ se denomina como la absorptividad molar.

La cantidad $\log(I_0/I)$ se define como la absorbancia y se representa por el símbolo A . Algunos instrumentos están calibrados directamente en unidades de absorbancia. La cantidad no logarítmica (I_0/I) se llama transmitancia y el producto $(I/I_0) * 100$ es el porcentaje de transmitancia.

La solución que se analiza puede entrar en interacción con la radiación incidente por otros mecanismos, además de absorción de fotones por el soluto cuya concentración es “ c ”. El propio disolvente, o algún otro componente indeseado, pueden absorber alguna radiación. Ocurre algo de reflexión en toda intercara entre la pared del recipiente de la muestra, y entre la pared y el aire circundante. Los errores procedentes de estas interacciones extrañas se eliminan fácilmente si no se toma como valor I_0 , el valor de la intensidad de la radiación incidente sobre la solución, sino la intensidad transmitida por la solución con concentración cero del componente que se desea analizar, contenida en una celda de las mismas características y con la radiación de la intensidad incidente sobre la celda. Así toda absorbancia aparente queda cancelada Fisher, R. B., & Peters, D. G. (1971).

Como se ha mencionado anteriormente, el tipo de aparato que se necesita utilizar para obtener diferentes medidas de absorción depende del tipo de análisis y por lo tanto del valor de la energía necesaria. En este trabajo estamos interesados en obtener medidas de absorción de las regiones ultravioleta y visible, y por eso trabajamos con un espectrofotómetro (PERKIN HELMER) que nos proporciona la fuente de energía necesaria para dicho trabajo. Solo resta mencionar que hoy en día existen numerosos espectrofotómetros comerciales, algunos se han diseñado solo para la región visible, algunos otros se aplican en las regiones ultravioleta y visible y algunos cuantos pueden realizar medidas desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano (185 a 300 nm).

1.5 APLICACIONES ANALÍTICAS

El método analítico que se basa en la interacción materia-energía radiante, es el método de absorción, en el cual se mide la longitud de onda o radiación absorbida por la muestra. Esto se fundamenta en el número de fotones absorbidos y estos están en función de la concentración y tipo de átomos, iones o moléculas presentes en la muestra que se analiza^{Skoog, D. A., & Leary, J. J. (1994)}.

Las muestras que se analizan, a menudo se encuentran en forma líquida aunque también pueden analizarse muestras en cualquier otro estado físico. La muestra interacciona con la energía radiante y absorbe cierta cantidad de energía, la parte que no es absorbida ni eliminada de algún modo, pasa a un detector para su medición.

Las mediciones de energía radiante emitida por átomos, iones o moléculas excitados son útiles para análisis cualitativos o cuantitativos. La energía necesaria para llevar a estas partículas a estados excitados puede ser proporcionada por varios métodos y/o aparatos.

La espectrofotometría es una técnica muy utilizada en la actualidad para realizar el análisis de uno o varios componentes presentes en una solución, calcular constantes de equilibrio y nos ayuda también a determinar la composición de complejos formados, apoyándose de tres métodos, los cuales son:

- Método de las variaciones continuas
- Método de las relaciones molares
- Método de la relación de pendientes.

1.6 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

Consideremos la siguiente reacción:



En la cual el complejo es coloreado y M y L incoloros o que al menos no absorben apreciablemente a la longitud de onda de absorción del complejo.

Se preparan soluciones de M y L a una misma concentración conocida y con estas soluciones se preparan una serie de mezclas en las cuáles la concentración de M + L es constante pero en la que la relación de M a L varía.

Se mide la absorbancia de cada una de las mezclas preparadas a la longitud (o rango de longitudes de onda) óptima y se representan estos valores de absorbancia frente a la fracción molar de L, la gráfica representará un máximo a la fracción molar que corresponde a la composición del complejo formado. Si el complejo predominante es ML_2 , el máximo se presenta a la fracción molar de $L = 2/(2+1) = 0.667$.

Fracción molar de L en $M_aL_b = b/b+a$ ($=0.667$ cuando $b=2$ y $a = 1$)

Si la especie predominante fuera M_3L , el máximo se presentaría a una fracción molar de $L = 1/(1+3) = 0.250$ ^{Harris, D. C. (2001)}.

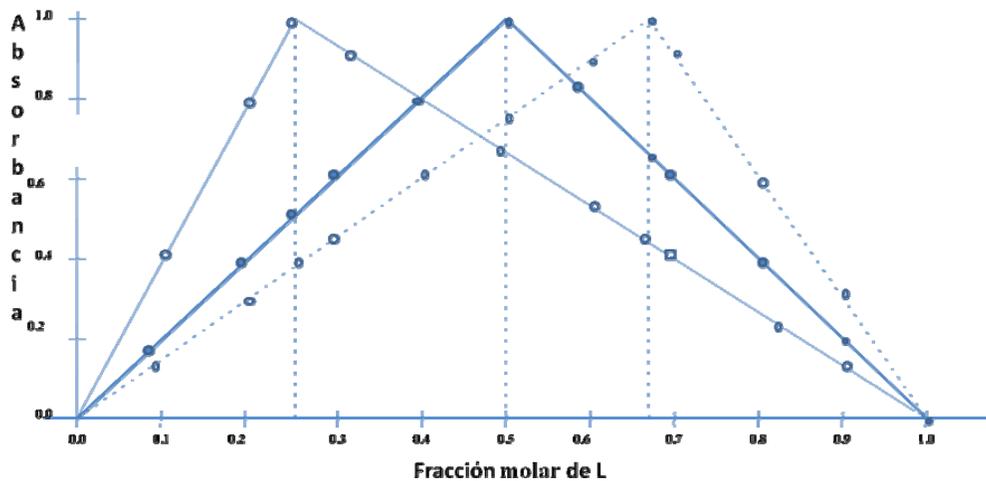


Figura 1.3. Comportamiento *ideal* de los gráficos de variaciones continuas para la formación de complejos M_3L , ML y ML_2

Cuando se utiliza este método, es necesario tomar varias precauciones; en primer lugar, éste método requiere que *solo se forme un único complejo metal-ligando*. Para determinar si esta condición se cumple, deberá representarse la absorbancia en relación con la fracción mol de ligando para distintas longitudes de onda y para diferentes valores de

concentraciones totales. Si la absorbancia máxima no coincide con el mismo valor de fracción mol de ligante en cada conjunto de condiciones, significará que se ha formado más de un complejo metal ligando. Otra precaución es que el complejo metal ligando debe cumplir la Ley de Beer para la gama de concentraciones utilizadas en la construcción del gráfico de absorbancia en relación con la fracción molar de ligante. La tercera es que si la constante de formación del complejo metal ligando es relativamente pequeña, el gráfico de absorbancia contra fracción molar de ligante podría mostrar una curvatura significativa, en cuyo caso es muy difícil determinar la estequiometría mediante extrapolación.

1.7 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES

Consideremos ahora la reacción:



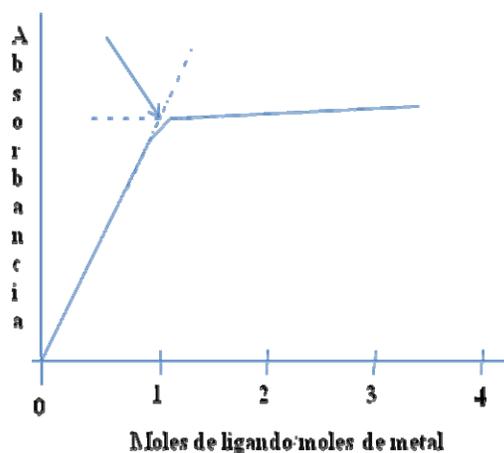
Para desarrollar este método se prepara una solución del reactivo M y una solución del reactivo L, las cuales deben tener la misma concentración, después se preparan una serie de mezclas en las cuales la cantidad de M permanece constante y en cada sistema la cantidad de L es variable. Este método también se puede realizar manteniendo fija la cantidad de L y variando la cantidad de M.

Se ha demostrado que, si el complejo que se forma, está muy poco disociado, la representación gráfica de la absorbancia frente a la relación molar L/M en series de disoluciones en las que [M] permanece constante y [L] varía (o viceversa), da lugar a una línea recta desde el origen de coordenadas hasta el punto que corresponde a la relación

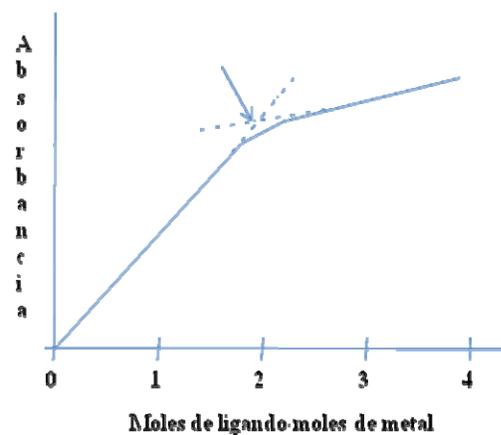
molar del complejo formado. A partir del cual cambia la pendiente y alcanza una absorbancia constante para la relación molar L/M del complejo^{Ayres, G. G. (1970)}.

Como puede verse en la figura 1.4, el método de las relaciones molares permite identificar la formación de más de un complejo en un sólo análisis.

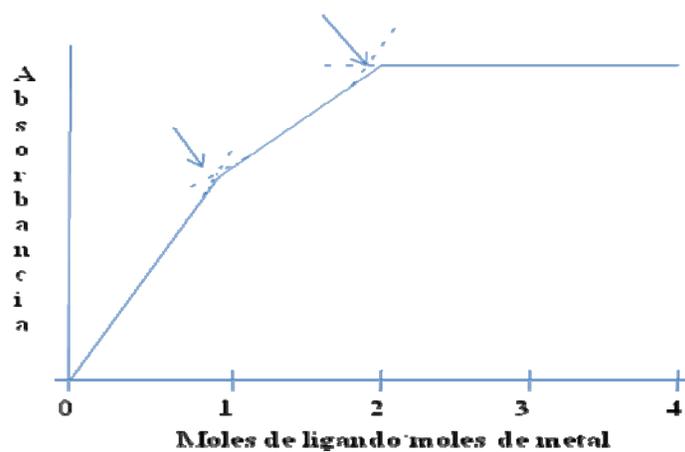
Tanto el método de las variaciones continuas como el de las relaciones molares se basan en la extrapolación de los datos de absorbancia obtenidos en condiciones en las que la relación entre la absorbancia y las cantidades relativas de metal y ligando es lineal. Cuando el complejo metal-ligando es muy débil, la gráfica de absorbancia en relación con la relación molar ligando –metal o viceversa, puede ser curva, lo que impide determinar la estequiometría por extrapolación.



a



b



c

Figura 1.4. Representación de la relación molar utilizada para determinar la estequiometría de los complejos formados cuando una reacción se analiza por el método de relaciones molares. a) Indica formación de complejo 1:1, b) Indica formación de complejo 2:1, c) indica formación de dos complejos; 1:1 y 2:1 respectivamente.

1.8 MÉTODOS COMPUTACIONALES

1.8.1 PROGRAMA TRIANG

TRIANG es un programa computacional escrito en lenguaje FORTRAN. Este programa estima el número de especies diferentes que absorben radiación electromagnética en un sistema reaccionante, a partir de los valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda para distintas soluciones, y considerando el error en las lecturas de transmitancia (ΔT).

La forma de establecer si una especie química absorbe radiación electromagnética involucra una comparación entre valores de absorbancia y los errores asociados a las mismas, suponiendo el cumplimiento de la ley de Beer y la de aditividades, de acuerdo al algoritmo que se encuentra en la figura 1.5.

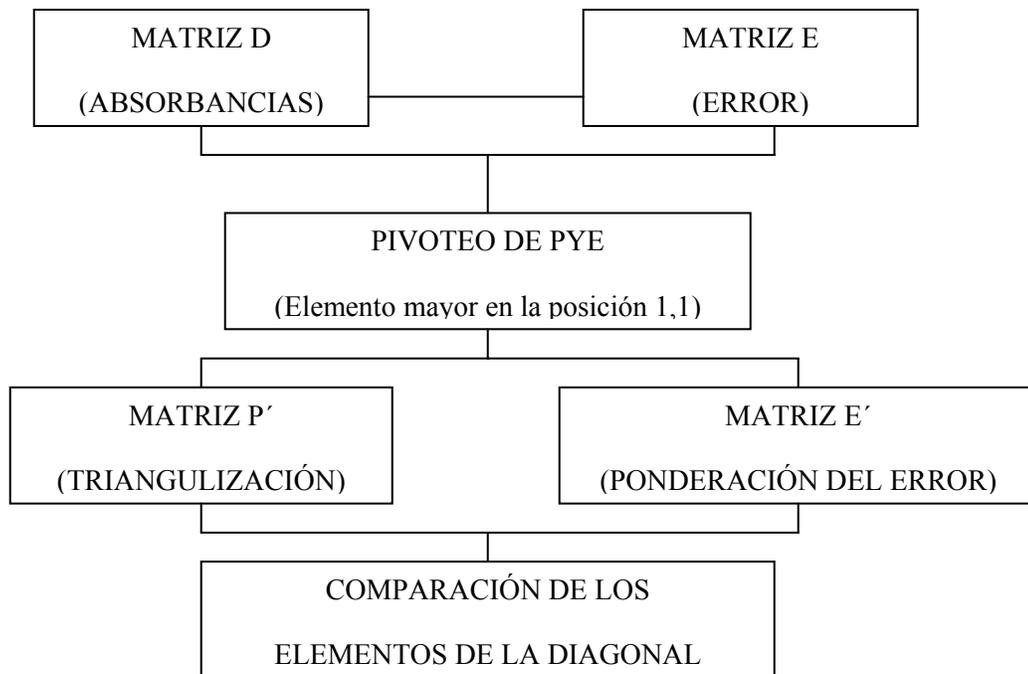


Figura 1.5. Algoritmo del programa TRIANG.

TRIANG calcula los elementos de una matriz de error, considerando el valor de ΔT , la ecuación del error en absorbancia y la teoría de programación del error.

Al comparar diagonales, verifica si el elemento E'_{jj} de la matriz del error multiplicado por tres es menor que el elemento P'_{jj} de la matriz de absorbancias; entonces concluye que este elemento diagonal de la matriz de absorbancias es diferente de cero. En caso contrario se concluye que este elemento es igual a cero.

El número de especies que absorban en el sistema se estima como la suma de los elementos P'_{jj} diferentes de cero.

El error en las lecturas de transmitancia (ΔT) es igual:

$$\Delta T = (\text{Error}_{\text{instrumental}}^2 - \text{Error}_{\text{volumétrico}})^{1/2} \quad \text{Ec. 1.5}$$

El error experimental es igual al error que se comete en las lecturas de absorbancia y en función directa del espectrofotómetro usado.

El error volumétrico está asociado fundamentalmente al material utilizado en el experimento para la manipulación y medición de líquidos.

Es importante estimar el valor de ΔT para obtener una mejor información de TRIANG; sin embargo hay que poner mucha atención ya que esta información no es irrefutable.

Para datos espectrofotométricos experimentales, el valor de ΔT debe encontrarse en el intervalo de $0.003 \leq \Delta T \leq 0.010$. De hecho, el número de especies que se obtienen a través del programa TRIANG es muy sensible al valor de ΔT ^{Morales, P. A. (1993)}.

1.8.2 PROGRAMA SQUAD

Este es un programa creado por Legget en lenguaje FORTRAN. Está diseñado para refinar constantes de equilibrio de un modelo químico propuesto, a partir de datos de absorbancia a diferentes longitudes de onda y a diferentes composiciones químicas del sistema.

El modelo químico propuesto puede ser dependiente o independiente del pH y puede tener especies del tipo:



$$m, l, j, i, q \geq 0$$

El refinamiento de las constantes se realiza por medio de una minimización de la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos por mínimos cuadrados no lineales, empleando el algoritmo de Gauss-Newton.

$$U = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{NW} (A_{i,k}^T - A_{i,k}^E)^2 \quad \text{Ec. 1.6}$$

Donde:

I= Todas las soluciones

NW= Todas las longitudes de onda

$A_{i,k}^T$ = absorbancia calculada por SQUAD en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

$A_{i,k}^E$ = Absorbancia experimental en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

La resolución de la minimización requiere del cálculo de las absorbancias a la k-ésima longitud de onda en la i-ésima solución.

Para conocer los valores de absorbancia se necesita resolver la ecuación de Beer; SQUAD propone los coeficientes de absortividad molar por especie, y determina la concentración de cada una empleando el algoritmo de Newton-Raphson.

La convergencia se da si la diferencia en la minimización de un ciclo iterativo a otro, difiere como máximo 0.001. Que el criterio anterior se cumpla no significa que se tiene el mejor refinamiento de constantes, debido a que se puede caer en el caso de una convergencia en un mínimo relativo.

Los parámetros estadísticos que emplea SQUAD para determinar si el modelo químico propuesto explica la información experimental alimentada son los siguientes:

- Parámetro de correlación (matriz)
- La desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ_{datos}), y de las constantes ($\sigma_{\text{constantes}}$).
- La desviación estándar por espectro (σ_{espectro}).
- La desviación estándar sobre los coeficientes de absortividad molar ($\sigma_{\text{coef.}}$).

El parámetro de correlación indica si existe una distribución conjunta de Y y las X_i ; es decir, se determina la asociación entre variables. Puede valer de 0 a ± 1 ; y es una medida de la dependencia lineal entre variables. Sin embargo un coeficiente igual a uno, no siempre significa un buen juego de de constantes refinadas.

σ_{datos} es un indicativo de la validez del modelo químico propuesto; si se supone que éste es correcto, entonces el intervalo en el cual se deben encontrar las desviaciones estándar es de ± 0.0001 a ± 0.0004 .

El análisis estadístico que presenta SQUAD así como los intervalos que propone, depende en gran medida de la precisión del espectrofotómetro empleado, de la cantidad de datos alimentados y, sobre todo, de la complejidad química del sistema bajo estudio^{Morales, P. A.}

(1993)

Capítulo 2

METODOLOGÍA

2.1 MÉTODOS:

- Espectrofotometría UV-Vis
 - Método de las relaciones molares
 - Método de las variaciones continuas

2.2 PROGRAMAS COMPUTACIONALES:

- TRIANG
- SQUAD

2.3 EQUIPO

- Espectrofotómetro UV-visible (PERKIN ELMER Lamda 18)
- Balanza analítica (Mettler Toledo AB204)

2.4 REACTIVOS:

- N₂ (AGA®)
- Agua desionizada
- Octanol Tecsiquim R.A. 99%
- Qz J. T. Baker 97%
- FeCl₃·6H₂O J.T. Baker 99.6%
- FeCl₂·4H₂O Reasol 99.7%

2.5 MATERIAL:

- 2 Vasos de precipitados de 250 mL (PIREX)
- 2 Vasos de precipitados de 50 mL (PIREX)
- 4 Vasos de precipitados de 100 mL (PIREX)
- 1 Bureta de 50 mL (PIREX)
- 2 Matraz aforado de 200 mL (PIREX)
- 5 Matraz aforado de 5 mL (PIREX)
- Pipetas volumétricas de 1,2, 3,5, mL (PIREX)
- 65 Frascos con tapa de 8 mL
- Micropipetas 100-1000 μL y 50–250 μL (EPENDORF REFERENCE)
- Celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico

2.6 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES PARA EL RANGO DE

LONGITUD ONDA DE ONDA DE 300-700 nm

2.6.1 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS, PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

- Se preparó una solución 2.1×10^{-4} M de Fe(III) a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 2.12×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- A partir de las soluciones de Fe(III) y Qz se prepararon los sistemas necesarios para desarrollar el método de variaciones continuas y realizar el análisis espectrofotométrico.
- En el Anexo 1 se muestran de manera resumida las concentraciones de reactivos en cada uno de los sistemas experimentales preparados.
- Cuando se terminó de preparar el último sistema, se dejaron transcurrir 60 minutos antes de comenzar a realizar el análisis espectrofotométrico .
- La lectura de la absorbancia de cada uno de los sistemas se realizó con el espectrofotómetro Perkin-Helmer en un rango de longitud de onda de 300 a 700nm utilizando octanol como blanco.
- Los resultados obtenidos fueron analizados con los programas computacionales EXCEL, TRIANG y SQUAD.

OBSERVACIONES

1. Cuando se realizan experimentos encaminados al cálculo de constantes de equilibrio, generalmente en sistemas acuosos, se suele imponer ciertas condiciones en el sistema que pueden afectar el valor de las mismas, entre ellas está la temperatura y la fuerza iónica. Sin embargo, el presente estudio se realizó en octanol, solvente orgánico incapaz de disolver electrolitos fuertes como el NaCl y de rápida evaporación. Por lo anterior, en los sistemas preparados no se impusieron ni temperatura ni fuerza iónica.

2. Los sistemas fueron analizados en el espectrofotómetro 60 minutos después de haber sido preparados, ya que un estudio cinético previo reveló que después de este tiempo los sistemas permanecen estables.
3. Cuando se trabajó con Fe(II), se burbujeó N₂ en la solución durante todo el tiempo de análisis para evitar la oxidación del Fe(II) a Fe(III). Ésta medida solo se tomo en el caso de Fe(II).
4. No se impusieron condiciones de pH para evitar interferencias por iones H⁺/OH⁻.
5. Estas consideraciones se tomaron en cuenta para todos los experimentos realizados pero ya no se menciona en los análisis posteriores para evitar reiteraciones.

2.6.2 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(III)

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

- Se preparó una solución 2.100×10^{-4} M de Fe(III) a partir de FeCl₃·6H₂O utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 2.12×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- A partir de las soluciones de Fe(III) y Qz se prepararon los sistemas necesarios para desarrollar el método de relaciones molares, manteniendo en los sistemas la concentración de Fe(III) constante y variando la concentración de Qz, obteniendo

para cada sistema su espectro de absorción en un intervalo de longitud de onda de 300 a 700nm. Se tomaron las mismas consideraciones para el estudio de los sistemas que se mencionaron anteriormente.

En el Anexo 1, se muestran de manera resumida las concentraciones de reactivos en cada uno de los sistemas experimentales preparados.

2.6.3 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Qz

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

- Se preparó una solución 2.06×10^{-4} M de Fe(III) a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 2.08×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- A partir de las soluciones de Fe(III) y Qz se prepararon los sistemas necesarios para desarrollar el método de relaciones molares, manteniendo constante la concentración de Qz y variando la de Fe(III), obteniendo los espectros de los sistemas en un intervalo de longitud de onda de 300 a 700nm. El estudio de los sistemas se realizó como se mencionó anteriormente.
- En el Anexo 1, se muestran de manera resumida las concentraciones de reactivos en cada uno de los sistemas experimentales preparados.

Los procedimientos que se siguieron para la preparación y análisis de los sistemas de Fe(II)-Qz, son análogos a los procedimientos observados para los sistemas de Fe(III)-Qz, con algunos pequeños cambios en las concentraciones de los reactivos. El procedimiento y las concentraciones de los sistemas de Fe(II)-Qz se muestran también en el Anexo 1.

Los resultados obtenidos de los experimentos cuyo análisis espectrofotométrico se realizó en el rango de longitud de onda de 300 a 700 nm proporcionan información que es poco confiable cuando se le realiza el análisis con los programas computacionales TRIANG y SQUAD. Las posibles causas de estos resultados se analizan con detenimiento en el capítulo tres. Por el momento, solo es necesario aclarar que se realizó una segunda serie de experimentos, en la cual se triplicaron las concentraciones de los reactivos, en comparación con la primera serie, pero se disminuyó el rango de longitud de onda de trabajo de 550-700 nm con el fin de favorecer más la formación de algún complejo.

Las tablas de concentraciones para estos sistemas se muestran también en el Anexo 1.

Capítulo 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 RESULTADOS PARA EL RANGO DE LONGITUD DE ONDA DE 300 A 700 nm

3.2 ESPECTROS DE Qz, Fe(III) Y Fe(II)

Para comenzar este análisis se muestran en la Figura 3.1, los espectros de Qz y los iones metálicos Fe(III) y Fe(II), para poder observar con precisión el comportamiento de éstos y notar con facilidad los cambios que sufren cuando se analizan las mezclas de estos reactivos.

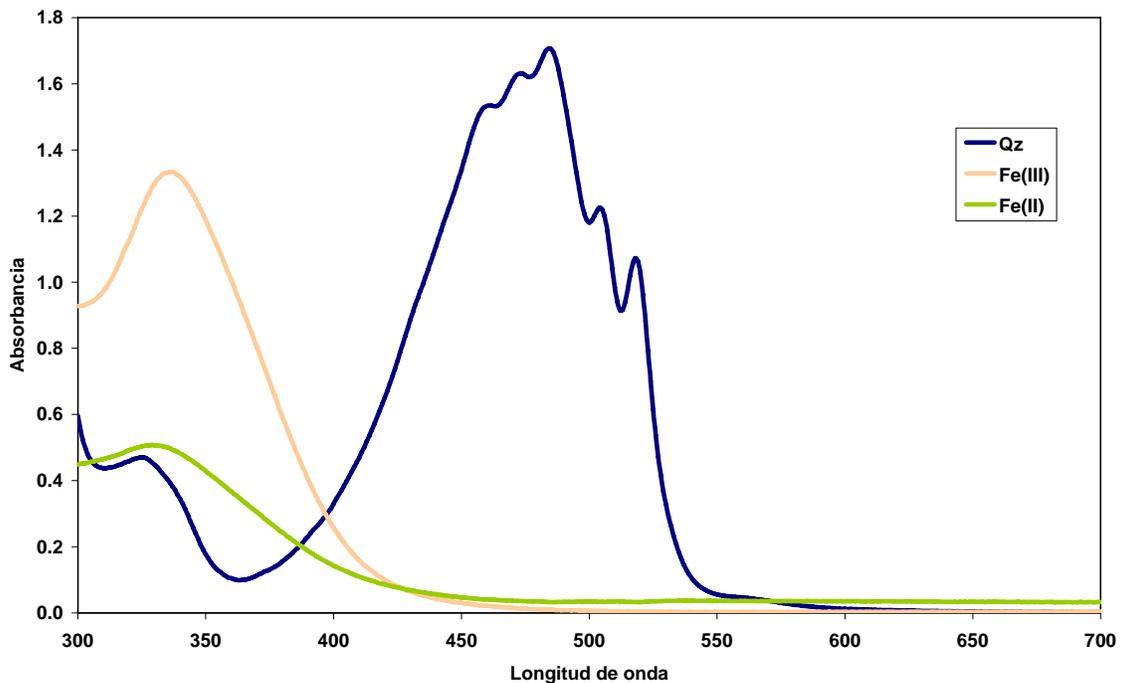


Figura 3.1. Espectros de absorción de Qz, Fe(III) y Fe(II) a una concentración de $3.0 \times 10^{-4} M$.

En el gráfico 3.1, puede apreciarse que el espectro de Qz muestra su máxima absorbancia en 483nm y presenta otro máximo en 322nm; pueden notarse también dos hombros alrededor de 520nm y 540nm. En el rango de longitud de onda de 300 a 550nm el espectro

de la Qz presenta coeficientes de absorptividad molar muy altos; sin embargo, a partir de 600 nm y hasta 700nm prácticamente deja de absorber y el espectro baja a la línea base.

Para el espectro de Fe(III) solo podemos destacar que presenta un máximo en 335 nm, y que a partir de 480 nm aproximadamente, el Fe(III) deja de absorber. Para el Fe(II), se presenta un máximo en 330nm y aunque a longitudes de onda mayores a 450nm su absorbancia es muy baja, el espectro no llega a la línea base. El espectro de Fe(III) y Qz, se cruzan en 395nm, indicando que para este valor de longitud de onda, ambas especies tienen el mismo coeficiente de absorptividad molar. En el caso del espectro de Fe(II) con Qz, éstos se cruzan en 385nm.

3.2.1 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS, PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz

El siguiente gráfico muestra un resumen de los espectros de absorción obtenidos en el análisis espectrofotométrico de algunos de los sistemas preparados para determinar la composición de los complejos formados entre Fe(III) y Qz utilizando el método de las variaciones continuas.

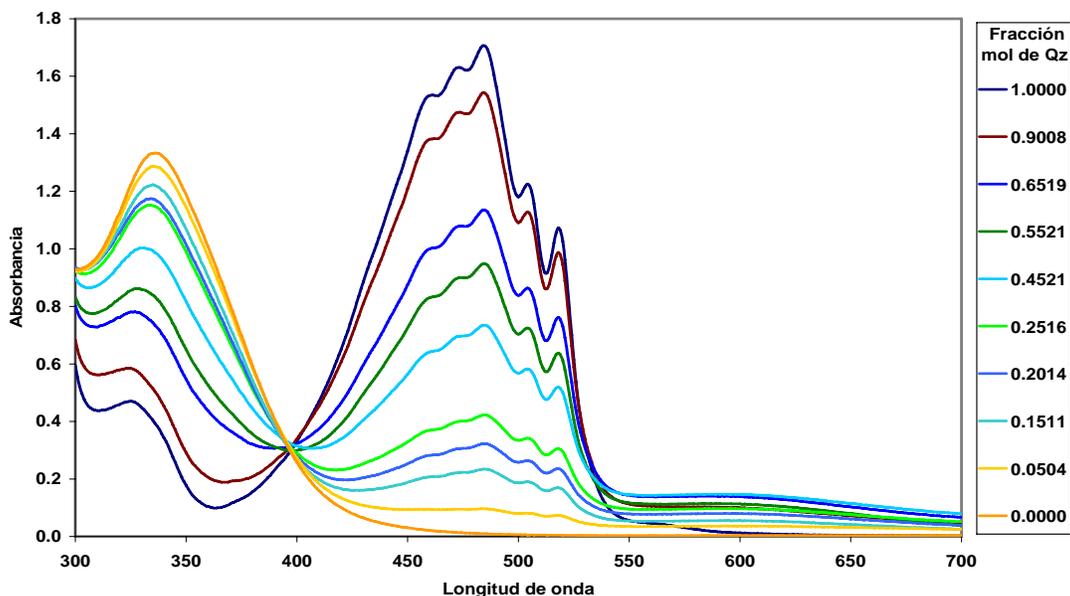


Figura 3.2. Espectros de absorción obtenidos en el análisis espectrofotométrico de los sistemas de Fe(III)/Qz utilizando el método de las variaciones continuas.

Puede observarse que en el rango de longitud de onda de 550 a 700 nm los espectros correspondientes a aquellos sistemas donde tenemos presencia de Fe(III) y Qz, muestran la aparición de una nueva banda en esta zona, la cual no es debida a la absorbancia de Qz libre ni de Fe(III) como se mostró en la Figura 3.1. Esto es un indicio de la formación de nuevas especies formada a partir de la interacción de los componentes de la mezcla.

Es posible observar la formación de un punto isobéptico alrededor de 395 nm, el cual puede ser evidencia de un equilibrio químico debido a la formación de un complejo; sin embargo, como se mencionó anteriormente, el espectro de Fe(III) y Qz libres se cruzan en el mismo valor de longitud de onda, por lo que este punto isobéptico se puede presentar porque en cada sistema la suma concentraciones de Fe(III) y Qz es la misma.

El método de variaciones continuas ayuda a determinar la composición de un complejo formado entre dos reactivos. Se ha explicado la manera en la que se grafican los resultados de absorbancia a determinada longitud de onda contra la fracción mol de ligante para determinar la composición del complejo formado, si es que dicha composición se realizó.

Para establecer si existe o no formación de complejos entre Fe(III)/Qz y cual es la composición de éste o éstos, se eligieron algunos valores de longitud de onda distribuidos dentro del rango de trabajo. Con los valores de absorbancia correspondientes a las longitudes de onda elegidas y los valores de la fracción mol de Qz se realizaron los gráficos necesarios para examinar la posible formación de complejos. Los gráficos obtenidos en el análisis no muestran una tendencia clara que manifieste la formación predominante de algún complejo, por esta razón no se presentan en esta parte ninguno de estos gráficos.

La falta de claridad en el análisis gráfico puede deberse básicamente a lo complicado del sistema estudiado, pues las bandas de absorción del ligante Qz son muy grandes y las bandas de absorción que podrían corresponder a los complejos se ven “eclipsadas” por éstas. Además las bandas que aparecen en la zona de 550 a 700 nm y que posiblemente corresponden a la formación de uno o más complejos, son tan pequeñas que proporcionan poca información.

3.2.1.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG

Aunque los análisis gráficos no proporcionaron resultados concluyentes, en la actualidad contamos con la ayuda de programas computacionales capaces de manipular una gran cantidad de datos y proporcionar mejores resultados. Por esta razón fue seleccionada la cantidad suficiente de datos para poder alimentar al programa TRIANG y así determinar si existe o no formación de complejo(s).

En la tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos en el análisis con TRIANG para determinar el número de especies que absorben radiación, considerando un rango de ΔT de 0.003 a 0.01^{Morales, P. A.} para un mismo número de datos alimentados.

Tabla 3.1. *Resultados de TRIANG para el sistema Fe(III)/Qz cuando se analizan los datos del método de variaciones continuas.*

No. de datos alimentados	ΔT	No de especies que absorben radiación
1008	0.003	3
1008	0.004	3
1008	0.005	3
1008	0.006	3
1008	0.007	3
1008	0.008	3
1008	0.009	3
1008	0.01	3

Considerando que en el rango de longitud de onda de 300 a 700 nm tanto la Qz como el Fe(III) pueden absorber radiación, TRIANG reporta la presencia de un posible complejo.

Aunque estos resultados manifiestan la existencia de por lo menos un complejo, no se puede asegurar que esto es totalmente cierto, pues no debe olvidarse que TRIANG es un programa matemático que no utiliza ningún criterio químico para determinar la posibilidad de existencia de complejos, y por lo tanto la información que el programa proporciona debe manejarse con precaución.

3.2.1.3 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD

Con los resultados obtenidos con TRIANG se propuso una serie de los posibles modelos químicos cuyas estructuras son las más factibles de formar debido a la naturaleza química tanto del ligante como de los iones metálicos. Para ello, se analizó la estructura del ligante

(Figura I.2), encontrando que los grupos hidroxilo y carbonilo son potenciales complejantes para Fe(III). De acuerdo a esto, se alimentaron al programa SQUAD posibilidades de complejación metal-ligante de estequiometrías: 1:1, 1:2 y 2:1 preferentemente, además de probar varias posibilidades más.

Se alimentó el programa SQUAD con los modelos sugeridos y algunas combinaciones de estos para obtener los valores de Log β . Se obtuvieron una gran cantidad de resultados pero a continuación se presentan solo aquellos cuyo análisis estadístico proporciona una mayor posibilidad de formación.

Tabla 3.2. Resultados de SQUAD para el sistema Fe(III)/Qz en el método de variaciones continuas.

Especie	Log $\beta \pm (\sigma_{cte})$	σ_{datos}	U
FeQz ₂	8.60 \pm (0.390)	0.016	0.244
FeQz	4.55 \pm (0.113)	0.012	0.136
FeQz ₂	8.6*		
Fe ₂ Qz	9.79 \pm (0.345)	0.016	0.234
Fe ₂ Qz	9.8*	0.012	0.117
FeQz ₂	8.01 \pm (0.179)		

*Estos valores se mantuvieron constantes para el análisis

Aunque los refinamientos de SQUAD muestran un refinamiento para complejos formados de Fe(III) con Qz de diferentes estequiometrías, la estadística no es muy buena, pero se tiene la posibilidad de investigar más a fondo con el resto de los sistemas estudiados.

3.2.2 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(III)

La figura 3.3 muestra la tendencia que presentan los espectros de absorción de algunos de los sistemas utilizados para determinar la composición de los complejos entre Fe(III) y Qz por el método de relaciones molares.

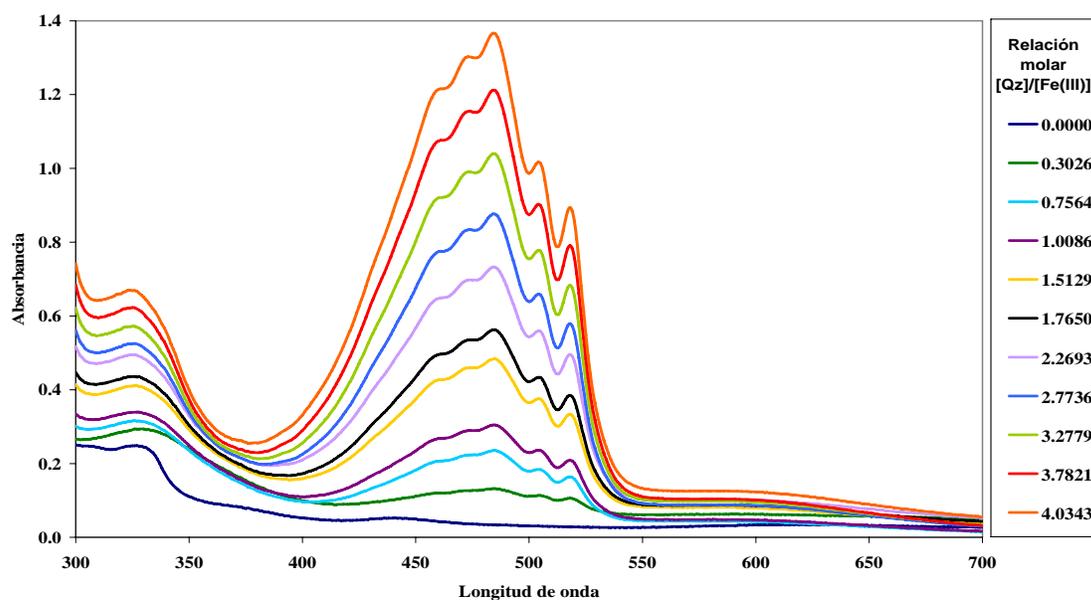


Figura 3.3. Espectros de absorción obtenidos en el análisis espectrofotométrico de los sistemas Fe(III)/Qz utilizando el método de las relaciones molares.

Cuando la relación molar es de 0.0, el sistema estudiado no contiene Qz sino únicamente Fe(III), de esta manera podemos declarar que el Fe(III) absorbe solo poca radiación en el rango de longitud de onda de 300 a 400 nm como lo muestra el espectro, dicha absorción se modifica en cuanto la relación molar de Qz comienza a aumentar.

En el rango de longitud de onda de 400 a 550 nm, se puede observar que los espectros presentan una mayor absorbancia mientras más grande es la relación molar, dado que la concentración de Fe(III) es la misma en todos los sistemas puede decirse que dicho

incremento en la absorbancia se debe principalmente a las propiedades de absorción de la Qz.

En el rango de longitud de onda de 550 a 700 nm se presentan nuevamente las bandas de absorción con valores diferentes de cero cuando en los sistemas se encuentran presentes Fe(III) y Qz.

Para este método de variaciones continuas los resultados que se obtienen al realizar el análisis correspondiente a los datos de absorbancia con los programas TRIANG y SQUAD son poco satisfactorios. Así, dichos análisis no se presentan para evitar mostrar información que al final puede resultar poco útil.

3.2.3 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Qz

En la figura 3.4 se presentan ahora los espectros seleccionados para mostrar la tendencia en las absorbancia de los sistemas utilizados en el método de las relaciones molares cuando se mantiene la concentración de Qz constante y se varía la concentración de Fe(III).

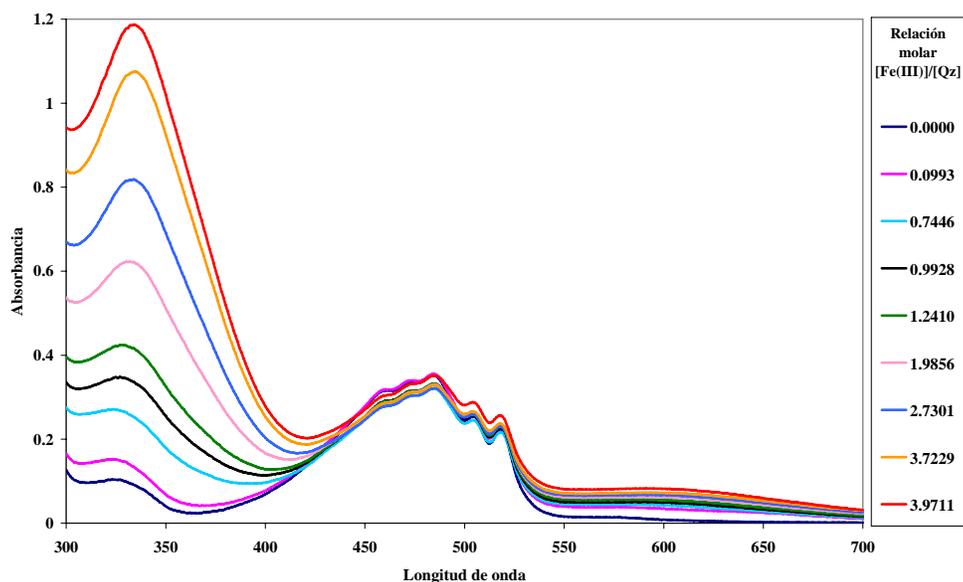


Figura 3.4. Espectros de absorción obtenidos en el análisis espectrofotométrico de los sistemas de Fe(III)/Qz utilizando el método de las relaciones molares.

Puede observarse en esta figura que en el rango de longitud de onda de 300 a 400 nm los espectros aumentan el valor de absorbancia mientras aumenta la relación molar de Fe(III).

En el rango de longitud de onda de 400 a 550 nm se observa que las bandas no alcanzan absorbancias muy altas y se mantienen sin grandes cambios, debido a que la Qz permanece constante.

En el rango de longitud de onda de 550 a 700 nm las bandas de absorción, que para la Qz y el Fe(III) solos, son prácticamente cero, presentan mayor valor de absorbancia conforme aumenta la concentración de Fe(III).

El método de las variaciones continuas fue el único que proporcionó ciertos resultados para el análisis de los sistemas de Fe(III)/Qz. Para el caso de los sistemas analizados en cualquiera de las dos modalidades del método de relaciones molares, no se obtuvieron resultados satisfactorios a pesar de que en la figura 3.4 se puede observar la presencia de un punto isobéptico que podría estar manifestando un equilibrio químico por formación de un nuevo complejo.

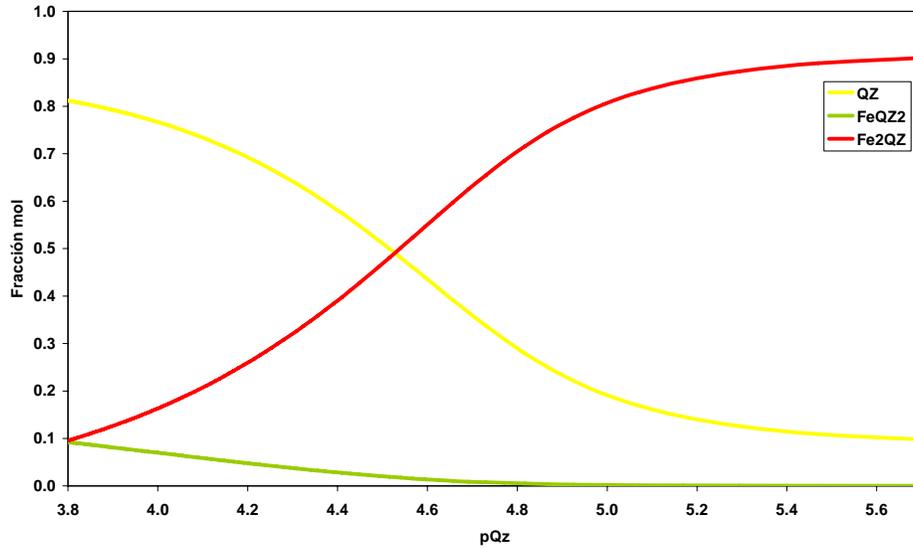
Aún así, no se pudo obtener información confiable con el análisis gráfico típico de relaciones molares, ni con los programas computacionales, aún cuando en el gráfico 3.4 puede observarse que existe una tendencia a la formación de un punto isobéptico alrededor de 450 nm.

Dada la poca información obtenida con el método de relaciones molares para el sistema Fe(III)/Qz no se presentan los resultados obtenidos.

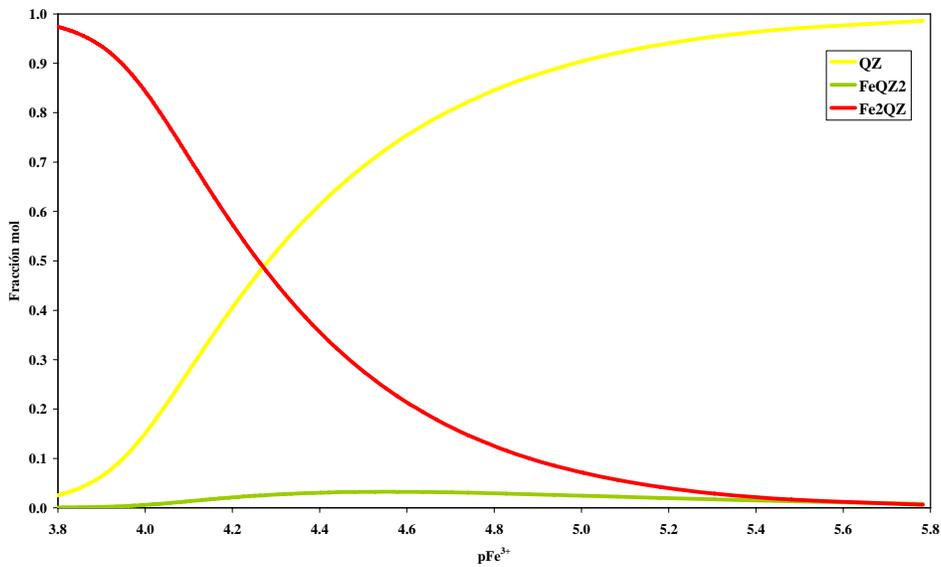
Utilizando los valores de constantes de equilibrio refinados por SQUAD, para el modelo que considera la formación de los complejos FeQz_2 y Fe_2Qz , presentado en la tabla 3.2, se construyeron los diagramas de distribución de especies para las condiciones experimentales trabajadas en los métodos de relaciones molares y los resultados se muestran en la Figura 3.5.

De los diagramas de distribución se puede ver claramente, que para las condiciones experimentales trabajadas en los métodos de relaciones molares, la fracción mol de quinizarina libre es predominante en un amplio intervalo de concentraciones. El complejo Fe_2Qz es el único que tiene una fracción mol predominante en los primeros experimentos del método de relaciones molares, donde se mantuvo constante la concentración de Fe(III) y en los últimos experimentos del método de relaciones molares donde se mantuvo

constante la concentración de Qz. Sin embargo, en ambos métodos, la fracción del complejo FeQz₂ es mínima, por lo que el valor de su constante de equilibrio es dudoso.



a)



b)

Figura 3.5. Diagramas de distribución para las especies de Qz, a) $[Fe(III)] = 4.2 \times 10^{-5} M$ y $0 < [Qz] < 1.694 \times 10^{-4} M$, b) $[Qz] = 4.156 \times 10^{-5} M$ y $0 < [Fe(III)] < 1.65 \times 10^{-4} M$.

3.2.4 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS, PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz

En la figura 3.6, se presentan los espectros de absorción que se obtuvieron al analizar los sistemas preparados entre Fe(II) y Qz, para tratar determinar la composición de los complejos formados entre estos dos reactivos utilizando el método de variaciones continuas.

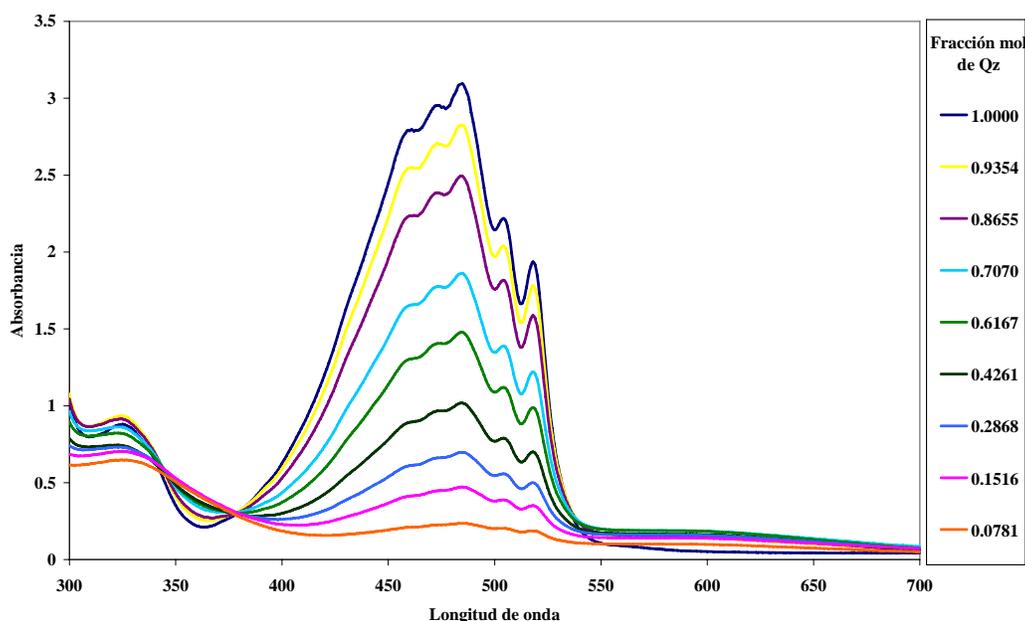


Figura 3.6. Espectros de absorción obtenidos en el análisis espectrofotométrico de los sistemas de Fe(II)/Qz utilizando el método de las variaciones continuas.

Si se observa detenidamente la figura 3.6, en el rango de longitud de onda de 300 a 350 nm, se puede apreciar que mientras es más alta la fracción mol de Qz, la banda del espectro correspondiente muestra una mayor absorbancia. En el rango de longitud de onda de 400 a 550 nm las bandas presentan una mayor altura mientras más alta es la fracción mol de Qz. Por último, en el rango de longitud de onda de 550 a 700 nm se puede apreciar que la altura de las bandas se eleva.

Puede observarse que alrededor de 380 nm se forma un punto isosbético el cual puede estar manifestando un equilibrio químico debido a la formación de un complejo, lo cual vuelve a ser poco posible ya que nuevamente estamos en un método de variaciones continuas donde las concentraciones totales de todos los sistemas es la misma.

Aunque el análisis gráfico no proporcionó resultados aprovechables, de cualquier manera se llevó a cabo el análisis con los programas computacionales, ya que éstos pueden refinar más fácilmente los datos y proporcionar resultados que no se pueden apreciar en el análisis gráfico.

3.2.4.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG

Los resultados que TRIANG proporciona se presentan en la tabla 3.3, se puede notar que el número de especies que absorben radiación es uno, considerando el mismo intervalo de error trabajado anteriormente; tal vez esa sea otra de las razones por las cuales el análisis gráfico no es determinante.

Tabla 3.3. *Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(II)/Qz cuando se analizan los datos del método de variaciones continuas.*

No. de datos alimentados	ΔT	No de especies que absorben radiación
1008	0.003	1
1008	0.004	1
1008	0.005	0

Cuando el ΔT tiene valores de 0.003 y 0.004, existe la presencia de una sola especie química absorbiendo radiación. Esta especie puede ser cualquiera de los reactivos o algún complejo, ya que el análisis de SQUAD también muestra resultados positivos.

Avalores de ΔT mayores de 0.005 TRIANG no determina ninguna especie capaz de absorber radiación.

3.2.4.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD

De acuerdo con el análisis anterior existe una pequeña posibilidad de que se haya formado algún complejo. Como el análisis gráfico no proporcionó resultados que indiquen la composición de dicho complejo, se propusieron algunos modelos para alimentar el programa SQUAD. La siguiente tabla muestra la composición de los complejos que según los resultados de SQUAD tienen mayor posibilidad de haberse formado.

Tabla 3.4. *Composición y valores de $\log\beta$ para los posibles complejos formados entre $Fe(II)/Qz$, con el método de variaciones continuas.*

Especie	$\text{Log}\beta \pm (\sigma_{\text{cte}})$	σ_{datos}	U
FeQz	$4.12 \pm (0.474)$	0.039	1.325
FeQz ₂	$8.98 \pm (0.463)$	0.040	1.377
Fe ₂ Qz	$8.25 \pm (0.704)$	0.039	1.358

Como se puede ver, los parámetros estadísticos no son buenos, aunque los mejores son aquéllos que corresponden al complejo FeQz; sin embargo, la diferencia entre todos es tan pequeña, que no puede afirmarse cuál de ellos es el que se formó, aunque lo podremos corroborar analizando y comparando el resto de los resultados.

3.2.5 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(II)

El gráfico de la figura 3.7 muestra los espectros de absorción obtenidos en el análisis espectrofotométrico para los sistemas de Fe(II)/Qz preparados siguiendo el método de las relaciones molares con el objetivo de determinar la composición de los complejos formados entre estos reactivos.

En esta modalidad del método se mantuvo la concentración de Fe(II) constante para todos los sistemas mientras la concentración de Qz fue diferente para cada uno.

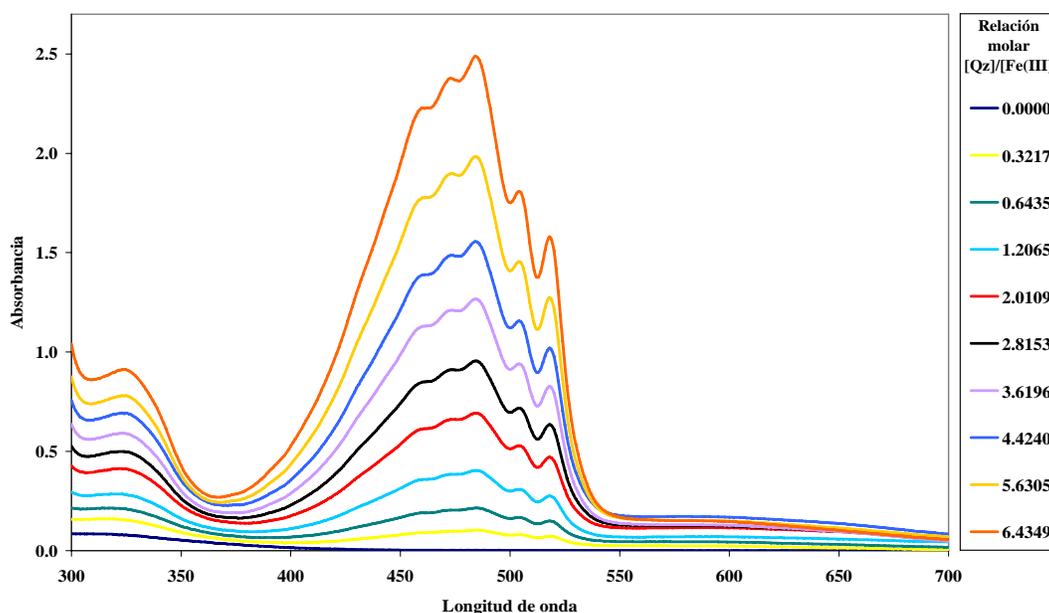


Figura 3.7. Espectros de absorción obtenidos para los sistemas de Fe(II)/Qz, utilizando el método de las relaciones molares.

En este gráfico se puede apreciar que el espectro que representa al sistema que solo contiene Fe(II) es el que presenta menores absorbancias, aunque no se puede determinar que no absorbe ya que existe una pequeña zona donde sus valores de absorbancia son considerables.

Se puede notar también que las absorbancias de cada sistema son más altas mientras más alta es la relación molar de Qz/Fe(II) en cualquier longitud de onda.

En esta parte los resultados obtenidos con TRIANG y SQUAD no proporcionan información relevante y por tal motivo no hay resultados que presentar.

3.2.6 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Qz

En la figura 3.8 se representan los resultados obtenidos del análisis espectrofotométrico realizado a los sistemas de Fe(II)/Qz preparados siguiendo el método de las relaciones molares cuando se mantuvo la concentración de quinizarina constante en todos los sistemas y se varió la concentración de Fe(II) en cada uno.

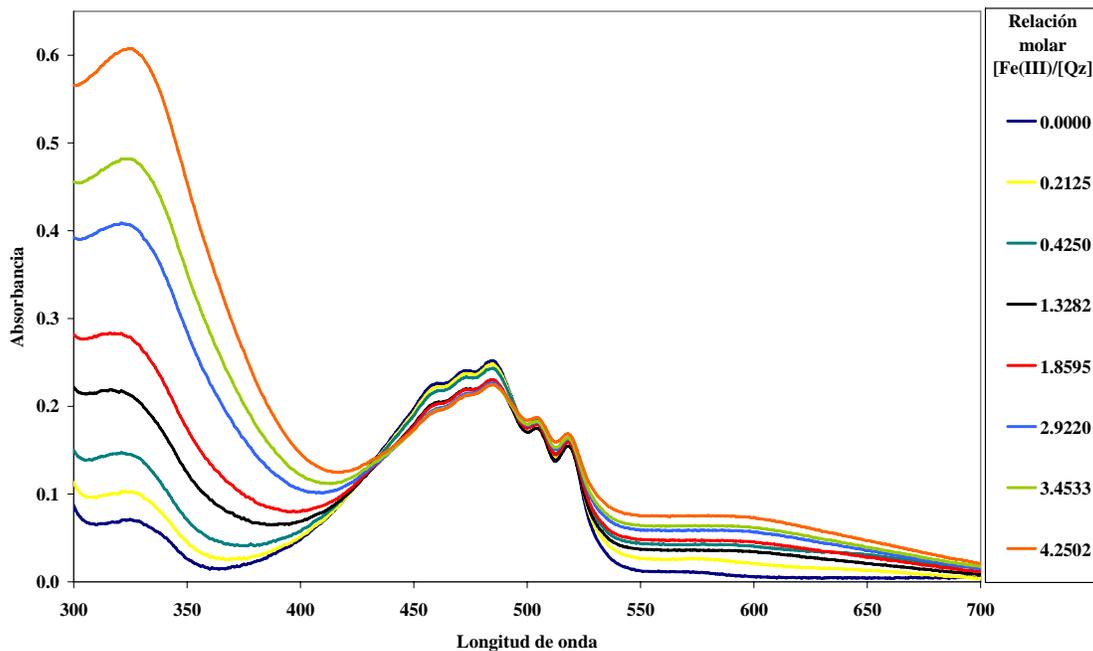


Figura 3.8. Espectros de absorción obtenidos para los sistemas de Fe(II)/Qz, preparados por el método de las relaciones molares.

Puede observarse en el gráfico 3.8, que en un rango de 300 a 425 nm, la absorbancia de todos los sistemas se incrementa, conforme aumenta la relación molar de Fe(II), es decir, que los valores de absorbancia obtenidos en este rango se deben principalmente al aumento de la concentración de Fe(II) en cada sistema.

En el rango de 425 a 550 nm los valores absorbancia de cada una de las bandas disminuyen mientras más grande es la relación molar de Fe(II)/Qz; aún así, puede observarse que siempre aparece el espectro característico de la Qz. Como se ha visto en la figura 3.1, el Fe(II) no absorbe muy poca radiación en ese intervalo de longitud de onda; además, en este experimento la concentración de Qz fue la misma para todos los sistemas, por lo que puede pensarse que la absorbancia debe ser siempre la misma; como esto no sucede así, se puede atribuir la disminución en los valores de absorbancia, a que una parte de la Qz ha reaccionado con Fe(II).

Además, el punto isobéptico que se puede observar alrededor de 440 nm puede indicar que la concentración de Qz (que es la misma en todos los sistemas) esta siendo modificada por la adición de diferentes cantidades de la solución de Fe(II).

Para reforzar esta observación es necesario subrayar que en el rango de longitud de onda de 550 a 700 nm existe la aparición de bandas de absorbancia que solo se aprecian para aquellos sistemas que contienen Fe(III) o Fe(II) y Qz, es decir que dichas bandas podrían manifestar la presencia de algún o algunos complejos.

Los datos experimentales fueron alimentados a los programas TRIANG y SQUAD, encontrando que TRIANG reporta la presencia de tres especies absorbentes en el sistema, mientras que SQUAD refinó el complejo FeQz, pero con parámetros estadísticos muy malos. Lo anterior nos lleva a proponer que los complejos formados entre Fe(II) y Qz no

son muy estables y es necesario proponer una modificación a la metodología experimental para intentar refinar las constantes de los complejos formados.

Debido a que los resultados de los sistemas leídos en el rango de longitud de onda de 300 a 700 nm se ven afectados por la interferencia que provocan los altos valores de absorbancia de Qz, Fe(II) y Fe(III), en el rango de longitud de onda de 300 a 550 nm, se decidió depurar el estudio de los sistemas, trabajando en un rango de longitud de onda de 550 a 700 nm donde los valores de absorbancia se deben principalmente a la presencia de un complejo.

Como la absorbancia que presentan las bandas de los espectros de absorción en el nuevo rango de longitud de onda es muy baja, y de acuerdo al análisis realizado de los diagramas de distribución del sistema de Fe(III)-Qz, se aumentó la concentración de los reactivos para favorecer la posible formación de complejos y aumentar los valores de absorbancia de los espectros.

El análisis de resultados correspondiente a esta parte de la experimentación se presenta a continuación.

3.3 ANÁLISIS PARA EL RANGO DE LONGITUD DE ONDA DE 550 A 700 nm

Como consecuencia del análisis realizado anteriormente, se decidió reducir el rango de longitud de onda de trabajo de 300-700 nm a uno de 550-700 nm, ya que según lo planteado, este rango proporciona una mayor evidencia de la formación de algún(os) complejo(s).

Puesto que en el rango de longitud de onda de 550-700 nm los espectros presentan valores de absorbancia muy bajos se decidió triplicar la concentración de los reactivos con el fin de favorecer la formación del(os) posible(s) complejo(s) y obtener así valores de absorbancia más altos que permitan obtener mejores resultados.

Los resultados que se obtuvieron después de aplicar dichas modificaciones al experimento son los siguientes:

3.3.1 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz

La figura 3.9 muestra los resultados del análisis espectrofotométrico realizado a los sistemas preparados bajo el método de las variaciones continuas entre Fe(III) y Qz.

En la figura 3.8 se puede observar que el Fe(III) no absorbe en este intervalo de longitud de onda, mientras que la Qz libre presenta absorbancias muy pequeñas. Al mezclar el Fe(III) con Qz en diferentes relaciones, se forma una banda debido a la formación de uno o varios complejos, pues si no existieran éstos, los espectros de las mezclas quedarían entre el de Qz libre y Fe(III).

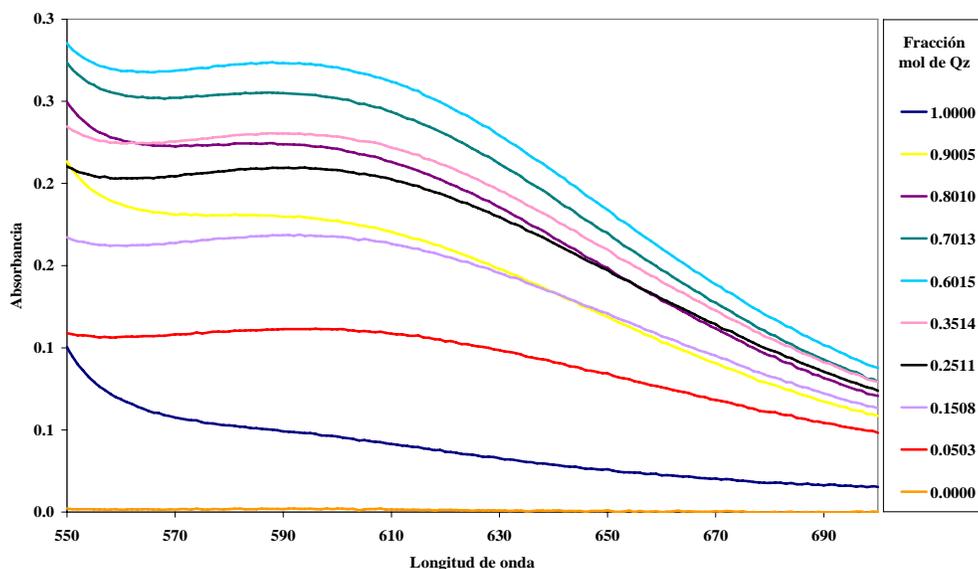


Figura 3.9. Espectros correspondientes a algunos de los sistemas preparados siguiendo el método de variaciones continuas entre Fe(III) y Qz.

Para analizar si existe o no la formación de un complejo entre Fe(III)/Qz y saber su composición, primero se llevó a cabo el análisis conocido del método de las variaciones continuas; se eligió el valor de longitud de onda de máxima absorbanza, después se graficaron los valores de absorbanza que presentan los sistemas a esa longitud de onda contra la fracción mol de Qz. Si existe la formación de un complejo, en el gráfico se observará un máximo en el valor de la fracción mol de Qz que corresponde a la estequiometría del complejo formado.

Para comprobar que la tendencia del gráfico de variaciones continuas es la misma en todo el rango de longitud de onda de trabajo, dicho análisis se realizó para varios valores de longitud de onda escogidos aleatoriamente y el comportamiento fue constante para todos. En la Figura 3.10, presenta el gráfico de variaciones continuas resultado de este análisis, a una longitud de onda de 590 nm.

Puede observarse en el gráfico de la figura 3.10, que tiende a curvarse significativamente, algunos puntos salen de la tendencia y provocan que no se pueda observar una curvatura

perfecta. En el capítulo uno se mencionó que un gráfico ideal de variaciones continuas, presenta un máximo en diferentes valores de fracción mol de Qz, dependiendo de la estequiometría del complejo formado, dicho máximo se encuentra en la intersección de dos líneas rectas.

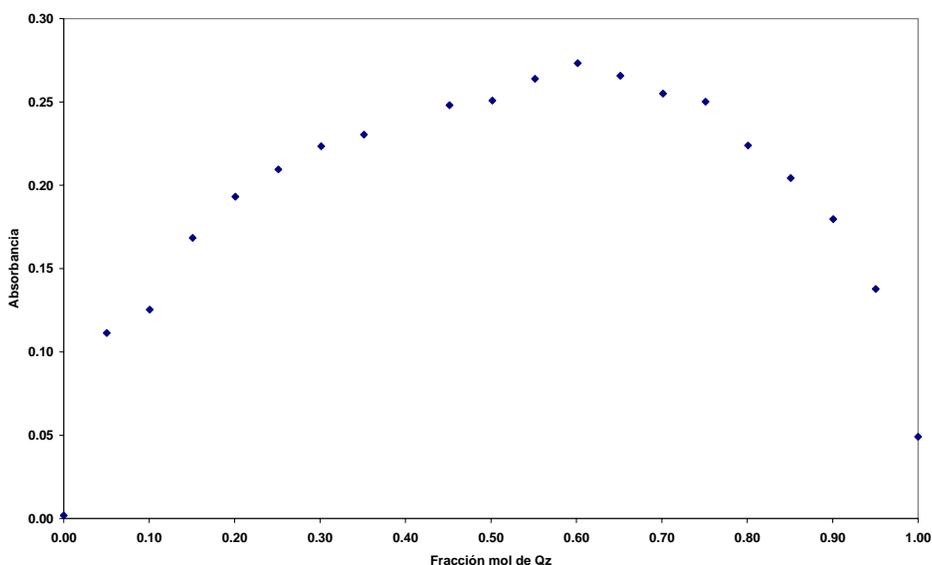


Figura 3.10. Gráfico de variaciones continuas para $Fe(III)/Qz$ cuyos valores de absorbancia corresponden a al valor de longitud de onda de 590 nm.

En este caso no pueden trazarse dos líneas rectas para determinar la estequiometría de un complejo; sin embargo, se puede ver que en el sistema se forma al menos un complejo cuya estequiometría no está claramente definida. La curvatura del gráfico presenta un máximo alrededor de 0.60, la zona que corresponde a la formación de complejos mononucleares. Además, la misma curvatura indica que la constante de formación del complejo o complejos formados puede ser baja.

Aunque este resultado no proporciona un resultado exacto, si permite pensar en la posibilidad de formación de un complejo.

3.3.1.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG

A continuación se presenta la tabla que resume los resultados conseguidos al analizar los datos de absorbancia de los sistemas de Fe(III)/Qz con el programa TRIANG. Como ya se ha visto estos resultados son indican el número de especies que absorben radiación electromagnética a lo largo del experimento, considerando ciertos márgenes de error.

Tabla 3.5. *Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(III)/Qz.*

No. De datos alimentados	ΔT	No de especies que absorben radiación
1008	0.003	3
1008	0.004	3
1008	0.005	3
1008	0.006	2
1008	0.007	2
1008	0.008	2
1008	0.009	2
1008	0.01	2

Como se puede observar, los resultados del programa indican que según el grado de error cometido, pueden existir dos o tres especies absorbiendo radiación. Basando el análisis en el comportamiento que presentan los espectros de Fe(III)/Qz analizados en un rango de longitud de onda de 550-700 nm, se propone que las especies responsables de inducir los resultados de TRIANG pueden ser las siguientes: Qz y dos posibles complejos, o bien Qz y un complejo.

3.3.1.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD

Para corroborar la formación de uno o más complejos, conocer su estructura y calcular su(s) constante(s) de formación, se alimentó el programa SQUAD con diferentes propuestas de modelos químicos y calculó la información requerida. Una vez que obtuvimos esta información, se le realizó un análisis estadístico para determinar cual o cuales de los modelos alimentados pueden ser en realidad los complejos que se formaron con el experimento de las variaciones continuas.

En la tabla 3.6, se presentan los modelos que tuvieron los mejores resultados estadísticos y por lo tanto son los más factibles de haberse formado.

Tabla 3.6. *Resultados de SQUAD para el sistema Fe(III)/Qz, con el método de variaciones continuas.*

Especie	$\text{Log}\beta \pm (\sigma_{\text{cte}})$	σ_{datos}	U
FeQz ₂	$7.61 \pm (0.183)$	2.546×10^{-2}	5.594×10^{-1}
Fe ₂ Qz	$7.29 \pm (0.219)$	3.019×10^{-2}	7.867×10^{-1}

Puede apreciarse en la tabla anterior que los resultados que se obtienen del análisis con el programa SQUAD reflejan que con el método de las variaciones continuas se pueden formar preferentemente los complejos de FeQz₂ y Fe₂Qz.

3.3.2 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(III)

En la figura 3.11, se muestra una selección de los espectros de absorción de algunos de los sistemas analizados para determinar si existe la formación de complejos entre Fe(III) y Qz con el método de relaciones molares. Se observa una tendencia muy clara en todos los espectros a aumentar su altura, es decir, sus valores de absorbancia aumentan en cualquier valor de longitud de onda del rango de trabajo, a razón del incremento de la relación molar de Qz en los sistemas, esto significa que mientras más Qz se encuentra en el sistema mayor es la absorbancia de éste.

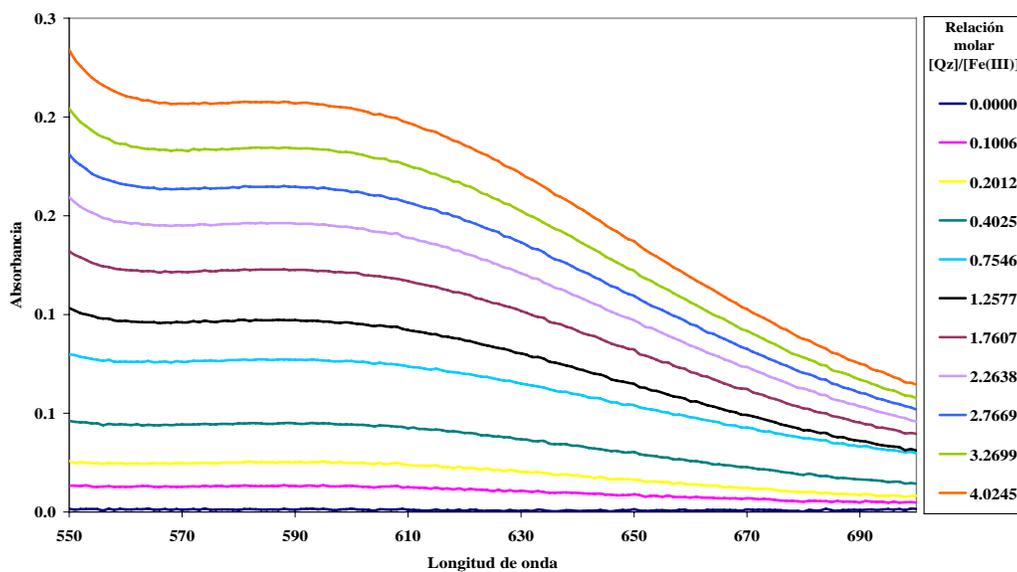


Figura 3.11. Espectros obtenidos para el sistema Fe(III)/Qz, preparados por el método de las relaciones molares.

En la figura 3.12 se observan los resultados del análisis gráfico realizado a una longitud de onda de 590 nm, que es la longitud de onda de máxima absorbancia, para determinar si existe la formación de algún complejo cuando interaccionan el Fe(III) y la Qz y cual es su

composición, considerando que dicha interacción se realizó por el método de las variaciones continuas.

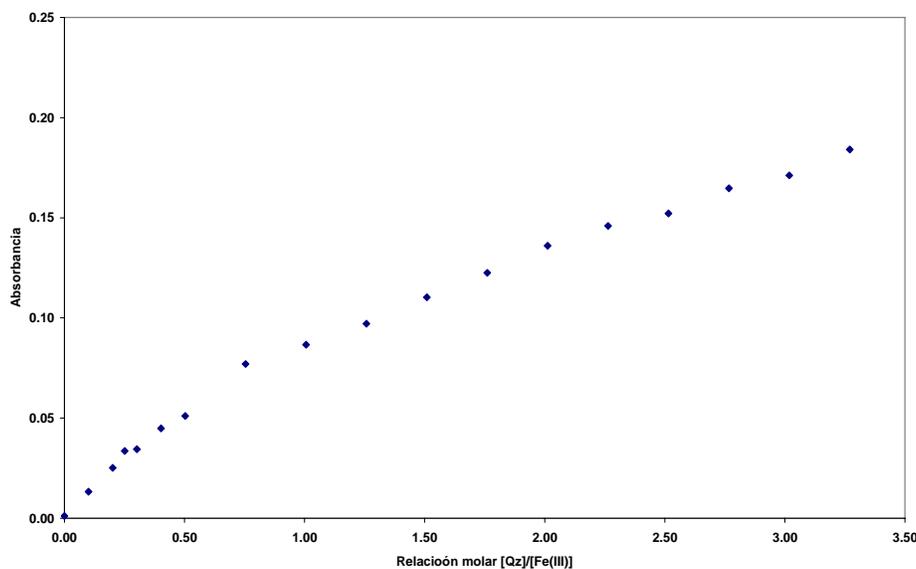


Figura 3.12. Gráfico de relaciones molares para el sistema $Fe(III)/Qz$, en este análisis se mantuvo constante la concentración de $Fe(III)$.

Ya se mencionó en la unidad uno la manera en que se procede para realizar el análisis gráfico del método de las relaciones molares y la interpretación de los resultados. Los cambios de pendiente en el gráfico para el método de las relaciones molares se dan cuando existe la formación de algún complejo y dicho cambio se presenta en el valor de la relación molar del complejo.

En el resultado obtenido, puede observarse que no existe un cambio de pendiente bien definido; sin embargo, tampoco puede declararse que los puntos en el gráfico forman una línea recta, por el contrario esta línea tiende a curvarse lo cual significa que el complejo que puede estarse formando es muy débil.

Esto impide determinar la estequiometría del complejo por extrapolación, pero permite vislumbrar la existencia de un complejo y por lo tanto podemos continuar el análisis con los programas computacionales.

3.3.2.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG

En la tabla 3.7, se muestran los resultados obtenidos con el programa TRIANG utilizado para averiguar el número de especies que absorben radiación electromagnética cuando se analiza la interacción entre Fe(III)/ Qz con el método de las relaciones molares.

Tabla 3.7. Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(III)/Qz cuando se analizan los datos del método de relaciones molares.

No. De datos alimentados	ΔT	No de especies que absorben radiación
1056	0.003	2
1056	0.004	2
1056	0.005	2
1056	0.006	2
1056	0.007	2
1056	0.008	2
1056	0.009	2
1056	0.01	2

Se puede apreciar en la tabla de resultados que el programa no detecta la presencia de muchas especies, según la evaluación del error cometido en la experimentación se pueden tener diferentes especies que absorben radiación, para este análisis se propone que estas son Qz libre y un posible complejo.

Puede observarse que el método de las relaciones molares proporciona poca información acerca de la formación de complejos, de cualquier manera con los valores de ΔT analizados, TRIANG indica que se tiene por lo menos la formación de un complejo, esto

coincide con lo estudiado en el análisis gráfico en el cual se determinó que es factible la formación de un complejo.

Para complementar el análisis del método de las relaciones molares se determinaron los valores de $\log \beta$ para algunos modelos de complejos propuestos, los resultados obtenidos se presentan a continuación.

3.3.2.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD

Como no se puede considerar que los resultados que proporciona el análisis gráfico son los únicos posibles, se alimentó el programa SQUAD con diferentes modelos químicos de moléculas que según las consideraciones y análisis realizados anteriormente, tienen amplia posibilidad de formarse, después se determinaron sus valores de $\log \beta$. Un resumen de los resultados que proporcionan mayor certidumbre acerca de la formación de complejos se presenta a continuación en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. *Composición y valores de $\log \beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(III)/Qz, con el método de relaciones molares, donde se mantuvo constante la concentración de Fe(III).*

Especie	$\text{Log}\beta \pm (\sigma_{\text{cte}})$	σ_{datos}	U
FeQz ₂	$6.22 \pm (0.082)$	4.651×10^{-3}	2.075×10^{-2}
Fe ₂ Qz	$7.71 \pm (0.031)$	3.206×10^{-3}	9.858×10^{-3}

En la tabla 3.8 se puede observar que el programa determina la posible formación dos complejos. Aunque se obtuvieron más resultados en este análisis, se proponen solo los que aparecen en la tabla considerando que los complejos propuestos son los que tienen mayor posibilidad de formarse debido a la naturaleza de su composición y los resultados obtenidos tanto en la primera parte de este método y respetando los resultados obtenidos de TRIANG.

3.3.3 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(III)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Qz

En la figura 3.13, se muestran algunos de los espectros obtenidos al realizar el análisis espectrofotométrico de algunos de los sistemas preparados por el método de las relaciones molares en el cual se mantuvo constante la concentración de Qz en todos los sistemas. En este gráfico, podemos observar que el valor de absorbancia de todos los espectros tiende a aumentar en cualquier longitud de onda mientras aumenta el valor de la relación molar de Fe(III)/Qz, es decir, mientras más Fe(III) contiene el sistema más alto es el valor de absorbancia que se obtiene.

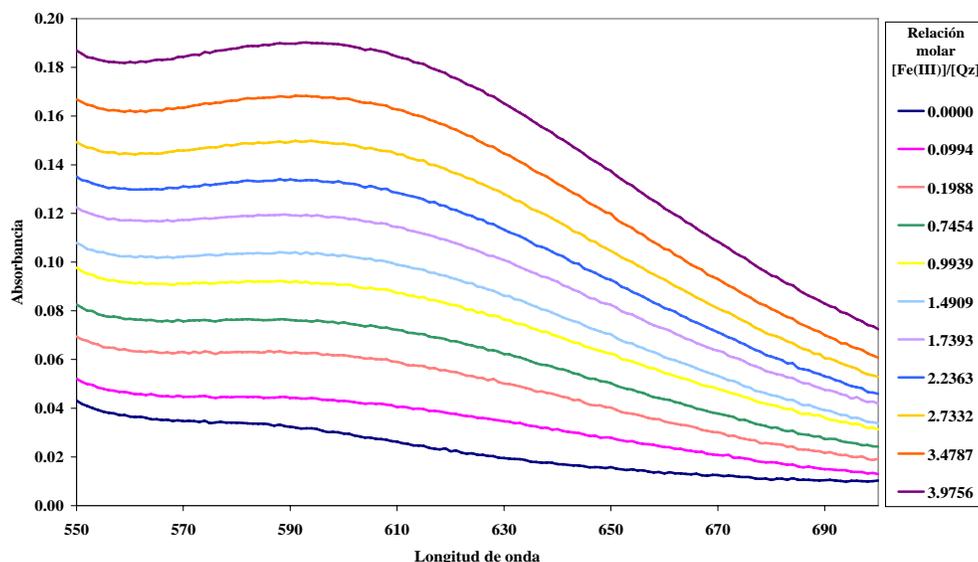


Figura 3.13. Espectros de absorción para sistemas preparados entre Fe(III) y Qz siguiendo el método de las relaciones molares.

El análisis gráfico correspondiente a este experimento, no proporcionó resultados que puedan ayudar a demostrar la formación de complejos, por esta razón dichos resultados no se muestran.

3.3.3.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG

La siguiente tabla muestra la cantidad de especies que según los cálculos del programa TRIANG, absorben radiación considerando diferentes valores de ΔT .

Tabla 3.9. *Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(III)/Qz cuando se analizan los datos del método de relaciones molares.*

No. De datos alimentados	ΔT	No de especies que absorben radiación
1056	0.003	2
1056	0.004	2
1056	0.005	2
1056	0.006	1
1056	0.008	1
1056	0.009	1
1056	0.01	1

Puede notarse que en este tipo de análisis, donde la concentración de Qz permanece constante y la concentración de Fe(III) cambia, el número de posibles especies formadas aumenta en comparación con el caso contrario. Las propuestas para las posibles especies presentes al analizar la interacción entre Fe(III) y Qz considerando los diferentes valores de ΔT es la siguiente:

Cuando el valor de ΔT va de 0.003 a 0.005 TRIANG indica que existe la presencia de dos especies absorbiendo radiación electromagnética, con base en lo observado en los resultados, se propone que estas especies químicas pueden ser: Qz libre y un posible complejo. Cuando los valores de ΔT van de 0.006 a 0.01 los resultados indican que se tiene como máximo una especie química absorbiendo radiación, y debido a las características de absorción tanto de Fe(III) como de la Qz en esta zona, puede decirse que dicha especie la Qz sin descartar que pueda tratarse de algún complejo.

3.3.3.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD

Para corroborar la existencia de al menos un complejo como lo indica el programa TRIANG se determinaron los valores de $\log \beta$ de algunos modelos propuestos entre Fe(III) y Qz. Los mejores resultados se presentan en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Composición y valores de $\log \beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(II)/Qz, con el método de relaciones molares.

Especie	$\text{Log} \beta \pm (\sigma_{\text{cte}})$	σ_{datos}	U
Fe ₂ Qz	$7.71 \pm (0.031)$	5.885×10^{-3}	3.321×10^{-2}
Fe ₂ Qz	7.70*		
FeQz ₂	$8.55 \pm (0.045)$	4.070×10^{-3}	1.509×10^{-2}

*Estos valores se mantuvieron constantes en el análisis

Se puede apreciar, que el programa SQUAD reporta la formación de dos especies diferentes, Fe₂Qz y FeQz₂, así como una combinación de éstas.

En la figura 3.14 se muestran los coeficientes de absorptividad molar refinados por SQUAD para los complejos formados por Fe(III) y Qz.

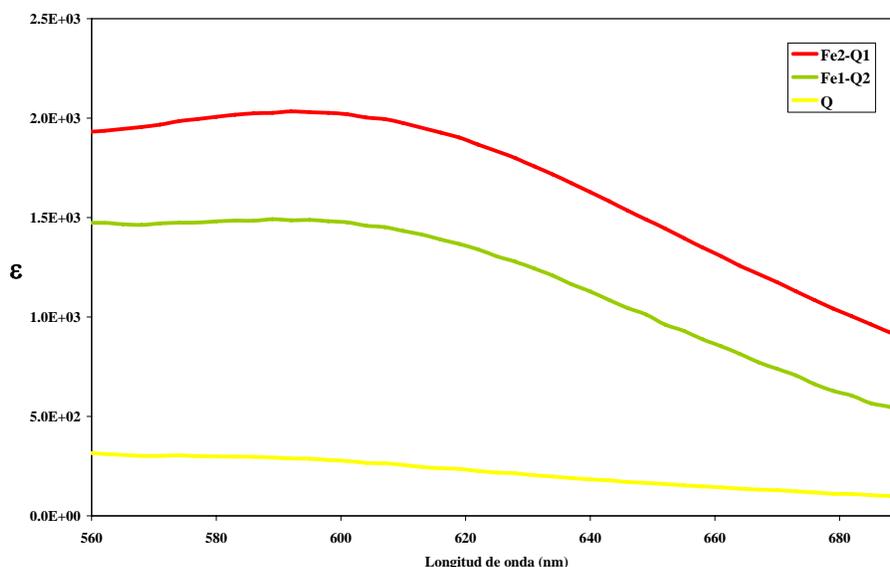


Figura 3.14. Coeficientes de absorptividad molar de los complejos de Fe(III) con Qz.

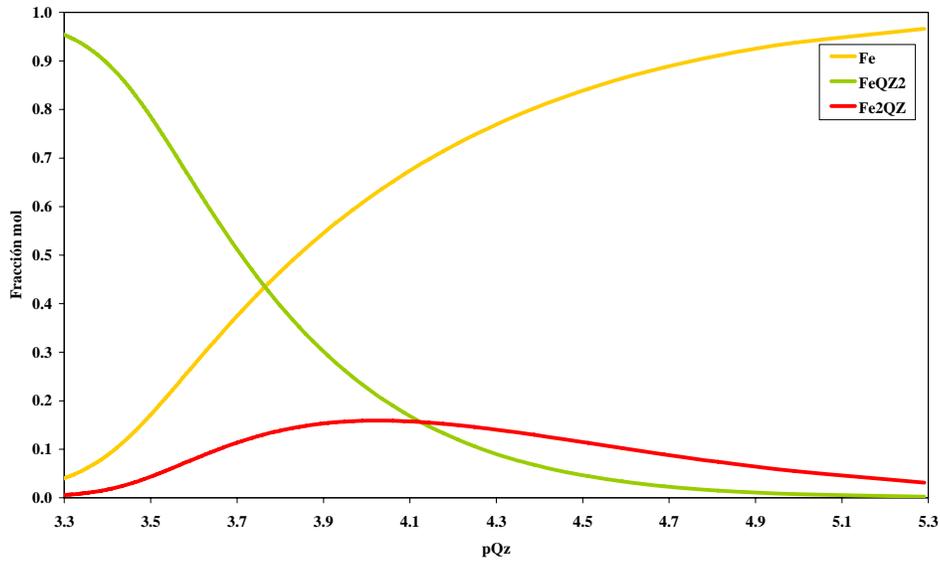


Figura 3.15 .Diagrama de distribución de las especies de Fe(III) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, $[Fe(III)]=1.27 \times 10^{-4}M$, $0 < [Qz] < 5.12 \times 10^{-4}M$.

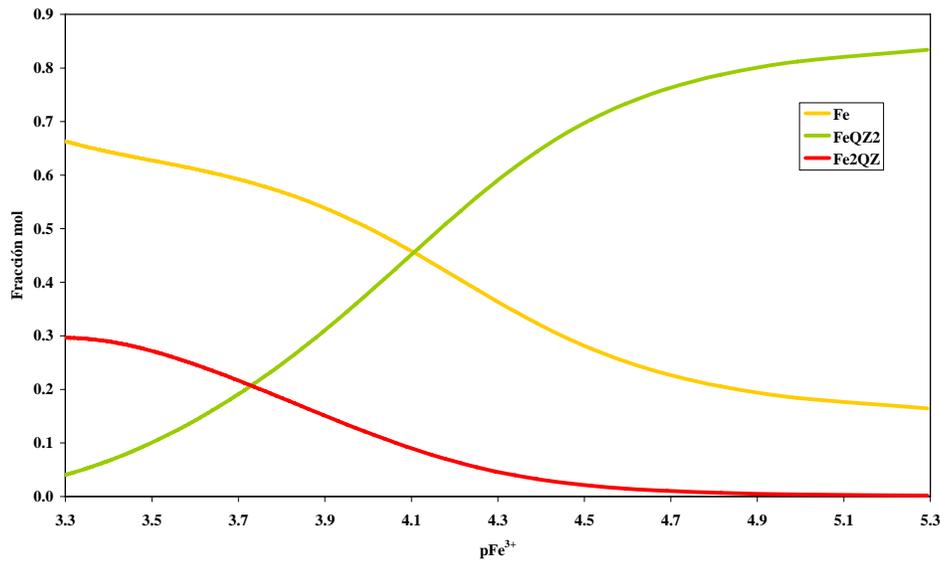


Figura 3.16 .Diagrama de distribución de las especies de Fe(III) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, $[Qz]=1.28 \times 10^{-4}M$, $0 < [Fe(III)] < 5.09 \times 10^{-4}M$.

Las figuras 3.17 y 3.18, muestran la simulación de los espectros de absorción simulados con los resultados de SQUAD, comparados con los datos experimentales para las

condiciones experimentales trabajadas en los métodos de relaciones molares. Las líneas continuas indican datos simulados y las líneas punteadas indican los datos experimentales.

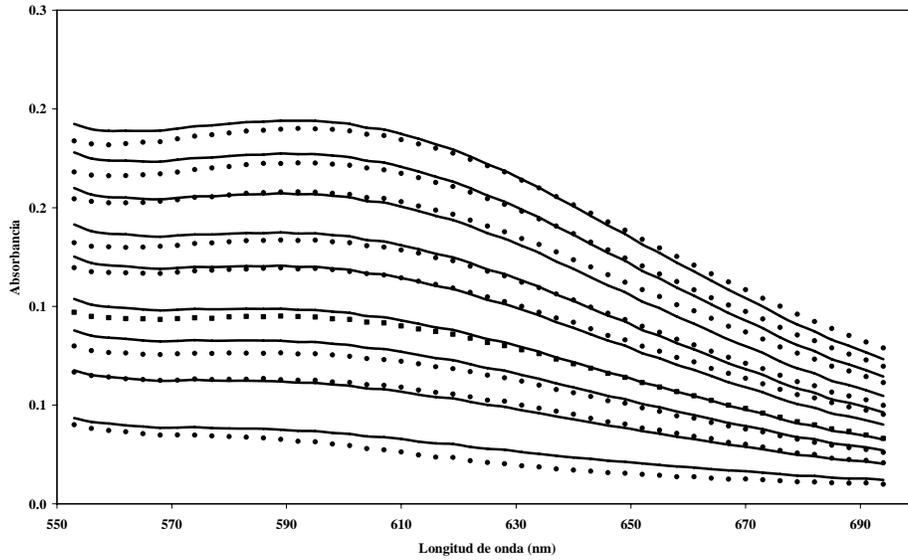


Figura 3.17 . Comparación de espectros simulados con los resultados de SQUAD (-) y los datos experimentales (•) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, $[Qz]=1.28 \times 10^{-4}M$, $0 < [Fe(III)] < 5.09 \times 10^{-4}M$.

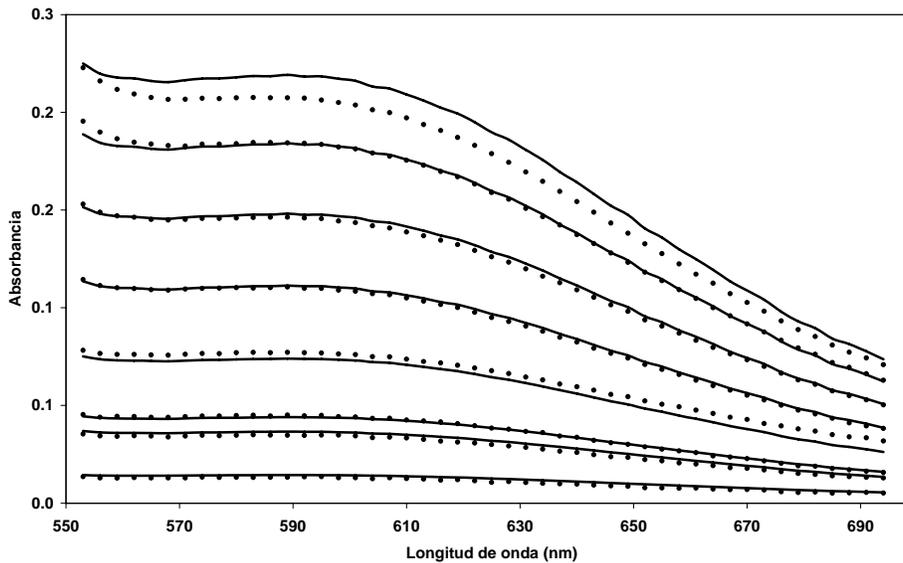


Figura 3.18. Comparación de espectros simulados con los resultados de SQUAD (-) y los datos experimentales (•) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, $[Fe(III)]=1.78 \times 10^{-4}M$, $0 < [Fe(III)] < 5.12 \times 10^{-4}M$.

3.3.4 MÉTODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS, PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz

El gráfico 3.19 muestra los resultados obtenidos en el análisis espectrofotométrico de los sistemas preparados entre Fe(II) y Qz por el método de las variaciones continuas.

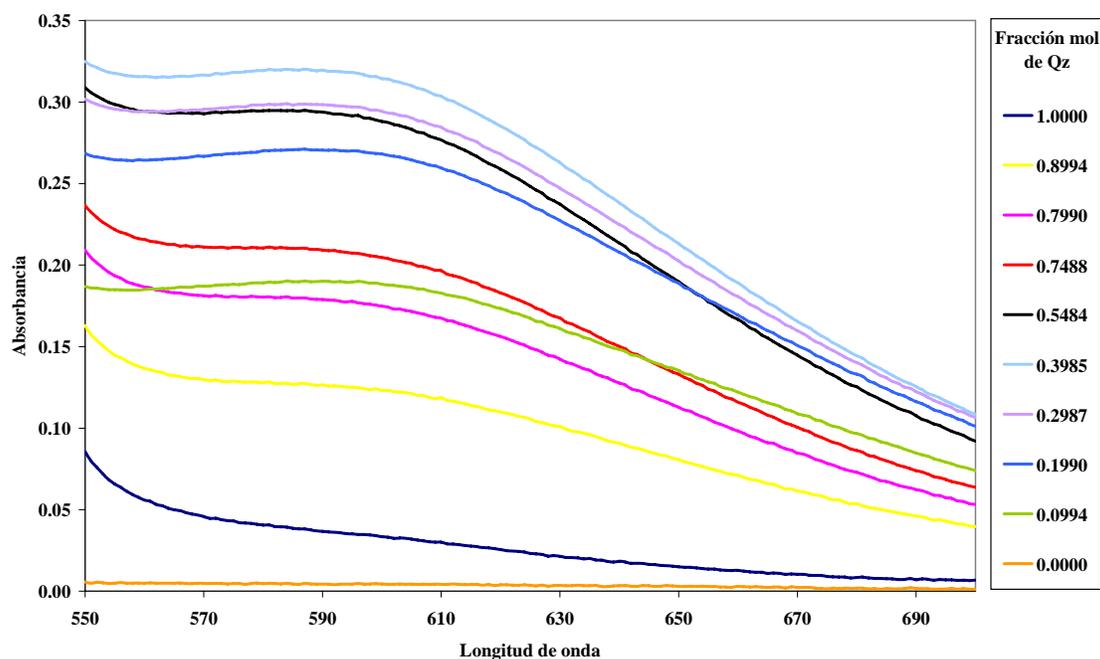


Figura 3.19. Espectros de absorción para los sistemas de Fe(II)/Qz preparados siguiendo el método de las variaciones continuas.

En estos gráficos se observa que la elevación de los espectros aumenta cuando el valor de la fracción mol de Qz desciende de 1 a 0.40. Cuando la fracción mol de Qz va de 0.40 a 0.0 todos los espectros cuya fracción mol de Qz esta dentro de este rango, comienzan a disminuir su altura, es decir que comienzan a absorber menos radiación, puede pensarse por este comportamiento que el complejo que se esta formando contiene más moléculas de Qz que de Fe(II) porque cuando en sistema hay suficiente cantidad de Qz los valores de absorción para los posibles complejos aumenta.

En este experimento el análisis gráfico de los resultados experimentales proporciona información que se ha considerado de utilidad para poder determinar la formación de algún complejo. Como en los casos anteriores, el análisis gráfico se realizó para varios valores de longitud de onda con el fin de observar la reproducibilidad de los resultados, obteniendo una tendencia muy similar en todos los casos. En la figura 3.20, presenta el gráfico correspondiente a 600 nm, ya que éste es la posición del máximo de absorbancia.

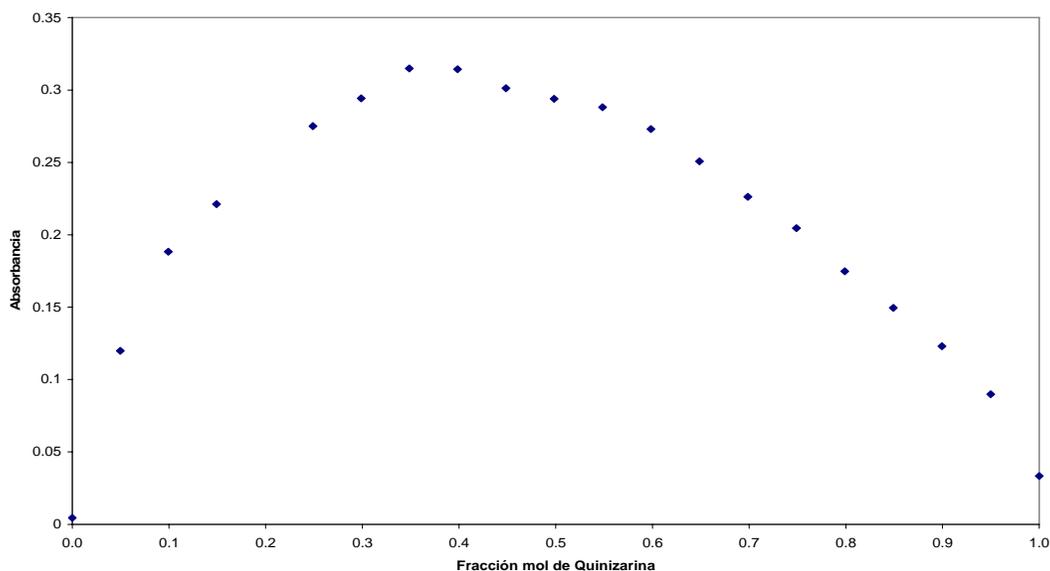


Figura 3.20 Curva de variaciones continuas para el sistema $Fe(II)/Qz$ a 600nm.

En el capítulo uno se explicó la manera en que se analiza un gráfico de variaciones continuas; dicha explicación menciona que cuando existe formación de un complejo, el gráfico debe mostrar un máximo en el valor de fracción molar de ligante que corresponda al complejo formado. Dicho máximo debe ser el vértice de dos líneas rectas cuando el complejo formado es muy estable y su constante de formación es relativamente alta.

En la figura 3.20 se observa que la gráfica forma una línea curva, lo cual impide determinar la existencia de un máximo por extrapolación, y por consecuencia no es posible determinar con dicho gráfico la estequiometría de un posible complejo formado.

No obstante si es posible advertir que la gráfica forma una línea curva, la cual ayuda a interpretar que existe la formación de un complejo pero este es poco estable y su constante de formación es baja.

Por estas razones, se tomaron estos resultados sólo como una referencia y el análisis se profundiza con ayuda de los programas computacionales.

3.3.4.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG

A continuación se presentan los resultados del análisis realizado a los valores de absorbancia obtenidos en esta parte de la experimentación, con el programa TRIANG y se analiza si existe la posibilidad de que se forme uno o más complejos.

Tabla 3.11. *Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(II)/Qz cuando se analizan los datos del método de variaciones continuas.*

No. de datos alimentados	ΔT	No de especies que absorben radiación
912	0.003	2
912	0.004	2
912	0.005	2
912	0.006	2
912	0.007	2
912	0.008	2
912	0.009	2
912	0.01	2

Se puede apreciar en esta tabla que la mayor cantidad posible de especies que absorben radiación es dos y dado que se puede considerar que solo la Qz absorbe radiación se puede hablar de la existencia de un complejo.

3.3.4.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD

Con el fin de concluir si existe o no la presencia de complejos, se alimentaron varios modelos de complejos factibles de formarse debido a las características de los reactivos al programa SQUAD. Los resultados que tienen los mejores datos estadísticos fueron escogidos para ser propuestos como los complejos que se forman entre Fe(II) y Qz cuando se los sistemas se preparan por el método de las variaciones continuas.

Tabla 3.12. Composición y valores de $\log\beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(II)/Qz, con el método de variaciones continuas.

Especie	$\text{Log}\beta(\sigma_{\text{cte}})$	σ_{datos}	U
Fe ₂ Qz	6.5±(0.071)	1.7572×10 ⁻²	2.5166×10 ⁻¹
Fe ₂ Qz	8.00*		
FeQz ₂	7.23±(0.024)	6.9207×10 ⁻³	6.3736×10 ⁻²

*Estos valores se mantuvieron constantes para el análisis

3.3.5 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(II)

En el siguiente gráfico podemos observar los espectros de absorción que son resultado del análisis espectrofotométrico realizado a los sistemas de Fe(II)/Qz siguiendo el método de las relaciones molares. En esta modalidad del método se mantuvo la concentración de Fe(II) constante y se varió la concentración de Qz en todos los sistemas.

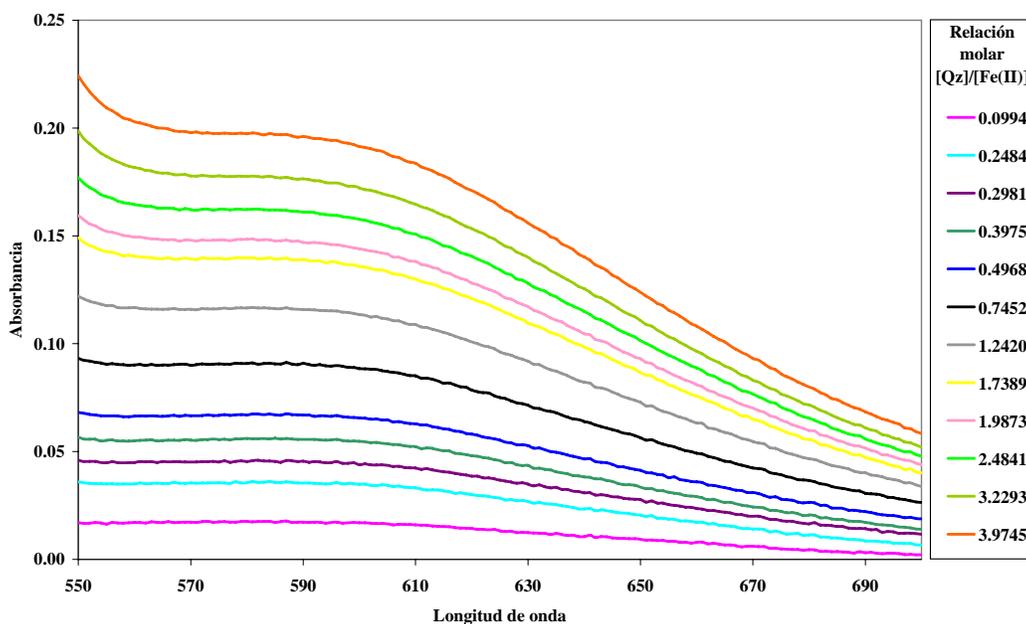


Figura 3.21. Espectros de absorción para sistemas de Fe(II)/Qz siguiendo el método de las relaciones molares.

Puede observarse en la figura 3.21, que la elevación de los espectros aumenta con relación al aumento del valor de la relación molar de Qz, es decir los valores de absorbancia de los espectros están aumentando cada aumenta la cantidad de Qz en el sistema.

El análisis gráfico para determinar la formación y composición de complejos entre Fe(II) y Qz, cuando el experimento se realizó utilizando el método de las relaciones molares se efectuó de la siguiente forma:

Se seleccionaron algunos valores de longitud de onda que se encontraban dentro del rango de trabajo, se tomaron los valores de absorbancia que los sistemas presentan en dicho valor de longitud de onda y se graficaron contra la fracción mol de ligante.

Si existe la formación de algún complejo, el resultado del gráfico será la formación de una línea recta que parte desde el origen de coordenadas y presenta un cambio de pendiente en el valor de la relación molar correspondiente al complejo formado.

En el siguiente gráfico se muestran los resultados del análisis típico del método de las relaciones molares utilizando los valores de absorbancia que se obtuvieron en una longitud de onda de 598 nm.

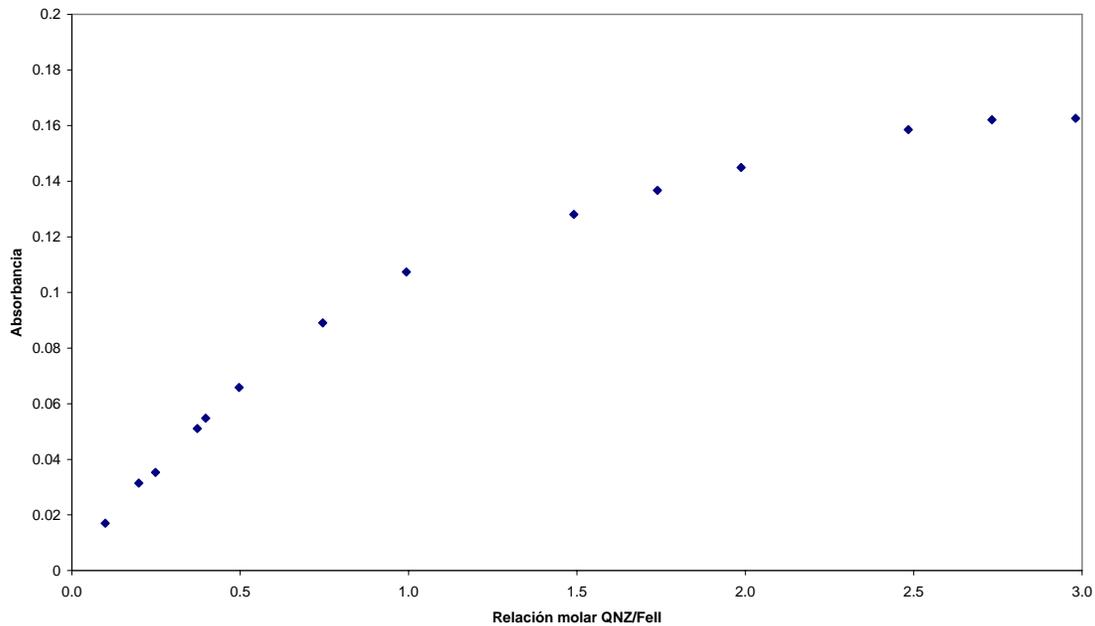


Figura 3.22. Gráfico de relaciones molares para el sistema $Fe(II)/Qz$, donde se mantuvo constante la concentración de $Fe(II)$.

Observando el gráfico con atención se puede notar que los puntos tienden a curvarse lo que impide determinar la estequiometría de algún complejo por extrapolación, pero da la pauta para suponer la existencia de algún complejo cuya constante de formación es muy baja.

Como no se pueden obtener resultados contundentes con este análisis, se buscará obtener mayor información con los programas TRIANG y SQUAD para conocer con mayor precisión la existencia de algún complejo.

3.3.5.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG

En la tabla 3.13 se presentan los resultados que arroja el programa TRIANG después de analizar los valores de absorbancia para los sistemas de Fe(II)/Qz preparados siguiendo el método de las relaciones molares.

Tabla 3.13. *Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(II)/Qz cuando se analizan los datos del método de relaciones molares*

No. De datos alimentados	ΔT	No de especies que absorben radiación
912	0.003	1
912	0.004	1
912	0.005	1
912	0.006	1
912	0.007	1
912	0.008	1
912	0.009	1
912	0.01	1

Como puede notarse en la tabla, sólo existe un compuesto químico absorbiendo radiación y dadas las características de absorción de radiación de los reactivos en el rango de longitud de onda de trabajo, puede decirse que la especie que el programa detecta es la Qz sin descartar que un posible complejo pueda tener un coeficiente de absorción mayor.

3.3.5.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD

Para corroborar la formación de por lo menos un complejo entre Fe(II)/ Qz , se realizó el análisis con el programa SQUAD y los resultados más satisfactorios considerando las características enlazantes de los reactivos y apoyando los resultados en la estadística, son los siguientes:

Tabla 3.14. Composición y valores de $\log\beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(II)/Qz, con el método de relaciones molares, donde se mantuvo constante la concentración de Fe(II).

Especie	$\text{Log}\beta(\sigma_{cte})$	σ_{datos}	U
Fe ₂ Qz	7.36±(0.009)	2.382×10 ⁻³	4.624×10 ⁻³
Fe ₂ Qz	7.40*		
FeQz ₂	7.02±(0.019)	2.264×10 ⁻³	3.932×10 ⁻³
Fe ₂ Qz	7.23±(0.024)	2.194×10 ⁻³	3.692×10 ⁻³
FeQz ₂ *	7.00*		

*Los valores de estos complejos se mantuvieron constantes

Aunque los parámetros estadísticos para los dos últimos modelos mostrados en la tabla 3.14 son del mismo orden que para los dos primeros, al analizar los coeficientes de absorptividad molar calculados para la especie FeQz₂, éstos son de cero. Por lo anterior, y considerando el análisis de TRIANG, que reporta una o dos especies que absorben en el sistema, se concluye que se forma un solo complejo en este sistema, encontrando que el más probable es Fe₂Qz.

3.3.6 MÉTODO DE LAS RELACIONES MOLARES PARA EL SISTEMA Fe(II)/Qz, MANTENIENDO CONSTANTE LA CONCENTRACIÓN DE Qz

Por último, se presentan los espectros de absorción correspondientes al análisis de sistemas de Fe(II)/Qz preparados respetando el método de las relaciones molares y en este caso se conservó constante la concentración de Qz en todos los sistemas, mientras se varió la concentración de Fe(II).

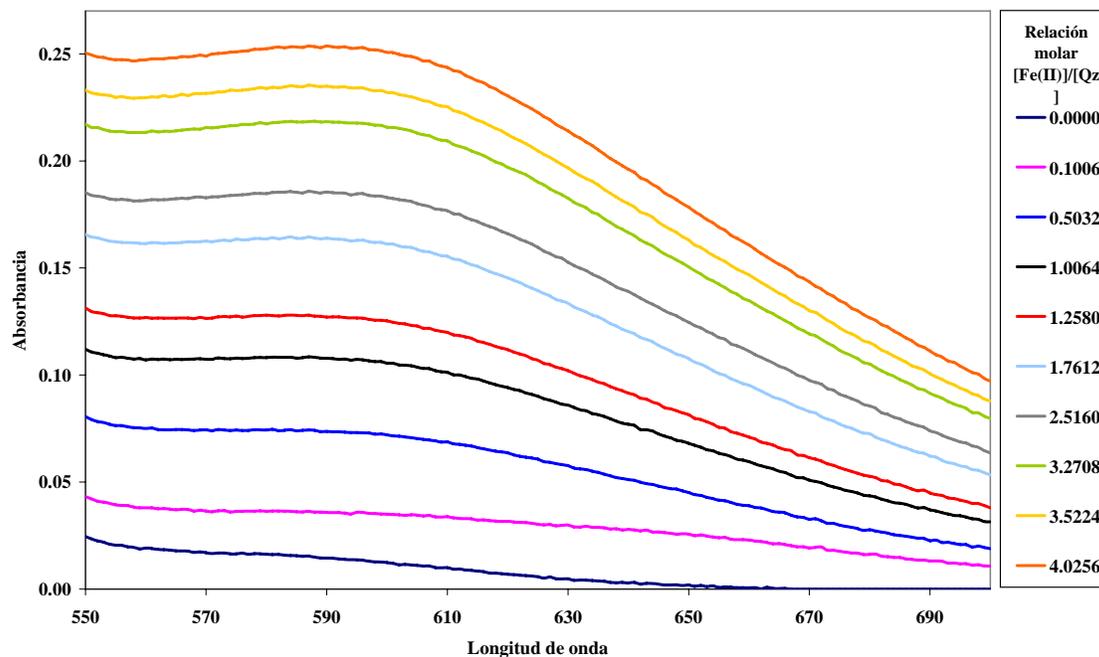


Figura 3.23. Espectros de absorción de los espectros de Fe(II)/Qz preparados siguiendo el método de las relaciones molares.

En estos espectros de absorción se puede notar que la elevación de los espectros va ligada al aumento en la relación molar del sistema. En el experimento de relaciones molares entre Fe(II)/Qz en el cual se mantiene constante la concentración de Fe(II) se puede observar la misma tendencia en los resultados, esto lleva a pensar que cada experimento promueve la formación de distintos complejos, ya que aunque dicha tendencia es la misma, los resultados de absorbancia obtenidos son lo suficientemente diferentes como para imaginar que las especies que están absorbiendo la radiación son diferentes.

En el análisis gráfico correspondiente al método de las relaciones molares en el cual se mantuvo constante la concentración de Qz y la concentración de Fe(II) fue variable, no encontraron resultados que proporcionen buena información acerca de la formación de algún complejo. Por esta razón no se presenta ningún gráfico correspondiente al análisis, pero, se proporcionan los resultados del análisis que TRIANG y SQUAD calcularon.

3.3.6.1 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG

En la tabla 3.17 se muestran los resultados que TRIANG proporciona cuando se analizaron los valores de absorbancia obtenidos del análisis espectrofotométrico de los sistemas de Fe(II)/Qz. Como ya se ha visto, el fin es determinar el número de especies que absorben radiación en los sistemas mencionados y por lo tanto concluir si existe o no la posibilidad de formación de complejos.

Tabla 3.15. *Número de especies químicas capaces de absorber radiación que TRIANG calcula para el sistema Fe(II)/Qz cuando se analizan los datos del método de relaciones molares, donde se mantuvo constante la concentración de Qz.*

No. de datos alimentados	ΔT	No de especies que absorben radiación
960	0.003	2
960	0.004	2
960	0.005	2
960	0.006	1
960	0.007	1
960	0.008	1
960	0.009	1
960	0.01	1

Las especies que pueden absorber radiación, considerando los diferentes valores de ΔT manejados son los que se desglosan a continuación.

Cuando el ΔT tiene valores entre 0.003 a 0.005 TRIANG reporta la presencia de dos especies diferentes que absorben radiación, se propone que estas pueden la Qz y un posible complejo.

Por último, cuando el ΔT tiene valores entre 0.006 y 0.01, los resultados dicen que sólo se aprecia la presencia de una especie química, y debido a los valores de absorbancia de los reactivos esta puede ser la Qz o un posible complejo.

3.3.6.2 ANÁLISIS CON EL PROGRAMA COMPUTACIONAL SQUAD

El análisis se finaliza nuevamente presentando los resultados que se obtuvieron al alimentar al programa SQUAD con diferentes modelos químicos factibles de formarse por la interacción de Fe(II) y Qz. Como en todos los casos se presentan solo aquellos resultados con mejores datos estadísticos y que además el modelo correspondiente a dichos resultados tiene una estequiometría que lleva a pensar que dicha molécula tiene extensas posibilidades de formarse.

Tabla 3.16. Composición y valores de $\log\beta$ para los posibles complejos formados entre Fe(II)/Qz, con el método de relaciones molares, donde se mantuvo constante la concentración de Qz.

Especie	$\text{Log}\beta(\sigma_{\text{cte}})$	σ_{datos}	U
FeQz ₂	6.61± (0.009)	3.60×10 ⁻³	1.1881×10 ⁻²
Fe ₂ Qz	8.13± (0.023)	6.780×10 ⁻³	3.9674×10 ⁻²
Fe ₂ Qz	8.10*		
FeQz ₂	8.40± (0.023)	3.345×10 ⁻³	9.1191×10 ⁻³

*Los valores de estos complejos se mantuvieron fijos

Estos son los mejores resultados que el programa SQUAD refiere para los modelos alimentados, todos estos modelos han resultado ya en análisis anteriores. Al igual que para el análisis anterior, también los resultados para el complejo Fe₂Qz son los que presentan mejores estadísticas. El valor de la constante para este complejo se consideró el encontrado para el método de relaciones molares cuando se mantiene constante la concentración de Fe(II), por ser el que presenta una U (diferencia de cuadrados) menor.

En la figura 3.24 se muestra el coeficiente de absortividad molar calculado por SQUAD para el complejo Fe₂Qz.

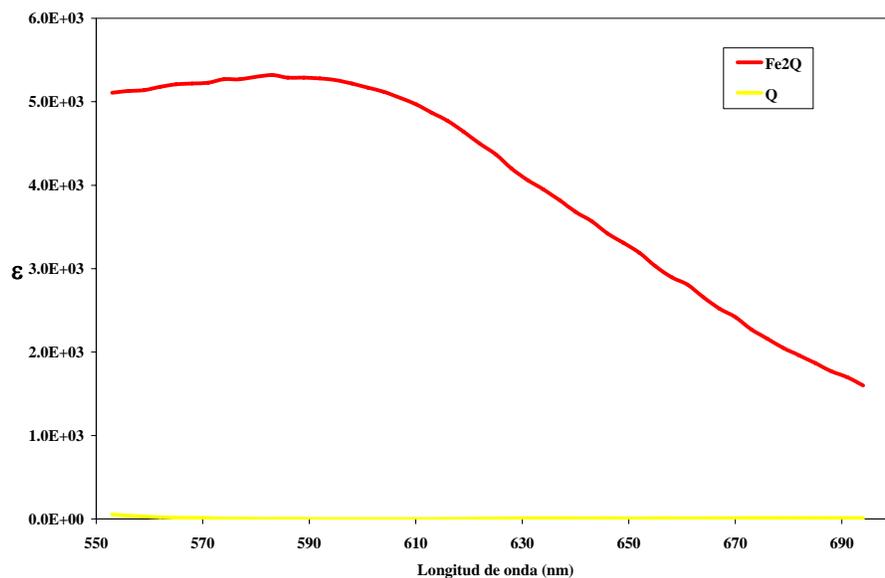


Figura 3.24. Coeficientes de absorptividad molar de los complejos de Fe(II) con Qz.

Los Diagramas de Distribución de especies para Fe(II), se construyeron para las condiciones experimentales utilizadas en el método de relaciones molares. Éstos se muestran en las figuras 3.25 y 3.26, donde se puede apreciar que la información del complejo formado, sólo se encuentra en una zona de los experimentos.

La simulación de los espectros experimentales para el caso de Fe(II) es muy similar a lo mostrado anteriormente para Fe(III).

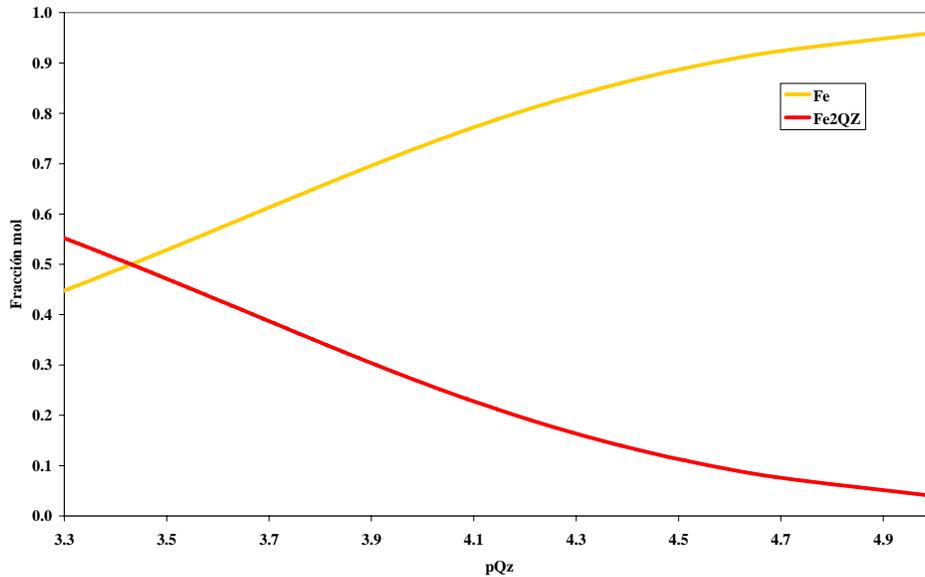


Figura 3.25 .Diagrama de distribución de las especies de Fe(II) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, $[Fe(II)]=1.29 \times 10^{-4}M$, $0 < [Qz] < 5.12 \times 10^{-4}M$.

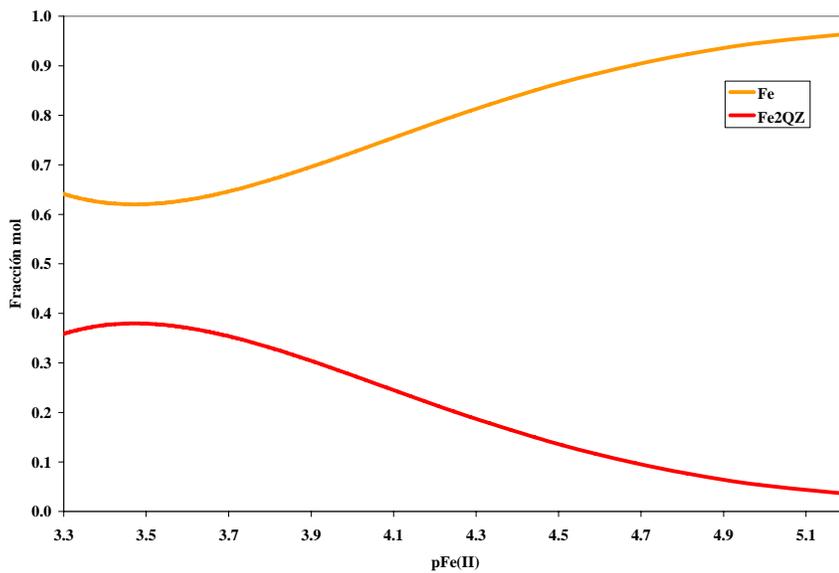


Figura 3.26 .Diagrama de distribución de las especies de Fe(II) para las condiciones experimentales del método de relaciones molares, $[Qz]=1.28 \times 10^{-4}M$, $0 < [Fe(II)] < 5.15 \times 10^{-4}M$.

La figura 3.27 muestra la simulación teórica de los espectros de absorción obtenidos por el método de relaciones molares, cuando se mantuvo constante la concentración de Fe(II).

Como puede observarse, el ajuste de los datos teóricos con los experimentales es muy bueno.

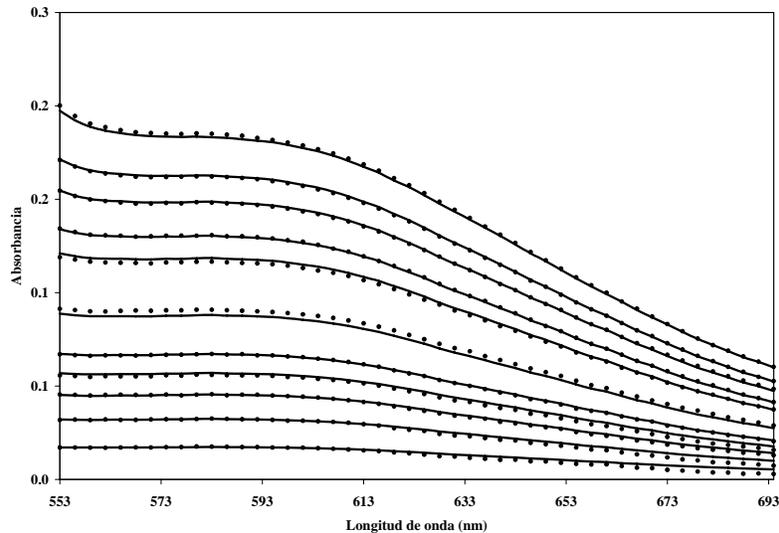


Figura 3.27 . Comparación de espectros simulados con los resultados de SQUAD (-) y los datos experimentales (•), para el método de relaciones molares, $[Fe(II)]=1.29 \times 10^{-4} M$, $0 < [Qz] < 5.12 \times 10^{-4} M$.

La figura 3.28 muestra la comparación de los espectros simulados calculados con los resultados de SQUAD y los obtenidos experimentalmente para el método de relaciones molares, manteniendo constante la concentración de Qz.

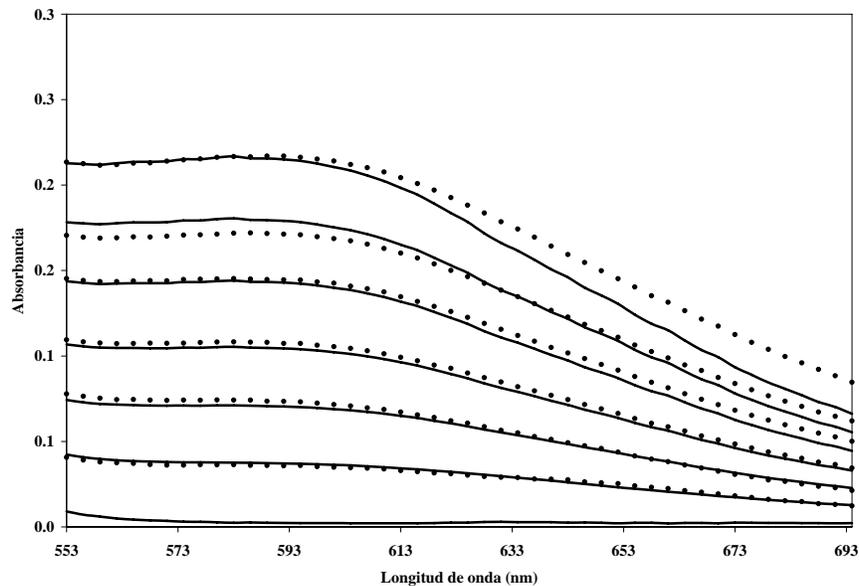


Figura 3.28 . Comparación de espectros simulados con los resultados de SQUAD (-) y los datos experimentales (•), para el método de relaciones molares, $[Qz]=1.28 \times 10^{-4} M$, $0 < [Fe(II)] < 5.15 \times 10^{-4} M$.

CONCLUSIONES

Se estudió la interacción entre la molécula de Qz y los iones metálicos Fe(III) y Fe(II), utilizando como solvente octanol, a partir de estudios espectrofotométricos, utilizando los programas computacionales TRIANG y SQUAD para refinar el número de complejos formados y sus correspondientes constantes de equilibrio.

A través de los datos obtenidos con los métodos de variaciones continuas y relaciones molares para el sistema Fe(III)/Qz, se determinó que no existe un complejo de estequiometría bien definida en el sistema; de acuerdo a los resultados de TRIANG para los diferentes métodos, el número de complejos varía entre dos y tres. Sin embargo, se encontró que se forman predominantemente dos complejos de estequiometría Fe(III):Qz 1:2 y 2:1. Para el primero de ellos (FeQz₂) se encontró un valor de $\log\beta$ de 8.55 (0.045), y para el segundo (Fe₂Qz) un valor de $\log\beta$ de 7.71 (0.031). También se determinaron los coeficientes de absortividad molar de estas especies en solución.

Para el sistema Fe(II)/Qz, también a través de los datos obtenidos con los métodos de variaciones continuas y relaciones molares, se encontró que al igual que en el caso de Fe(III), no se forma un solo complejo de estequiometría bien definida en el sistema; de acuerdo a los resultados de TRIANG para los diferentes métodos, sólo existe la formación de un complejo. Analizando con detenimiento todos los resultados obtenidos se determinó que se forma predominantemente el complejo de estequiometría Fe(II):Qz 2:1, con un valor de $\log\beta$ de 7.36 (0.009). También se determinaron los coeficientes de absortividad molar de esta especie en solución.

Estos datos servirán de base para posteriores estudios electroquímicos de estos sistemas en octanol, para determinar los posibles mecanismos de reacción y corroborar los valores de las constantes de equilibrio.

RECOMENDACIONES

Con todos los resultados reportados en esta investigación se cierra un capítulo en el estudio de los sistemas Fe(III), Fe(II), Qz y se abre una gran posibilidad de seguir ahondando en el conocimiento de estos sistemas tan complejos.

Para posteriores estudios sobre estos sistemas utilizando la espectrofotometría UV-Vis, se recomienda trabajar en la zona de 550-700 nm, ya que es en este intervalo donde se obtiene información de calidad, acerca de la formación de complejos y se evitan interferencias por las absorbancias de los reactivos, ya que éstos prácticamente no absorben radiación en el rango de longitud de onda mencionado. Se recomienda además manejar concentraciones elevadas de reactivos, evitando por supuesto su precipitación, con el fin de favorecer la formación de complejos.

Es necesario utilizar reactivos cuya concentración sea bien conocida, por lo cual se hace imprescindible realizar valoraciones de éstos, si es que no son de reciente adquisición. Manejar concentraciones bien conocidas de los reactivos favorece que los programas computacionales refinen mejor los valores de constantes de formación.

Es necesario tomar varias precauciones al trabajar con los métodos de relaciones molares y variaciones continuas y en este caso sería muy difícil obtener información de ellos si no se contara con los programas computacionales. Por tal motivo es recomendable utilizar otras técnicas como la electroquímica si se desea seguir obteniendo información sobre formación de complejos.

También, se recomienda utilizar otro tipo de solventes y sería conveniente trabajar estos sistemas a una temperatura de 37° y fuerza iónica de 0.15M, para establecer condiciones pseudofisiológicas.

BIBLIOGRAFÍA

LIBROS

- Ayres, G. H. (1970). “Análisis químico cuantitativo”. 3ª edición, España: Harla.
- Bennet, J. N. & Brown M. J. (2003). “Clinical pharmacology”. 19ª edición, U.S.A.: Publisher Churchill Livistone.
- Brady, J. E. (2000). “Química básica principios y estructura”. 2ª edición, Limusa S.A.
- Fisher, R. B. & Peters, D. G. (1971). “Compendio de análisis químico cuantitativo”. 1ª edición, Editorial interamericana
- Harris, D. C. (2001). “Análisis químico cuantitativo”. 2ª edición, España:Reverté.
- Katzung, B. G. (2002). “Farmacología básica y clínica”. 8ª edición, México: El manual moderno.
- Okpako, D. T. (1991). “Principies of pharmacology”. 1ª edición, U.S.A.:Cambridge university press.
- Rang, H. P. (2002). “Farmacología”. 4ª edición, España: Elsevier science
- Skoog, D. A. & Learly, J. J. (1994). “Análisis instrumental”. 4ª edición, Mc Graw-Hill

ARTÍCULOS

- Addadi-Rebbah, S. & Poitevin, S. et. al.(2004). “Assesment of the antiinvasive potential of the anthracycline aclacinomycin (aclarubicin) in a human fibrosarcoma cell line”. *International journal of oncology* 24 p. 1607-1615.
- Bachurt, N. R. & Friedman, R. D. (1984). *Cancer chemother pharmacol* vol. 12(5).
- Bodini, M. E. & E., M. A. (1997). “Voltammetric and spectroscopic study of the manganese-quinizarine-quinaldic acid mixed-ligand complex in dimethylsulfoxide”. *Pergamon* vol. 16 (17) p. 2903-2908.
- Cheng, G. & Fernandez-Gutierrez, A. et. al. (1986). “Spectroelectrochemical study of the interaction between antitumor drug daunomycin and DNA in the presence of antioxidants”. *Microchem J.* vol. 34(270) p. 361-369.
- Coble, H. D. & Holtzclaw, H. F. et. al. (1974). “Synthesis and physicochemical studies of polymeric coordination complexes of some lanthanides with 1,4-dihidroxyanthraquinone”. *J. inorganic chem* vol. 36 (1049).
- Dikalov, S. I. & Romyantseva, G. V. et. al (1992). “Role of Quinone-iron(III) interaction in NADPH-Dependent enzymatic generation of hidroxyyl radicals”. *Biochemistry* 31 p. 8947-8953.
- Fiallo, M. M. & Garnier-Suillerot, A. et. al. (1999). “How Fe³⁺ binds anthracycline antitumor compounds the myth and the reality of a chemical sphinx”. *Elsevier* 75 p. 105-115.
- Gámiz, G. L. & Cuadros, R. L. (1997). “Spectrophotometric determination of lithium with Quinizarin in drugs and serum”. *Talanta* 44 p. 75-83.

- Hasinoff, B. B. & Tran, K. T. (1999). "The displacement of iron(III) from its complexes with the anticancer drugs piroxantrone and loxoxantrone by the hydrolyzed form of the cardioprotective agent dexrazoxane". Elsevier 77 p. 257-259.
- Ibrahim, M. S. (2001). "Voltammetric studies of the interaction of nogalamycin antitumor drug with DNA". *Analytica chimica acta* 443 p. 14212-14217.
- Kiraly, R. & Martin, R. B. (1982). "Synthesis and characterization of some metal complexes of a novel binucleating ligand (IV): quinizarin". *Inorg. chim. acta* vol. 67(13).
- Manzini, S. & Mondelli, R. et. al. (1998). "Structure and dynamics of intercalation complexes of anthracyclines with d(CGATCG)₂ and d(CGTACG)₂ and ³¹P NMR investigations". *Perkin 2* p. 1983-1991.
- Matzanke, B. F. & Hill, E. (1992). *Eur. J. Biochem.* vol. 207 (745).
- Merrel, P. H. (1979). "Study of the 1,4-dihydroxyanthraquinone-yttrium(III) complex in solution and in the solid state". *Inorganic chimica acta* vol. 32 (99).
- Minunni, M. & Tombelli, S. et. al. (2001). "Biosensors as new analytical tool for detection of genetically modified organisms (GMOS)". *Fresenius J Anal Chem* 369 p. 589-593.
- Mothilal, K. K. & Jonson, I. J. et. al. (2004). "Photosensitization with anthraquinone derivatives: optical and EPR spin trapping studies of photogeneration of reactive oxygen species". Elsevier 162 p. 9-16.
- Qu, X. & Wan, C. et. al. (2001). "The anticancer drug-DNA complex: Femtosecond primary dynamics for anthracycline antibiotics function". *PNAS* 98 p.14212-14217.

- Quinti, L. & Hallen N. S. et. al. (2003). "A study of the luminescent formed by the dye 1-4-dihydroxyanthraquinone (quinizarin) and Ga(III) and In(III)". Elsevier 155 p. 93-106.
- Ridge, G. S. & Baillo C. et. al. (1994). "Daunomycin modifies the sequence-selective recognition of DNA by actinomycin". Nucleic acids research 22 p. 5241-5246.
- Roman, M. & Fernandez-Gutierrez, A. et. al. (1986). "Chelate polymers of copper (II) with various dihydroxyquinoid ligands". Microchem J. vol. 34 (270).
- Sharma, J. & Singh H. B. (1987). " ". Inorganic chimica acta vol. 133 (161).
- Spinelli, M. & Dabrowiak J. C. (1982). "Interaction of Copper(II) ions with the daunomycin-calf thymus deoxyribonucleic acid complex". Biochemistry 21 p.5862-5870.

TESIS

- Morales P. A. (1993). "Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos y otros métodos computacionales". Tesis para obtener el título de Maestra en fisicoquímica.

ANEXO 1

SISTEMAS PREPARADOS PARA ANALIZAR EN EL RANGO DE LONGITUD DE ONDA DE 300-700 nm

En las tablas que se enlistan en este anexo se reportan las concentraciones de reactivos utilizadas, para preparar los sistemas de variaciones continuas y relaciones molares con los cuales se estudió la formación de complejos entre Qz/Fe(III) y Qz/Fe(II).

Tabla A.1. *Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las variaciones continuas.*

Sistema	mL de Fe(III)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(III) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	0.00	5.00	5	0.00×10^0	2.12×10^{-4}
2	0.25	4.75	5	1.05×10^{-5}	2.01×10^{-4}
3	0.50	4.50	5	2.10×10^{-5}	1.91×10^{-4}
4	0.75	4.25	5	3.15×10^{-5}	1.80×10^{-4}
5	1.00	4.00	5	4.20×10^{-5}	1.69×10^{-4}
6	1.25	3.75	5	5.25×10^{-5}	1.59×10^{-4}
7	1.50	3.50	5	6.30×10^{-5}	1.48×10^{-4}
8	1.75	3.25	5	7.35×10^{-5}	1.38×10^{-4}
9	2.00	3.00	5	8.40×10^{-5}	1.27×10^{-4}
10	2.25	2.75	5	9.45×10^{-5}	1.16×10^{-4}
11	2.50	2.50	5	1.05×10^{-4}	1.06×10^{-4}
12	2.75	2.25	5	1.16×10^{-4}	9.53×10^{-5}
13	3.00	2.00	5	1.26×10^{-4}	8.47×10^{-5}
14	3.25	1.75	5	1.37×10^{-4}	7.41×10^{-5}
15	3.50	1.50	5	1.47×10^{-4}	6.35×10^{-5}
16	3.75	1.25	5	1.58×10^{-4}	5.30×10^{-5}
17	4.00	1.00	5	1.68×10^{-4}	4.24×10^{-5}
18	4.25	0.75	5	1.79×10^{-4}	3.18×10^{-5}
19	4.50	0.50	5	1.89×10^{-4}	2.12×10^{-5}
20	4.75	0.25	5	2.00×10^{-4}	1.06×10^{-5}
21	5.00	0.00	5	2.10×10^{-4}	0.00×10^0

Tabla A.2. . Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Fe(III).

Sistema	mL de Fe(III)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(III) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	1	0.00	5	4.20×10^{-5}	0.00×10^0
2	1	0.10	5	4.20×10^{-5}	4.24×10^{-6}
3	1	0.20	5	4.20×10^{-5}	8.47×10^{-6}
4	1	0.25	5	4.20×10^{-5}	1.06×10^{-5}
5	1	0.30	5	4.20×10^{-5}	1.27×10^{-5}
6	1	0.375	5	4.20×10^{-5}	1.59×10^{-5}
7	1	0.40	5	4.20×10^{-5}	1.69×10^{-5}
8	1	0.50	5	4.20×10^{-5}	2.12×10^{-5}
9	1	0.75	5	4.20×10^{-5}	3.18×10^{-5}
10	1	1.00	5	4.20×10^{-5}	4.24×10^{-5}
11	1	1.25	5	4.20×10^{-5}	5.30×10^{-5}
12	1	1.50	5	4.20×10^{-5}	6.35×10^{-5}
13	1	1.75	5	4.20×10^{-5}	7.41×10^{-5}
14	1	2.00	5	4.20×10^{-5}	8.47×10^{-5}
15	1	2.25	5	4.20×10^{-5}	9.53×10^{-5}
16	1	2.50	5	4.20×10^{-5}	1.06×10^{-4}
17	1	2.75	5	4.20×10^{-5}	1.59×10^{-4}
18	1	3.00	5	4.20×10^{-5}	1.27×10^{-4}
19	1	3.25	5	4.20×10^{-5}	1.38×10^{-4}
20	1	3.50	5	4.20×10^{-5}	1.48×10^{-4}
21	1	3.75	5	4.20×10^{-5}	1.59×10^{-4}
22	1	4.00	5	4.20×10^{-5}	1.69×10^{-4}

Tabla A. 3. *Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Qz.*

Sistema	mL de Fe(III)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(III) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	0.00	1	5	0.00×10^0	4.16×10^{-5}
2	0.10	1	5	4.13×10^{-6}	4.16×10^{-5}
3	0.20	1	5	8.25×10^{-6}	4.16×10^{-5}
4	0.25	1	5	1.03×10^{-5}	4.16×10^{-5}
5	0.30	1	5	1.24×10^{-5}	4.16×10^{-5}
6	0.375	1	5	1.55×10^{-5}	4.16×10^{-5}
7	0.40	1	5	1.65×10^{-5}	4.16×10^{-5}
8	0.50	1	5	2.06×10^{-5}	4.16×10^{-5}
9	0.75	1	5	3.09×10^{-5}	4.16×10^{-5}
10	1.00	1	5	4.13×10^{-5}	4.16×10^{-5}
11	1.25	1	5	5.16×10^{-5}	4.16×10^{-5}
12	1.50	1	5	6.19×10^{-5}	4.16×10^{-5}
13	1.75	1	5	7.22×10^{-5}	4.16×10^{-5}
14	2.00	1	5	8.25×10^{-5}	4.16×10^{-5}
15	2.25	1	5	9.28×10^{-5}	4.16×10^{-5}
16	2.50	1	5	1.03×10^{-4}	4.16×10^{-5}
17	2.75	1	5	1.13×10^{-4}	4.16×10^{-5}
18	3.00	1	5	1.24×10^{-4}	4.16×10^{-5}
19	3.25	1	5	1.34×10^{-4}	4.16×10^{-5}
20	3.50	1	5	1.44×10^{-4}	4.16×10^{-5}
21	3.75	1	5	1.55×10^{-4}	4.16×10^{-5}
22	4.00	1	5	1.65×10^{-4}	4.16×10^{-5}

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA VARIACIONES CONTINUAS**Fe(II)/Qz**

- Se preparó una solución 2.1×10^{-4} M de Fe(II) a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 2.12×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.
- A partir de estas soluciones se prepararon los sistemas para el método de variaciones continuas.

Tabla A.4. *Sistemas preparados para el método de las variaciones continuas para el sistema Fe(II) y Qz.*

Sistema	mL de Fe(II)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(II) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	0.00	5.00	5	0.00×10^0	3.47×10^{-4}
2	0.25	4.75	5	1.08×10^{-5}	3.30×10^{-4}
3	0.50	4.50	5	2.16×10^{-5}	3.12×10^{-4}
4	0.75	4.25	5	3.24×10^{-5}	2.95×10^{-4}
5	1.00	4.00	5	4.31×10^{-5}	2.78×10^{-4}
6	1.25	3.75	5	5.39×10^{-5}	2.60×10^{-4}
7	1.50	3.50	5	6.47×10^{-5}	2.43×10^{-4}
8	1.75	3.25	5	7.55×10^{-5}	2.26×10^{-4}
9	2.00	3.00	5	8.63×10^{-5}	2.08×10^{-4}
10	2.25	2.75	5	9.71×10^{-5}	1.91×10^{-4}
11	2.50	2.50	5	1.08×10^{-4}	1.74×10^{-4}
12	2.75	2.25	5	1.19×10^{-4}	1.56×10^{-4}
13	3.00	2.00	5	1.29×10^{-4}	1.39×10^{-4}
14	3.25	1.75	5	1.40×10^{-4}	1.21×10^{-4}
15	3.50	1.50	5	1.51×10^{-4}	1.04×10^{-4}
16	3.75	1.25	5	1.62×10^{-4}	8.68×10^{-5}
17	4.00	1.00	5	1.73×10^{-4}	6.94×10^{-5}
18	4.25	0.75	5	1.83×10^{-4}	5.21×10^{-5}
19	4.50	0.50	5	1.94×10^{-4}	3.47×10^{-5}
20	4.75	0.25	5	2.05×10^{-4}	1.74×10^{-5}
21	5.00	0.00	5	2.16×10^{-4}	0.00×10^0

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA RELACIONES MOLARES

Fe(II)/Qz

- Se preparó una solución 2.16×10^{-4} M de Fe(II) a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 3.47×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.
- A partir de estas soluciones se prepararon los sistemas para el método de relaciones molares.

Tabla A.5. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(II) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Fe(II).

Sistema	mL de Fe(II)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(II) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	1	0.00	5	4.31×10^{-5}	0.00×10^0
2	1	0.10	5	4.31×10^{-5}	6.94×10^{-6}
3	1	0.20	5	4.31×10^{-5}	1.39×10^{-5}
4	1	0.25	5	4.31×10^{-5}	1.74×10^{-5}
5	1	0.30	5	4.31×10^{-5}	2.08×10^{-5}
6	1	0.375	5	4.31×10^{-5}	2.60×10^{-5}
7	1	0.40	5	4.31×10^{-5}	2.78×10^{-5}
8	1	0.50	5	4.31×10^{-5}	3.47×10^{-5}
9	1	0.75	5	4.31×10^{-5}	5.21×10^{-5}
10	1	1.00	5	4.31×10^{-5}	6.94×10^{-5}
11	1	1.25	5	4.31×10^{-5}	8.68×10^{-5}
12	1	1.50	5	4.31×10^{-5}	1.04×10^{-4}
13	1	1.75	5	4.31×10^{-5}	1.21×10^{-4}
14	1	2.00	5	4.31×10^{-5}	1.39×10^{-4}
15	1	2.25	5	4.31×10^{-5}	1.56×10^{-4}
16	1	2.50	5	4.31×10^{-5}	1.74×10^{-4}
17	1	2.75	5	4.31×10^{-5}	1.91×10^{-4}
18	1	3.00	5	4.31×10^{-5}	2.08×10^{-4}
19	1	3.25	5	4.31×10^{-5}	2.26×10^{-4}
20	1	3.50	5	4.31×10^{-5}	2.43×10^{-4}
21	1	3.75	5	4.31×10^{-5}	2.60×10^{-4}
22	1	4.00	5	4.31×10^{-5}	2.78×10^{-4}

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA RELACIONES MOLARES**Fe(II)/Qz**

- Se preparó una solución 2.21×10^{-4} M de Fe(II) a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 2.08×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.
- A partir de estas soluciones se prepararon los sistemas para el método de relaciones molares.

TablaA. 6. *Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(II) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Qz.*

Sistema	mL de Fe(II)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(II) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	0.00	1	5	0.00×10^0	4.16×10^{-5}
2	0.10	1	5	4.42×10^{-6}	4.16×10^{-5}
3	0.20	1	5	8.83×10^{-6}	4.16×10^{-5}
4	0.25	1	5	1.10×10^{-5}	4.16×10^{-5}
5	0.30	1	5	1.32×10^{-5}	4.16×10^{-5}
6	0.375	1	5	1.66×10^{-5}	4.16×10^{-5}
7	0.40	1	5	1.77×10^{-5}	4.16×10^{-5}
8	0.50	1	5	2.21×10^{-5}	4.16×10^{-5}
9	0.75	1	5	3.31×10^{-5}	4.16×10^{-5}
10	1.00	1	5	4.42×10^{-5}	4.16×10^{-5}
11	1.25	1	5	5.52×10^{-5}	4.16×10^{-5}
12	1.50	1	5	6.62×10^{-5}	4.16×10^{-5}
13	1.75	1	5	7.73×10^{-5}	4.16×10^{-5}
14	2.00	1	5	8.83×10^{-5}	4.16×10^{-5}
15	2.25	1	5	9.94×10^{-5}	4.16×10^{-5}
16	2.50	1	5	1.10×10^{-4}	4.16×10^{-5}
17	2.75	1	5	1.21×10^{-4}	4.16×10^{-5}
18	3.00	1	5	1.32×10^{-4}	4.16×10^{-5}
19	3.25	1	5	1.44×10^{-4}	4.16×10^{-5}
20	3.50	1	5	1.55×10^{-4}	4.16×10^{-5}
21	3.75	1	5	1.66×10^{-4}	4.16×10^{-5}
22	4.00	1	5	1.77×10^{-4}	4.16×10^{-5}

SISTEMAS PREPARADOS PARA ANALIZAR EN EL RANGO DE LONGITUD DE ONDA DE 550-700 nm

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA VARIACIONES CONTINUAS Fe(III)/Qz

- Se preparó una solución 2.1×10^{-4} M de Fe(III) a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 2.12×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.
- A partir de estas soluciones se prepararon los sistemas para el método de variaciones continuas.

Tabla A.7. *Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de variaciones continuas.*

Sistema	mL de Fe(III)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(III) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	0.00	5.00	5	0.00×10^0	6.40×10^{-4}
2	0.25	4.75	5	3.18×10^{-5}	6.08×10^{-4}
3	0.50	4.50	5	6.36×10^{-5}	5.76×10^{-4}
4	0.75	4.25	5	9.54×10^{-5}	5.44×10^{-4}
5	1.00	4.00	5	1.27×10^{-4}	5.12×10^{-4}
6	1.25	3.75	5	1.59×10^{-4}	4.80×10^{-4}
7	1.50	3.50	5	1.91×10^{-4}	4.48×10^{-4}
8	1.75	3.25	5	2.23×10^{-4}	4.16×10^{-4}
9	2.00	3.00	5	2.54×10^{-4}	3.84×10^{-4}
10	2.25	2.75	5	2.86×10^{-4}	3.52×10^{-4}
11	2.50	2.50	5	3.18×10^{-4}	3.20×10^{-4}
12	2.75	2.25	5	3.50×10^{-4}	2.88×10^{-4}
13	3.00	2.00	5	3.82×10^{-4}	2.56×10^{-4}
14	3.25	1.75	5	4.13×10^{-4}	2.24×10^{-4}
15	3.50	1.50	5	4.45×10^{-4}	1.92×10^{-4}
16	3.75	1.25	5	4.77×10^{-4}	1.60×10^{-4}
17	4.00	1.00	5	5.09×10^{-4}	1.28×10^{-4}
18	4.25	0.75	5	5.41×10^{-4}	9.60×10^{-5}
19	4.50	0.50	5	5.72×10^{-4}	6.40×10^{-5}
20	4.75	0.25	5	6.04×10^{-4}	3.20×10^{-5}
21	5.00	0.00	5	6.36×10^{-4}	0.00×10^0

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA RELACIONES MOLARES

Fe(III)/Qz

- Se preparó una solución 6.28×10^{-4} M de Fe(III) a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 6.60×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.
- A partir de estas soluciones se prepararon los sistemas para el método de relaciones molares.

Tabla A.8. *Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Fe(III).*

Sistema	mL de Fe(III)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(III) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	1	0.00	5	1.27×10^{-4}	0.00×10^0
2	1	0.10	5	1.27×10^{-4}	1.28×10^{-5}
3	1	0.20	5	1.27×10^{-4}	2.56×10^{-5}
4	1	0.25	5	1.27×10^{-4}	3.20×10^{-5}
5	1	0.30	5	1.27×10^{-4}	3.84×10^{-5}
6	1	0.375	5	1.27×10^{-4}	4.80×10^{-5}
7	1	0.40	5	1.27×10^{-4}	5.12×10^{-5}
8	1	0.50	5	1.27×10^{-4}	4.60×10^{-5}
9	1	0.75	5	1.27×10^{-4}	9.60×10^{-5}
10	1	1.00	5	1.27×10^{-4}	1.28×10^{-4}
11	1	1.25	5	1.27×10^{-4}	1.60×10^{-4}
12	1	1.50	5	1.27×10^{-4}	1.92×10^{-4}
13	1	1.75	5	1.27×10^{-4}	2.24×10^{-4}
14	1	2.00	5	1.27×10^{-4}	2.56×10^{-4}
15	1	2.25	5	1.27×10^{-4}	2.88×10^{-4}
16	1	2.50	5	1.27×10^{-4}	3.20×10^{-4}
17	1	2.75	5	1.27×10^{-4}	3.52×10^{-4}
18	1	3.00	5	1.27×10^{-4}	3.84×10^{-4}
19	1	3.25	5	1.27×10^{-4}	4.16×10^{-4}
20	1	3.50	5	1.27×10^{-4}	4.48×10^{-4}
21	1	3.75	5	1.27×10^{-4}	4.80×10^{-4}
22	1	4.00	5	1.27×10^{-4}	5.12×10^{-4}

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA RELACIONES MOLARES**Fe(III)/Qz**

- Se preparó una solución 2.28×10^{-4} M de Fe(III) a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución de Qz 2.60×10^{-4} M utilizando octanol como disolvente.
- A partir de estas soluciones se prepararon los sistemas para el método de variaciones continuas.

Tabla A.9. *Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(III) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Qz.*

Sistema	mL de Fe(III)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(III) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	0.00	1	5	0.00×10^0	1.28×10^{-4}
2	0.10	1	5	1.27×10^{-5}	1.28×10^{-4}
3	0.20	1	5	2.54×10^{-5}	1.28×10^{-4}
4	0.25	1	5	3.18×10^{-5}	1.28×10^{-4}
5	0.30	1	5	3.82×10^{-5}	1.28×10^{-4}
6	0.375	1	5	4.77×10^{-5}	1.28×10^{-4}
7	0.40	1	5	5.09×10^{-5}	1.28×10^{-4}
8	0.50	1	5	6.36×10^{-5}	1.28×10^{-4}
9	0.75	1	5	9.54×10^{-5}	1.28×10^{-4}
10	1.00	1	5	1.27×10^{-4}	1.28×10^{-4}
11	1.25	1	5	1.59×10^{-4}	1.28×10^{-4}
12	1.50	1	5	1.91×10^{-4}	1.28×10^{-4}
13	1.75	1	5	2.23×10^{-4}	1.28×10^{-4}
14	2.00	1	5	2.54×10^{-4}	1.28×10^{-4}
15	2.25	1	5	2.86×10^{-4}	1.28×10^{-4}
16	2.50	1	5	3.18×10^{-4}	1.28×10^{-4}
17	2.75	1	5	3.50×10^{-4}	1.28×10^{-4}
18	3.00	1	5	3.82×10^{-4}	1.28×10^{-4}
19	3.25	1	5	4.13×10^{-4}	1.28×10^{-4}
20	3.50	1	5	4.45×10^{-4}	1.28×10^{-4}
21	3.75	1	5	4.77×10^{-4}	1.28×10^{-4}
22	4.00	1	5	5.09×10^{-4}	1.28×10^{-4}

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA VARIACIONES CONTINUAS**Fe(III)/Qz**

- Se preparó una solución 6.44×10^{-4} M de FeII a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 6.40×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.
- A partir de estas soluciones se prepararon los sistemas para el método de variaciones continuas.

Tabla A.10. *Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(II) y Qz por el método de las variaciones continuas.*

Sistema	mL de Fe(II)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(II) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	0.00	5.00	5	0.00×10^0	6.40×10^{-4}
2	0.25	4.75	5	3.22×10^{-5}	6.08×10^{-4}
3	0.50	4.50	5	6.44×10^{-5}	5.76×10^{-4}
4	0.75	4.25	5	9.66×10^{-5}	5.44×10^{-4}
5	1.00	4.00	5	1.29×10^{-4}	5.12×10^{-4}
6	1.25	3.75	5	1.61×10^{-4}	4.80×10^{-4}
7	1.50	3.50	5	1.93×10^{-4}	4.48×10^{-4}
8	1.75	3.25	5	2.25×10^{-4}	4.16×10^{-4}
9	2.00	3.00	5	2.58×10^{-4}	3.84×10^{-4}
10	2.25	2.75	5	2.90×10^{-4}	3.52×10^{-4}
11	2.50	2.50	5	3.22×10^{-4}	3.20×10^{-4}
12	2.75	2.25	5	3.54×10^{-4}	2.88×10^{-4}
13	3.00	2.00	5	3.86×10^{-4}	2.56×10^{-4}
14	3.25	1.75	5	4.19×10^{-4}	2.24×10^{-4}
15	3.50	1.50	5	4.51×10^{-4}	1.92×10^{-4}
16	3.75	1.25	5	4.83×10^{-4}	1.60×10^{-4}
17	4.00	1.00	5	5.15×10^{-4}	1.28×10^{-4}
18	4.25	0.75	5	5.47×10^{-4}	9.60×10^{-5}
19	4.50	0.50	5	5.80×10^{-4}	6.40×10^{-5}
20	4.75	0.25	5	6.12×10^{-4}	3.20×10^{-5}
21	5.00	0.00	5	6.44×10^{-4}	0.00×10^0

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA RELACIONES MOLARES

Fe(II)/Qz

- Se preparó una solución 6.44×10^{-4} M de Fe(II) a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 6.40×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.
- A partir de estas soluciones se prepararon los sistemas para el método de relaciones molares.

Tabla A.11. *Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(II) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Fe(II).*

Sistema	mL de Fe(II)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(II) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	1	0.00	5	1.29×10^{-4}	0.00×10^0
2	1	0.10	5	1.29×10^{-4}	1.28×10^{-5}
3	1	0.20	5	1.29×10^{-4}	2.56×10^{-5}
4	1	0.25	5	1.29×10^{-4}	3.20×10^{-5}
5	1	0.30	5	1.29×10^{-4}	3.84×10^{-5}
6	1	0.375	5	1.29×10^{-4}	4.80×10^{-5}
7	1	0.40	5	1.29×10^{-4}	5.12×10^{-5}
8	1	0.50	5	1.29×10^{-4}	6.40×10^{-5}
9	1	0.75	5	1.29×10^{-4}	9.60×10^{-5}
10	1	1.00	5	1.29×10^{-4}	1.28×10^{-4}
11	1	1.25	5	1.29×10^{-4}	1.60×10^{-4}
12	1	1.50	5	1.29×10^{-4}	1.92×10^{-4}
13	1	1.75	5	1.29×10^{-4}	2.24×10^{-4}
14	1	2.00	5	1.29×10^{-4}	2.56×10^{-4}
15	1	2.25	5	1.29×10^{-4}	2.88×10^{-4}
16	1	2.50	5	1.29×10^{-4}	3.20×10^{-4}
17	1	2.75	5	1.29×10^{-4}	3.52×10^{-4}
18	1	3.00	5	1.29×10^{-4}	3.84×10^{-4}
19	1	3.25	5	1.29×10^{-4}	4.16×10^{-4}
20	1	3.50	5	1.29×10^{-4}	4.48×10^{-4}
21	1	3.75	5	1.29×10^{-4}	4.80×10^{-4}
22	1	4.00	5	1.29×10^{-4}	5.12×10^{-4}

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA RELACIONES MOLARES

Fe(II)/Qz

- Se preparó una solución 6.44×10^{-4} M de FeII a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizando octanol como disolvente.
- Se preparó una solución 6.40×10^{-4} M de Qz utilizando octanol como disolvente.
- A partir de estas soluciones se prepararon los sistemas para el método de relaciones molares.

Tabla 7. Sistemas preparados para analizar la formación de complejos entre Fe(II) y Qz por el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de Fe(II).

Sistema	mL de Fe(II)	mL de Qz	Volumen de aforo (mL)	Concentración inic. de Fe(II) en el sistema (Molaridad)	Concentración inic. de Qz en el sistema (Molaridad)
1	0.00	1	5	0.00×10^0	1.28×10^{-4}
2	0.10	1	5	1.29×10^{-5}	1.28×10^{-4}
3	0.20	1	5	2.58×10^{-5}	1.28×10^{-4}
4	0.25	1	5	3.22×10^{-5}	1.28×10^{-4}
5	0.30	1	5	3.86×10^{-5}	1.28×10^{-4}
6	0.375	1	5	4.83×10^{-5}	1.28×10^{-4}
7	0.40	1	5	5.15×10^{-5}	1.28×10^{-4}
8	0.50	1	5	6.44×10^{-5}	1.28×10^{-4}
9	0.75	1	5	9.66×10^{-5}	1.28×10^{-4}
10	1.00	1	5	1.29×10^{-4}	1.28×10^{-4}
11	1.25	1	5	1.61×10^{-4}	1.28×10^{-4}
12	1.50	1	5	1.93×10^{-4}	1.28×10^{-4}
13	1.75	1	5	2.25×10^{-4}	1.28×10^{-4}
14	2.00	1	5	2.58×10^{-4}	1.28×10^{-4}
15	2.25	1	5	2.90×10^{-4}	1.28×10^{-4}
16	2.50	1	5	3.22×10^{-4}	1.28×10^{-4}
17	2.75	1	5	3.54×10^{-4}	1.28×10^{-4}
18	3.00	1	5	3.86×10^{-4}	1.28×10^{-4}
19	3.25	1	5	4.19×10^{-4}	1.28×10^{-4}
20	3.50	1	5	4.51×10^{-4}	1.28×10^{-4}
21	3.75	1	5	4.83×10^{-4}	1.28×10^{-4}
22	4.00	1	5	5.15×10^{-4}	1.28×10^{-4}