



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

ESTABILIDAD DE QUELATOS
MIXTOS DE NIQUEL

1990
1990

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN QUIMICA
(QUIMICA INORGANICA)
P R E S E N T A
LAURA MARIA GASQUE SILVA

MEXICO. D. F.

AGOSTO 1990



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.

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	DR. ALAIN QUERÉ THORENT.
PRIMER VOCAL	DR. ENRIQUE GONZALEZ VERGARA.
SEGUNDO VOCAL	DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK.
TERCER VOCAL	DRA. SILVIA CASTILLO BLUM.
SECRETARIO	DRA. MA. DE JESUS ROSALES HOZ.
SUPLENTE	DR. DAVID DIAZ.
SUPLENTE	DR. IGNACIO RODRIGUEZ ROBLES.

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

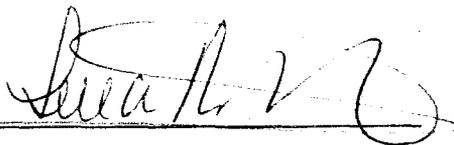
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:



DRA. LENA RUIZ AZUARA

SUSTENTANTE:



M. EN C. LAURA MA. GASQUE SILVA

A los que me han enseñado a amar la Química, por orden de aparición:

Andoni Garritz, Diana Cruz, Juan Manuel Fernández, Lena Ruíz, José Luis Gázquez, Alain Queré, Ralph G. Pearson y Helmut Sigel.

A todos los que la han compartido conmigo día con día, pero principalmente, y de manera muy especial a Rafael Moreno y Guillermo Mendoza.

Y en una categoría muy aparte, a Raúl, Ana Sofía y Daniel, que tan importante contribución han tenido en el retraso de la terminación de esta tesis, haciendo de mí la mujer plena y feliz que soy.

C O N T E N I D O

O.	RESUMEN	i
	ABSTRACT	ii
	ABREVIATURAS	iii
	PREFACIO	iv
I.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
II.	EXISTENCIA DE LOS COMPLEJOS ESTUDIADOS.	
	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.	8
	A. Compuestos con acetilacetato	9
	B. Compuestos con glicinato	15
	C. Compuestos con salicilaldehidato	20
	D. Compuestos con tirosinato	25
III.	DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD.	
	A. Condiciones químicas para la aplicación del método.	
	1.- Solubilidad	30
	2.- Propiedades ácido-base de los ligantes	31
	3.- Posibilidad de formación de los complejos hidróxido	37
	4.- Rapidez para alcanzar el equilibrio	38
	5.- Abundancia de la especie de interés	39
	B. MINIQAD	
	1.- Breve descripción de los cálculos	40
	2.- Datos necesarios	43
	3.- Resultados obtenidos	43
	C. Principales fuentes de error	
	1.- Errores experimentales	47
	2.- Errores en el modelo	49

IV. APLICACIÓN DEL MÉTODO A LOS SISTEMAS $Ni(fen)_x L_y$	
A. Introducción50
B. Elección de un método pH-métrico y de MINIQAD51
C. Elección de las condiciones experimentales54
D. Elección de los modelos56
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
A. Antecedentes62
B. Resultados70
C. Discusión76
D. Gráficas de abundancia relativa84
VI. CONCLUSIONES93
APÉNDICE AL CAPITULO IV96
LISTA DE REFERENCIAS117

RESUMEN

Se determinaron las constantes de formación de los complejos $\text{Ni}(\text{fen})\text{L}^+$, $\text{Ni}(\text{fen})\text{L}_2$ y $\text{Ni}(\text{fen})_2\text{L}^+$ donde fen = 1,10 fenantrolina y L = acetilacetato, salicilaldehidato, glicinato o tirosinato, por un método pH-métrico, utilizando el programa MINIQAD para realizar los cálculos. También se aislaron y caracterizaron todos los complejos saturados en la esfera de coordinación, excepto $\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{salal})^+$.

Se discuten los criterios aplicados en la elección de la metodología empleada para las determinaciones y se comparan las estabilidades de los diferentes complejos de esta familia. Esta comparación se lleva a cabo utilizando diferencias entre parejas de constantes de equilibrio del tipo $\Delta \log K = \log K_{MY}^M - \log K_{M'Y}^{M'}$ donde Y es el ligante entrante y M y M' son dos diferentes aceptores de la especie Y.

Se encuentra que, para cada $\Delta \log K$ definida, las variaciones encontradas para los diferentes ligantes L trabajados, pueden explicarse por medio de dos fenómenos: a) cambio en la dureza del aceptor y b) diferente posibilidad de interacciones hidrofóbicas entre los ligantes coordinados a el ion metálico.

ABSTRACT

Formation constants for the complexes $\text{Ni}(\text{phen})\text{L}^+$, $\text{Ni}(\text{phen})\text{L}$ and $\text{Ni}(\text{phen})_2\text{L}^+$ where phen = 1,10 phenantroline and L = acetylacetonate, salicylaldehyde, glycinate, or tyrosinate were determined using a pH-metric method and the program MINIQUAD to carry out the calculations. All complexes saturated in the coordination sphere were isolated and characterized except $\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{salal})^+$.

Criteria applied in the choice of the methodology used for the determinations are discussed and the different stabilities of the complexes in this family are compared. This comparison is made using the differences between pairs of equilibrium constants of the type $\Delta \log K = \log K_{MY}^M - \log K_{M'Y}^{M'}$ where Y is the incoming ligand and M and M' are two different acceptors for Y.

It was found that for all $\Delta \log K$ s defined, the variations found among the different ligands L can be explained by means of two phenomena: a) changes in the acceptor's hardness and b) different possibilities of hydrophobic interactions between the ligands coordinated to the metal ion.

LISTA DE ABREVIATURAS

fen	1,10 fenantrolina
acac ⁻	acetilacetato
gli ⁻	glicinato
salal ⁻	salicilaldehidato
tir ⁻	tirosinato
L	forma básica de un ligante
HL	forma ácida de un ligante
K _e	constante de equilibrio
IR	infrarrojo
calc.	calculado
obs.	observado

$$\beta_{1xy} = \frac{[M]_x [L']_y}{[M][L]^x [L']^y}$$

$$K_{MY}^M = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

PREFACIO

En el capítulo I se presenta como introducción, el contexto en el que se encuentra inscrito el presente trabajo, mencionando su importancia en él, los criterios empleados en la elección de los sistemas de estudio, así como los objetivos que se pretendió alcanzar durante su desarrollo,.

El capítulo II contiene los procedimientos llevados a cabo para aislar e identificar a algunas de las especies químicas cuyas constantes de estabilidad se determinaron, con objeto de fortalecer la postulación de su existencia en las disoluciones de trabajo.

En el capítulo III se presenta una descripción del método utilizado para la determinación de las constantes de estabilidad, intentando mantener la generalidad, de modo que pueda servir como una guía a quien pretenda realizar trabajos en este campo.

El capítulo IV trata en particular la aplicación del método descrito en el capítulo III, a los compuestos de coordinación del tipo $[\text{Ni}(\text{fen})_x(\text{L})_y]$, donde fen = 1,10 fenantrolina, y L puede ser acetilacetato, salicilaldehidato, glicinato o tirosinato, y x e y pueden ser 1 ó 2. Este capítulo contiene la descripción del desarrollo experimental, en general para todos los sistemas estudiados, así como los modelos químicos empleados al realizar los cálculos con el programa MINQUAD, y los criterios de evaluación de la calidad de los resultados obtenidos en cada caso. Al final del texto se incluye un apéndice a este capítulo donde se presenta la composición exacta de las dieciocho disoluciones

empleadas para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})]^+$, $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{gli})]^+$ y $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})_2]$, así como los resultados de los valores de las constantes de estabilidad obtenidos de cada experimento, con cada uno de los diferentes modelos químicos probados y los parámetros estadísticos que auxiliaron en la evaluación de los resultados de cada corrida.

El capítulo V presenta los resultados obtenidos para cada una de las doce constantes de estabilidad determinadas, así como valores de diversas constantes de equilibrio que pueden obtenerse a partir de ellas, y que permiten analizar las diferencias entre las afinidades de los diversos ligantes estudiados y las distintas especiesceptoras.

Estas diferencias se analizaron minuciosamente con base en dos hipótesis ampliamente aceptadas en la literatura especializada en este campo, a saber:

- La presencia de un ligante que es un buen aceptor Π , como lo es la fenantrolina, coordinado a un ion metálico, causa en éste un endurecimiento, en cuanto a su comportamiento como ácido de Lewis, provocando que los ligantes más duros, como son los donadores por oxígeno, sean más afines por él que por el mismo ion metálico sin el aceptor Π coordinado.

- La estabilidad de los complejos ternarios es mayor a lo esperado, si se toman en cuenta únicamente factores estadísticos, cuando los dos ligantes unidos al metal pueden establecer entre sí lo que se conoce como una interacción hidrofóbica, como es el caso de la fenantrolina y el tirosinato.

Por último, en el capítulo VI se presenta, a manera de conclusión, el éxito en la utilización de éstas dos hipótesis para explicar las variaciones observadas para las afinidades entre todas las especiesceptoras y donadoras estudiadas en este trabajo, haciendo énfasis en la posibilidad de aplicar estos criterios a compuestos con número de coordinación seis, para los cuales existe notablemente poco trabajo reportado en la literatura.

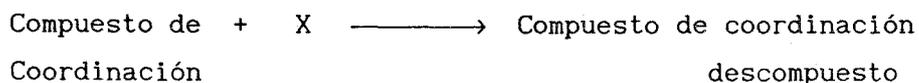
CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

INTRODUCCION

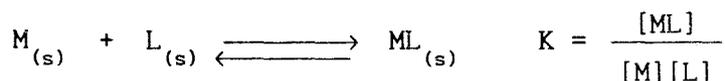
Dentro de la química de los compuestos de coordinación, como en cualquier otra, una de las propiedades deseables de cuantificar, es la estabilidad de los compuestos.

Puede en principio, pensarse en muchas maneras de definir a la estabilidad de un compuesto de coordinación, y de acuerdo con esta definición, proponer métodos para cuantificarla. De hecho la estabilidad sólo tiene sentido frente a un agente "desestabilizador"; la estabilidad es la resistencia al cambio ante la acción de alguno de esos agentes. Entre estos agentes "desestabilizadores" puede mencionarse al calor, la luz, o algún elemento o compuesto químico que provoque cualquier reacción del tipo



donde X puede ser simplemente el aire o el disolvente y la descomposición puede dejar al compuesto en condiciones más o menos caracterizables.

En el caso muy particular en el que X es un disolvente y la descomposición consiste en la disociación entre uno o más de los ligantes y el metal, se utiliza a las constantes del equilibrio



para cuantificar la estabilidad, donde [ML], [M], [L] representan las concentraciones (o actividades) de ML, M y L, respectivamente, una vez alcanzado el equilibrio, y los subíndices (s) indican que las especies se encuentran solvatadas.

A esta K, se le conoce como constante de estabilidad o de formación, sólo que cuando la constante involucra un cociente de actividades, se le conoce como constante *termodinámica*, mientras que a las constantes expresadas como cocientes de concentraciones, se les llama constantes *aparentes* o constantes *estequiométricas*^(1,2).

La química de coordinación como se conoce actualmente nace en 1893, con Werner⁽³⁾, y desde entonces, los ámbitos en los que ha encontrado aplicación, se han venido ampliando. En el presente, los compuestos de coordinación son de capital importancia en la química analítica, en la catálisis y en el estudio de las interacciones ion metálico-biomolécula, entre otros. En estos tres campos, tal vez el parámetro más importante que puede medir la utilidad de un compuesto dado, es justamente la estabilidad frente a la disociación de los ligantes, que puede en muchos casos cuantificarse mediante la determinación de la constante de estabilidad y la comparación del valor de ésta con las de otros compuestos.

EN QUÍMICA ANALÍTICA:

La formación de complejos (compuestos de coordinación) en química analítica es de una enorme utilidad^(4,5) debido a que gracias a ella es posible desde identificar a un ion metálico en particular debido a un característico cambio de color causado por la formación del compuesto, pasando por la separación de dicho ion metálico de una mezcla de iones metálicos, si éste forma complejos de manera selectiva con algún ligante, hasta cuantificarlo por medio de alguna propiedad característica del complejo como la absorptividad, el potencial redox, etc.

EN CATALISIS

Aunque en principio al utilizar a un compuesto de coordinación como catalizador sería muy conveniente conocer con que facilidad (o dificultad) se disocia para dar lugar a un complejo activado, en la práctica esto casi no se utiliza pues la determinación de la constante de estabilidad y la reacción que se pretende catalizar suelen llevarse a cabo en condiciones totalmente diferentes. Por ejemplo, una constante de estabilidad determinada en disolución acuosa a temperatura ambiente, que es como suelen reportarse, proporcionará poca o ninguna información sobre el comportamiento de este compuesto en disolventes orgánicos y a temperaturas elevadas, que es como se llevan a cabo gran cantidad de procesos catalíticos.

Sin embargo, existe la posibilidad de, contando con una colección de valores de constantes de estabilidad para compuestos de una familia, determinadas en el disolvente en el que se lleve a cabo la reacción catalítica, hacer correlaciones entre la actividad del catalizador y su constante de estabilidad, para inferir algo acerca del mecanismo de la reacción. A este tipo de correlaciones se les conoce como relaciones lineales de energía libre⁽⁶⁾.

Por otro lado, en el estudio de reactividad química, que en los últimos años ha tenido gran auge con las propuestas de modelos como el de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) de Pearson^(7,8) o la ecuación de Drago⁽⁹⁾, se han llevado a cabo con éxito, varios intentos de correlacionar a las constantes de estabilidad con parámetros como la dureza o blandura de las especies involucradas (10,11,12).

EN BIOINORGANICA

Gracias a que casi todas las reacciones que se llevan a cabo en los sistemas vivos, ocurren en condiciones similares (en solución acuosa y a temperaturas no muy alejadas de la ambiente) y a que, como ya se mencionó anteriormente, la inmensa mayoría de los valores de constantes de estabilidad que se encuentran en la literatura, son determinados en condiciones similares, en esta rama de la química, las constantes de estabilidad tienen una gran importancia pues contribuyen mucho en la caracterización de las interacciones ion metálico - biomolécula.

En el estudio de este tipo de interacciones, se ha encontrado que, debido a la gran cantidad de diferentes ligantes potenciales con los que se enfrenta un ion metálico en un sistema vivo,⁽¹³⁾ lo más probable es que éste se una a más de un tipo de ligante, formando lo que de ahora en adelante llamaremos "complejo mixto".

Estos complejos mixtos, serán en general, del tipo $MA_x B_y C_z \dots$ donde M representa a un ion metálico, A, B, C... son ligantes diferentes entre sí, que no son moléculas de disolvente, y x,y,z, son, respectivamente el número de moléculas de cada uno de ellos que se encuentra unido al metal.

La posibilidad de formación de complejos mixtos aumenta inmensamente la cantidad de compuestos susceptibles de existir en un sistema vivo, lo que nos sugiere una relación entre esto y la asombrosa especificidad y selectividad de las reacciones químicas que se llevan a cabo en la naturaleza.

Como ilustración de esto, cabe mencionar que en numerosas ocasiones se ha propuesto la formación de un complejo mixto como complejo enzima-sustrato^(14,15) y que uno de los compuestos de coordinación más célebres de los últimos años, el cis-platino $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, utilizado en la quimioterapia del cáncer⁽¹⁶⁾ es justamente un complejo mixto.

OBJETIVOS

Es por todo lo antes expuesto, que en un equipo de investigación en el que existe interés por los complejos mixtos, ya sea por los compuestos *per se* o por su aplicación en la bioinorgánica, debe poder llevarse a cabo la determinación de las constantes de estabilidad de dichos compuestos implementando algunas técnicas desde el conocimiento de sus fundamentos teóricos hasta el dominio de los detalles de los montajes experimentales empleados para dicho fin.

En los últimos años, se han venido reportando valores de constantes de estabilidad para complejos mixtos, en cantidades cada vez mas grandes. Sin embargo, la gran mayoría de los compuestos estudiados son del tipo MAB, es decir compuestos constituidos únicamente por un ion metálico, una molécula de ligante A y una molécula de ligante B. Esta limitación, aunque deja fuera a la mayoría de los complejos mixtos, presenta la ventaja de poder sistematizar la información existente, tratando de encontrar significado químico trascendente a estos valores, como en toda la serie de trabajos originados por Sigel,⁽¹⁷⁾ e intentando atribuir a contribuciones entálpicas o entrópicas las variaciones en los valores de constantes de estabilidad en una gran familia de compuestos⁽¹⁸⁾.

Cabe mencionar, que dentro de esta categoría en la mayoría de los casos A y B son ligantes bidentados y M suele ser cobre, cuyo número de coordinación favorito es 4. Es más, cuando el metal es otro, como Zn, Ni, Co, que como se sabe forman con facilidad complejos de número de coordinación 6, sólo se presentan determinaciones para el complejo mixto tipo MAB^(19,20,21).

Por lo tanto, teniendo interés por los complejos mixtos del tipo $MA_x B_y$, donde $2 \leq x + y \leq 3$ (que desde luego abarca a los del tipo MAB), se intenta en el presente trabajo, dejar implementada la metodología para la determinación de constantes de estabilidad de compuestos de este tipo.

A continuación se mencionarán los criterios empleados en la elección tanto del método como en la del sistema químico a estudiar.

El método experimental elegido es el de la medición del pH durante titulaciones de disoluciones acuosas de mezclas de los reactivos, ya que la formación de los complejos de interés para nuestro grupo de investigación, se lleva a cabo en agua y de manera dependiente del pH. Además se sabe^(1,2) que la potenciometría es el método más preciso y versátil.

Para realizar los cálculos necesarios para la determinación de los valores de constantes de estabilidad se eligió al programa MINIQAD^(22,23,24), por ser uno de los más poderosos, capaz de manejar sistemas complicados, como son los complejos polinucleares, hidrolizados, protonados o de ligantes mixtos. Además en los trabajos encontrados en la literatura sobre la determinación de constantes de estabilidad de complejos mixtos, éste es el programa más empleado^(25,26).

El tipo de compuestos en los que se tiene interés es el de aquéllos que pueden interactuar con un sistema vivo o servir como modelo para simular algún proceso biológico. Estos compuestos tienen generalmente la propiedad de ser solubles en agua, y como la mayoría de los ligantes potenciales son bases de Brönsted, la formación de los complejos depende del pH.

El níquel se ha elegido como metal de trabajo a pesar de su relativa escasez en los sistemas vivos⁽²⁷⁾, debido a que, a diferencia del cobre, para el cual existen muchos trabajos publicados, que forma preferentemente complejos de número de coordinación 4, el níquel forma principalmente compuestos con número de coordinación 6, y no presenta con facilidad cambios en su estado de oxidación como sería el caso de los elementos situados a la izquierda de él en la tabla periódica.

La fenantrolina se eligió como primer ligante ya que debido a su muy característica propiedad de aceptor Π , ha sido empleada en múltiples ocasiones como modelo de este tipo de bases en los sistemas biológicos⁽²⁸⁾.

Los cuatro ligantes secundarios se escogieron por que permiten hacer comparaciones entre los diferentes compuestos estudiados basadas en la diferente naturaleza de sus átomos donadores y/o en su diferente capacidad de establecer interacciones hidrofóbicas con la fenantrolina.

Se tiene entonces como otro objetivo, intentar explicar las variaciones entre las constantes de estabilidad de los diferentes compuestos del tipo $Ni(fen)_xL_y$ utilizando como criterio los dos fenómenos más utilizados en la literatura para comparar estabilidades entre diferentes compuestos del tipo MAB, a saber:

- Diferencias en la dureza de las especies involucradas.
- Posibilidad de interacciones hidrofóbicas entre los ligantes.

CAPÍTULO II

EXISTENCIA DE LOS COMPLEJOS ESTUDIADOS.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Cuando se realizan estudios de equilibrios en disolución, en particular, determinaciones de constantes de formación, es necesario reunir la mayor cantidad de evidencia acerca de la existencia de las especies en cuestión. La posibilidad de aislar a un compuesto a partir de mezclas de reacción similares a las empleadas en las determinaciones de las constantes de equilibrio, puede tomarse, sino como una prueba fehaciente de la existencia de dicha especie, sí como una buena base para proponerla. Sin embargo, es importante recalcar que no siempre es posible aislar a una especie presente en una disolución, aún cuando ésta sea la predominante en el medio, y que no toda especie aislada y caracterizada en fase sólida conserva necesariamente su naturaleza al encontrarse en disolución.

El objetivo de este capítulo es presentar la forma en que se logró aislar y caracterizar a algunas de las especies cuyas constantes de estabilidad se han determinado en este trabajo.

Los compuestos aislados en este trabajo son los del tipo $[\text{Ni}(\text{fen})_2\text{L}]\text{NO}_3$ y $[\text{Ni}(\text{fen})\text{L}_2]$, donde L, como ya se mencionó en la última parte del capítulo anterior, es acetilacetato, glicinato, salicilaldehidato o tirosinato, a saber:

1. $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{acac})]\text{NO}_3$
2. $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{acac})_2]$
3. $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{gli})]\text{NO}_3$
4. $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})_2]$
5. $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{salal})_2]$
6. $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{tir})]\text{NO}_3$
7. $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{tir})_2]$

A continuación se presentarán los métodos de obtención y las estrategias de caracterización.

A. COMPUESTOS CON ACETILACETONATO

Los complejos 1 y 2, de los cuales existen informes en la literatura^(29,30), se obtienen con bastante facilidad mezclando soluciones acuosas de los reactivos en las proporciones correspondientes a cada compuesto. El $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{acac})]\text{NO}_3$ se obtiene en forma de cristales violeta y el $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{acac})_2]$ como cristales verdes. Ambos sistemas cristalinos sin embargo, son sumamente delicados ya que al eliminar el agua, sufren rupturas que los dejan inservibles para determinación de su estructura por difracción de rayos-X.

Para constatar la obtención de estos compuestos, así como la de todos los restantes, sólo se realizaron análisis elementales e interpretación de sus espectros de infrarrojo.

Los resultados de los análisis elementales para estos dos compuestos son:

Compuesto	%C		%H		%N	
	calc	obs.	calc	obs.	calc	obs.
$[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{acac})]\text{NO}_3$	60.00	58.04	3.97	4.0	12.07	11.80
$[\text{Ni}(\text{fen})(\text{acac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	58.06	57.5	5.27	4.97	6.150	6.25

El análisis de los espectros de infrarrojo para la identificación de estos compuestos, se llevó a cabo de manera semejante a como se ha hecho en trabajos anteriores^(31,32), identificando en los espectros de los complejos mixtos MA_xB_y las bandas típicas tanto de MA_n como de MB_m (n y m son el número máximo de ligantes A y B respectivamente, que acepta M) y como indicativo de un compuesto iónico o uno neutro, la

presencia o ausencia de la banda muy intensa en 1380 cm^{-1} del ion nitrato. Las figuras II.a y II.b muestran respectivamente los espectros de $[\text{Ni}(\text{fen})_3]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ y en la Tabla II.1 se presentan las posiciones de las bandas observadas y se señalan las bandas empleadas como referencia.

Como tenemos dos compuestos diferentes con los mismos ligantes, a saber $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{acac})]\text{NO}_3$ y $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{acac})_2]$, sus espectros contendrán las mismas bandas, a excepción de la del ion nitrato, sólo que las intensidades relativas deberán de ser distintas según la diferente abundancia relativa de uno u otro ligante en estos compuestos, como puede observarse en las figuras II.c y II.d. La Tabla II.2 presenta las bandas de estos dos compuestos.

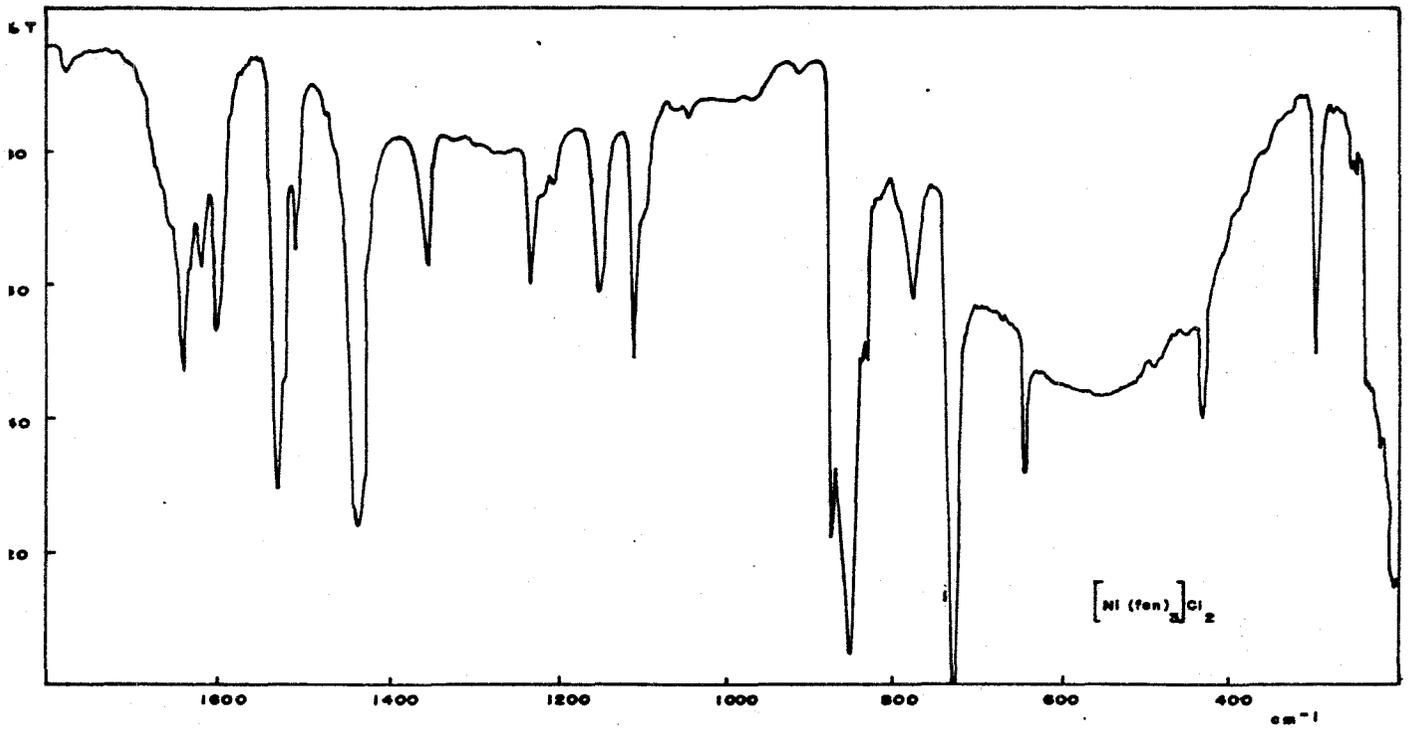


Figura II.a

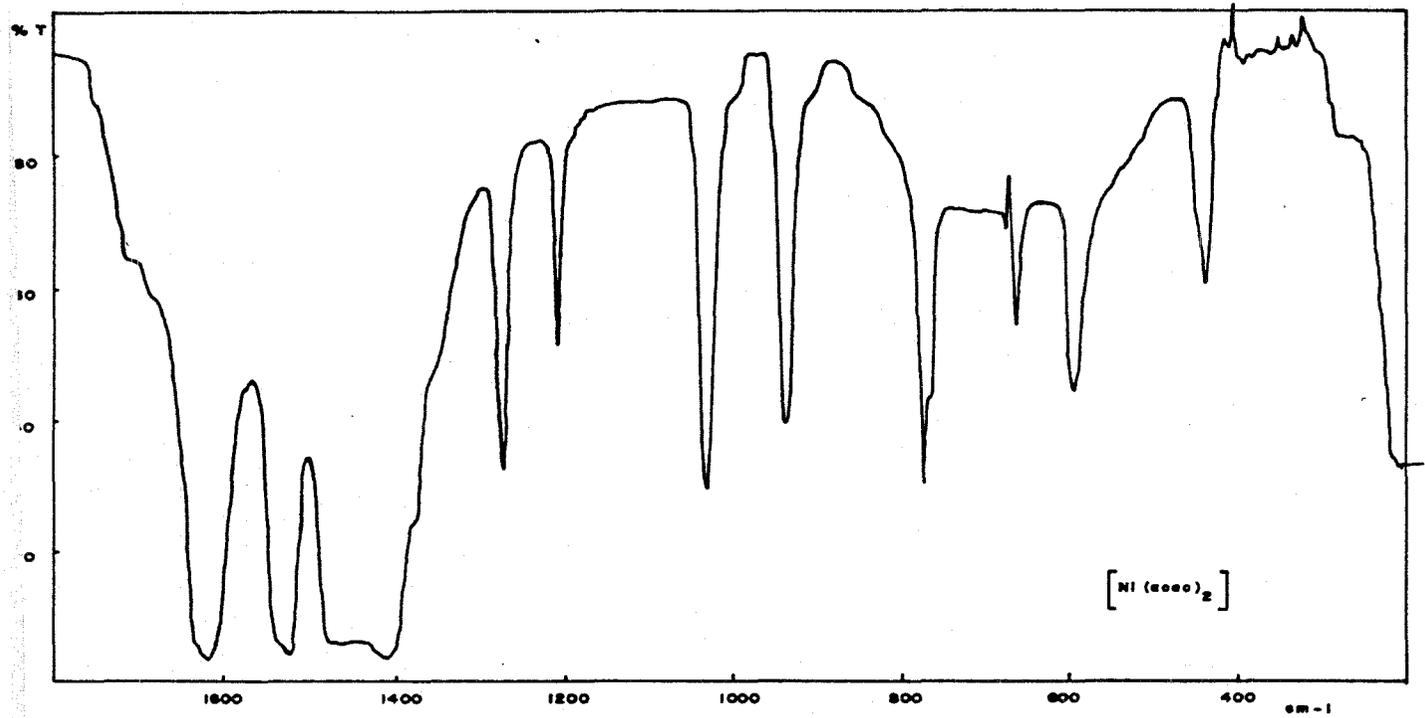


Figura II.b

Tabla II

(33) [Ni(fen) ₃]Cl ₂	(34) [Ni(acac) ₂]
1630	1610 ν(C - C)
1610	ν(C - O)
1590 est. anillo	
1520 est. anillo	1520 ν(C - O) + δ(C - H)
1430	1400-1480 δ _d (CH ₃)
1350	1265 ν(C - C) + ν(C - CH ₃)
1230	
	1200 δ(C - H)
1150	
1110	1020* ρ _r (CH ₃)
	930* ν(C - CH ₃) + ν(C - O)
870	
850* def. anillo	
775 π(C - H)	770 π(C-H)
730*	660 def. anillo, ν(Ni - O)
645	590 π
430 ν(Ni - N)	430 ν(Ni - O)
300	

en cm⁻¹

* bandas de referencia

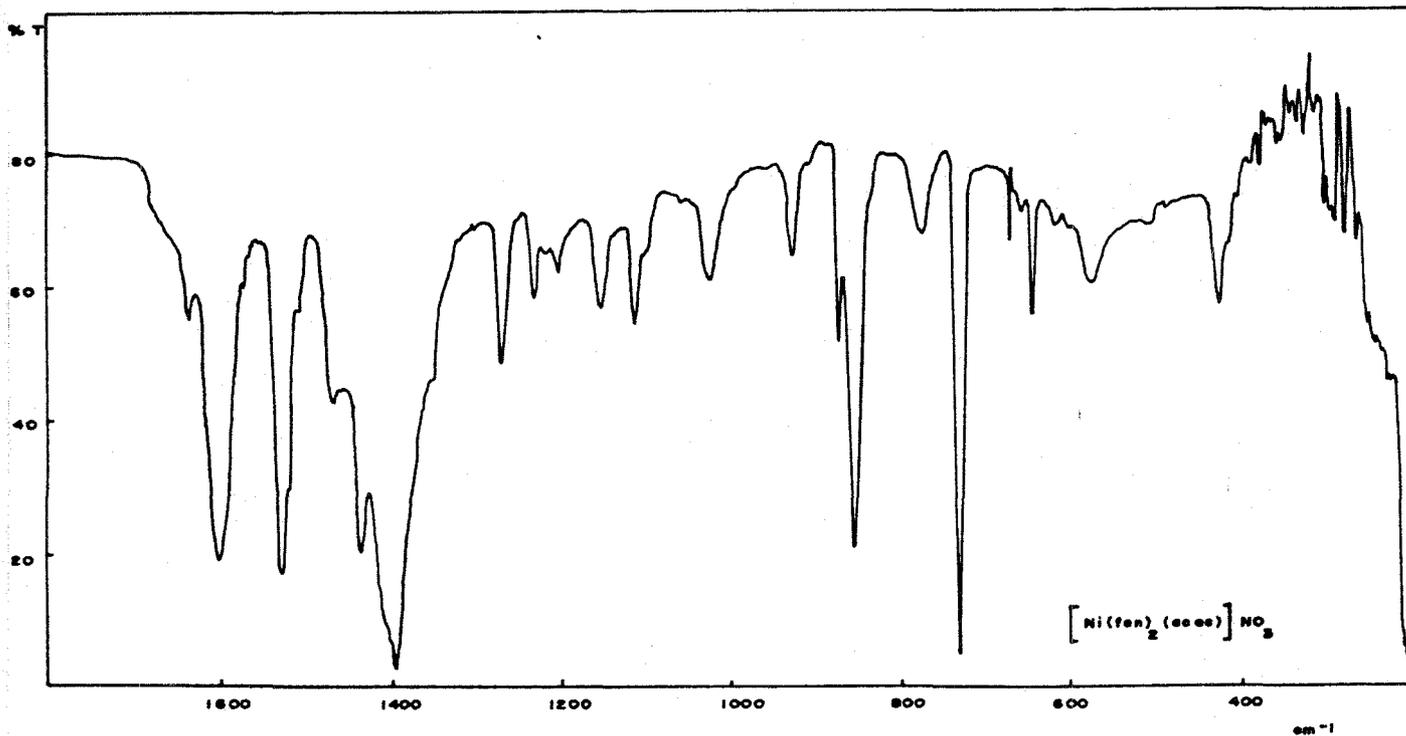


Figura II.c

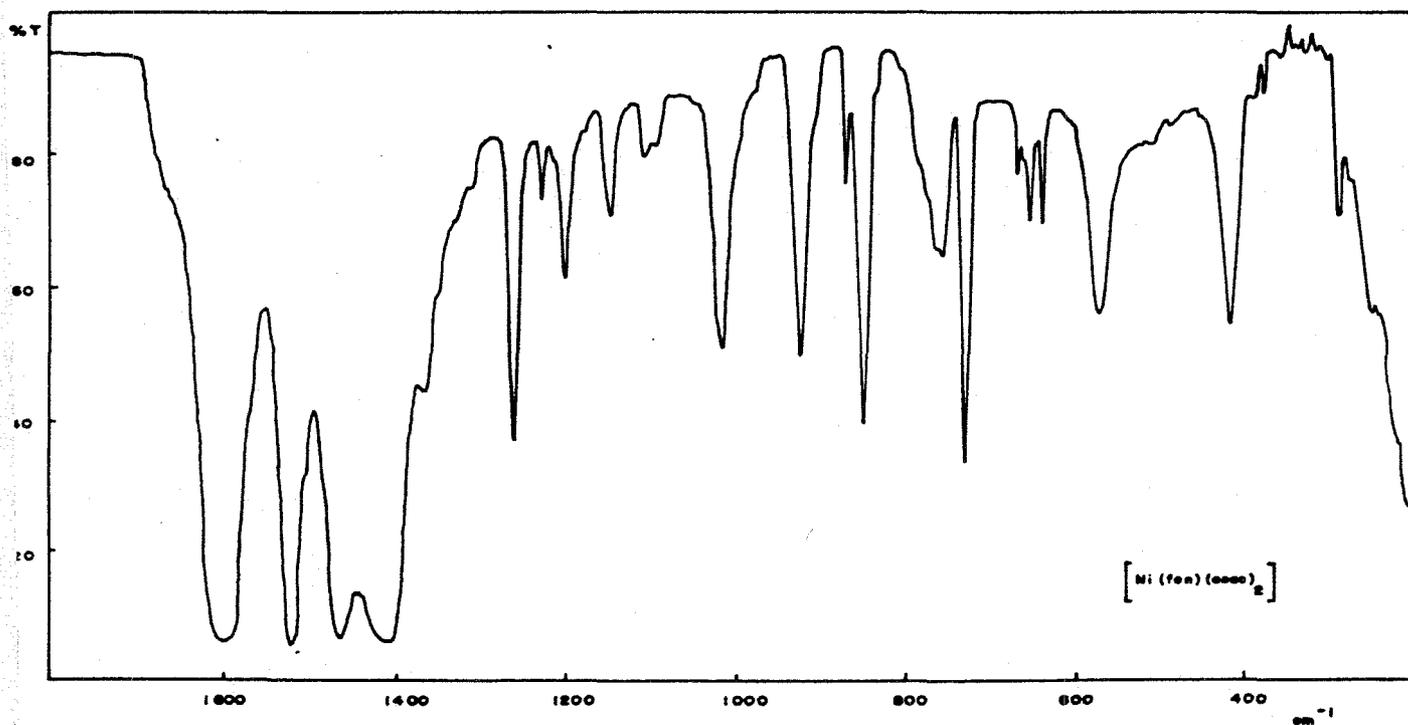


Figura II.d

Tabla II.2

$[\text{Ni}(\text{fen})(\text{acac})_2]$	$[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{acac})\text{NO}_3]$
1600	1600
1520	1525
1460	1465
1420	1430
	1380 (NO_3^-)
1260	1265
1235	1230
1200	1200
1145	1150
1110	1110
1015 a	1020 a
920 a	925 a
870	872
850 f	853 f
760	770
730 f	730 f
660	670
640	645
575	575
420	425

a = acetilacetato

f = fenantrolina

B. COMPUESTOS CON GLICINATO

El compuesto $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{gli})]\text{Cl}$ fue reportado en 1978⁽²⁹⁾ en el mismo trabajo donde se informa del fracaso en varios intentos para obtener $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})_2]$.

En el presente trabajo se encontró que $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{gli})]\text{X}$ es muy fácil de obtener. Al mezclar soluciones de los reactivos aún en proporciones diferentes a las del complejo en cuestión, se obtiene éste en forma de microcristales rosa-lila.

Sin embargo no se encontró nunca una proporción de $\text{Ni}:\text{fen}:\text{gli}^-$ capaz de dar como producto a $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})_2]$ de manera selectiva. Cabe mencionar que el compuesto $[\text{Ni}(\text{gli})_2]$ tampoco es fácil de aislar de una solución acuosa conteniendo cantidades equimolares de los reactivos, pues, a pesar de ser un compuesto neutro parece ser sumamente afín con el agua, dando geles al tratar de cristalizarlo o precipitarlo por evaporación.

La síntesis reportada en la literatura para el $[\text{Ni}(\text{gli})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ⁽³⁵⁾ consiste en agregar una disolución acuosa caliente de gliH a la cantidad equivalente de NiCO_3 . De la disolución azul intenso, se obtienen cristales de muy buena calidad. Con esto en mente, se logró la síntesis de $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})_2]$ añadiendo un equivalente de fenantrolina a la disolución azul intenso de $[\text{Ni}(\text{gli})_2]$. Este es un producto color verde seco, microcristalino.

Los resultados de los análisis elementales para esta pareja de compuestos, son los siguientes:

Compuesto	%C		%H		%N	
	calc	obs.	calc	obs.	calc	obs.
$[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{gli})]\text{NO}_3$	56.14	54.74	3.78	3.40	15.11	15.16
$[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	47.4	47.25	4.4	4.48	13.8	13.78

Con los espectros de IR se llevó a cabo un análisis idéntico que en el caso del par anterior de compuestos. En la tabla II.3 se presentan bandas de $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{gli})]\text{NO}_3$ y $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})_2]$ junto con las de $[\text{Ni}(\text{fen})_3]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ni}(\text{gli})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ usadas como referencia.

La figura II.e muestra el espectro del compuesto $[\text{Ni}(\text{gli})_2]$, usado como referencia, y las figuras II.f y II.g muestran los espectros obtenidos para este par de compuestos.

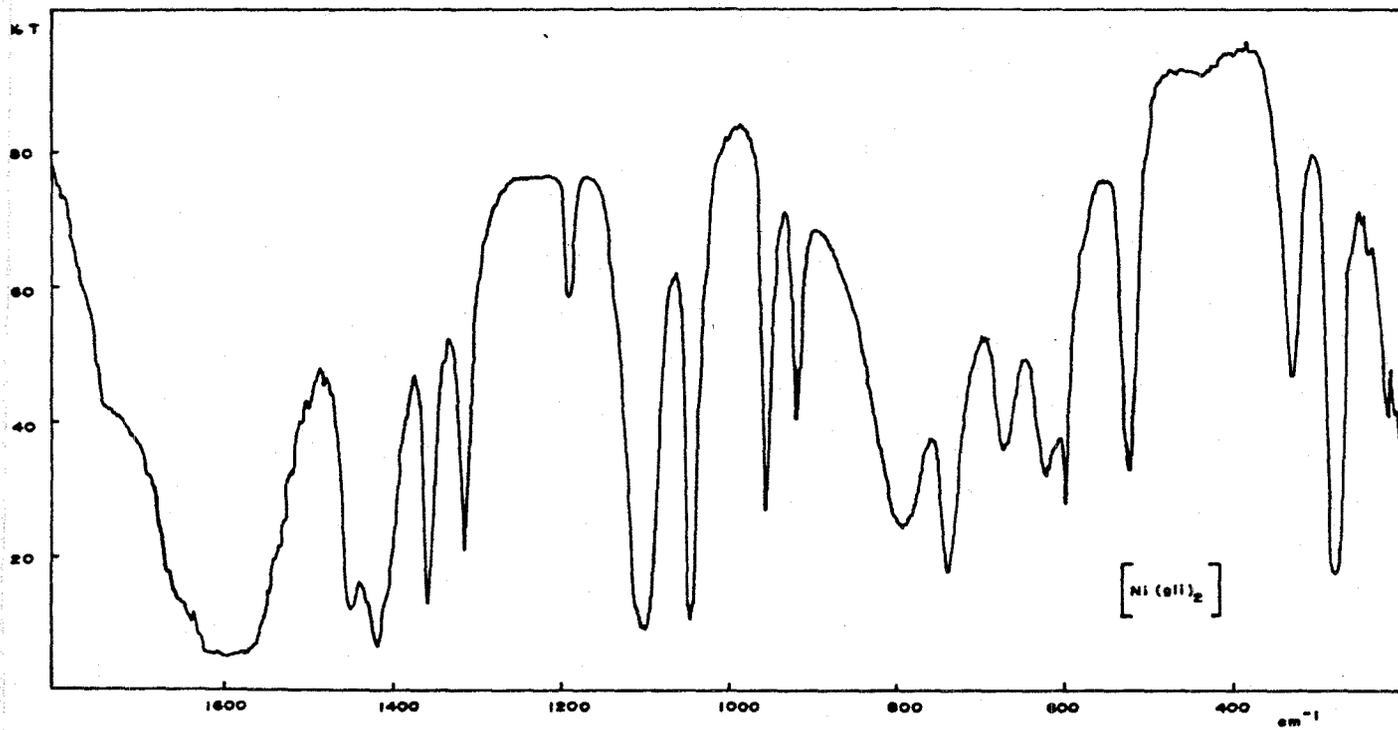


Figura II.e

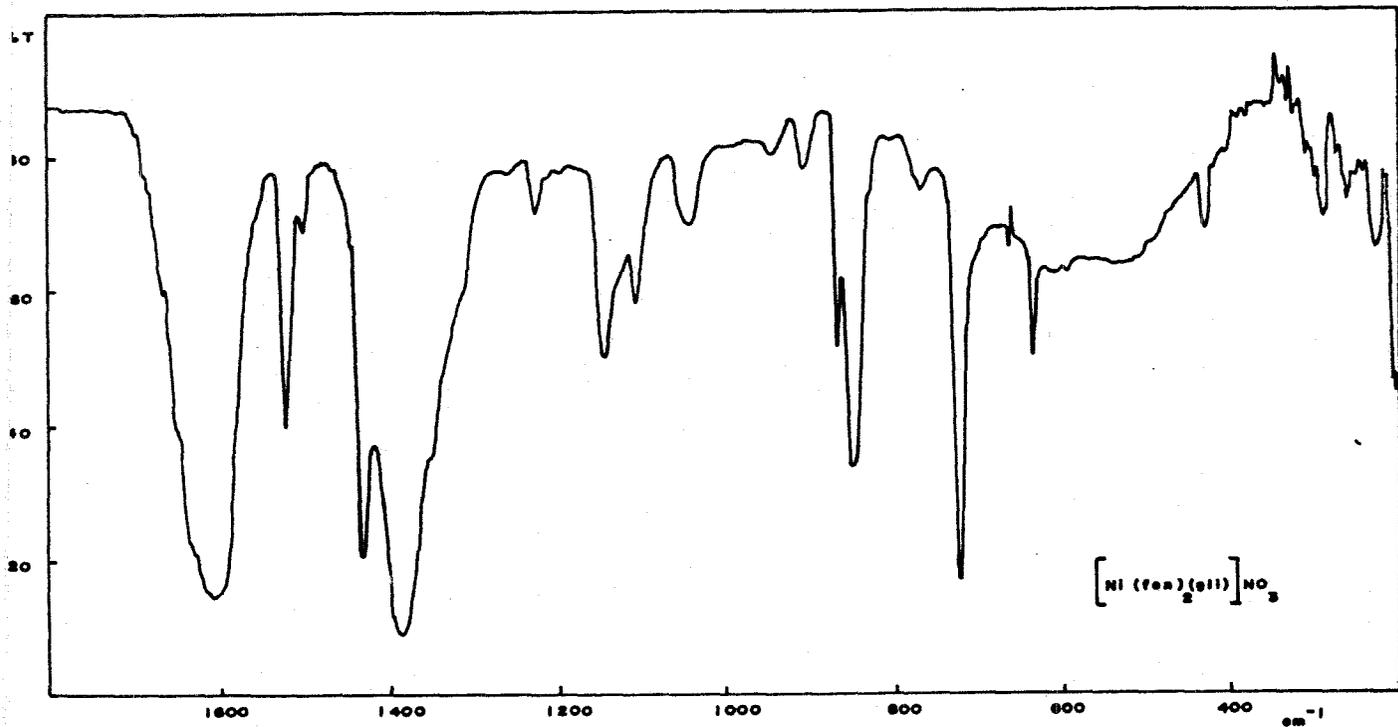


Figura II.f

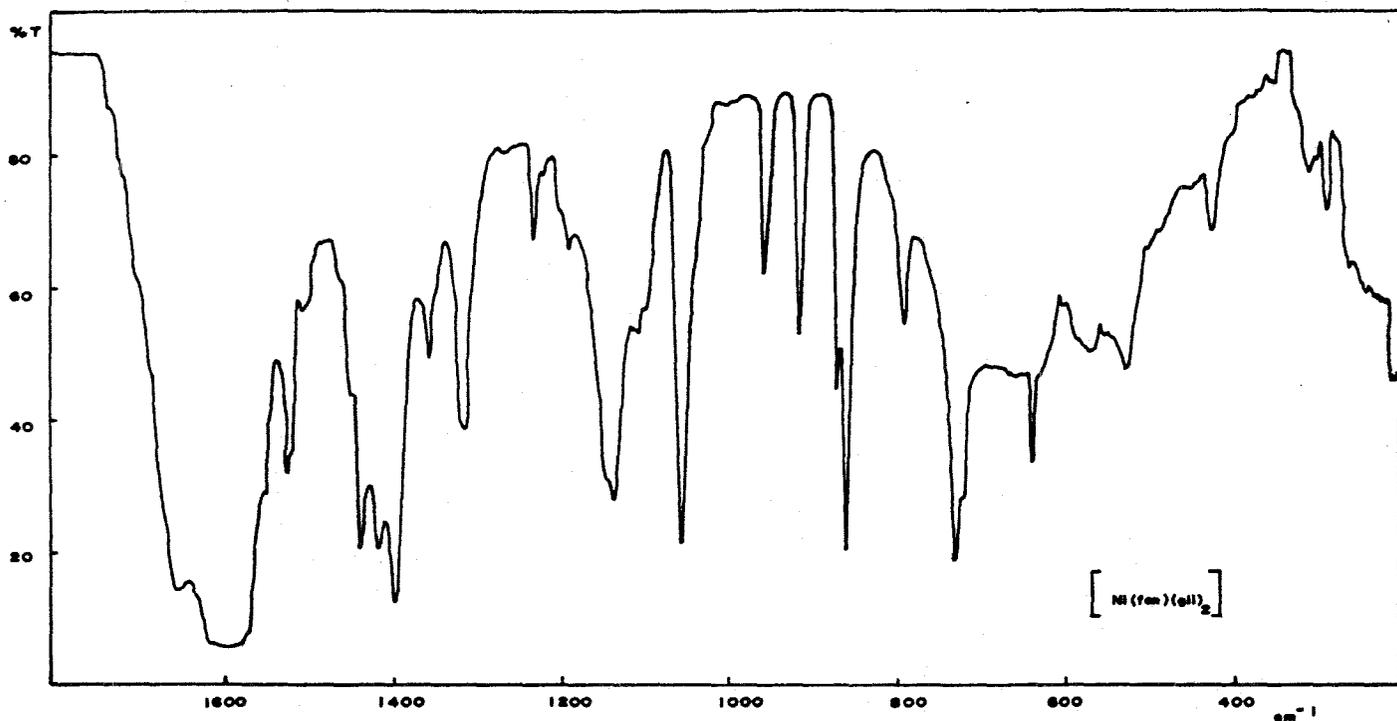


Figura II.g

Tabla II.3

(36)			
$[\text{Ni}(\text{fen})_3]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{gli})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{gli})]\text{NO}_3$	$[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})_2]$
1630	1600 <i>estir.</i>	1600	1600
1610	<i>asim.</i> (COO^-)		
1590			
1520		1520	1520
	1445 δ (CH_2)		
1430		1430	1435
	1415 ν_s (COO^-)		
		1380	
	1355 δ_s (CH_3)		1355
	1310 δ (CH)		1312
1230		1225	1230
	1190		1190
1150		1140	1140
	1100	1100	
	1045* ν_{as} (CCN)	1040*	1050*
	953		
	920 ρ_r (CH_2)	910	915
870		875	870
850*		845*	855
	790	780	790
775			
730	740	725	735
	670 ρ_w (COO^-)		
645		635	640
	630		
	600 δ (COO^-)		
	525		530
430		430	430
	315		315
300	280		290

* bandas de referencia

C. COMPUESTOS CON SALICILALDEHIDATO

Con este ligante sólo fue posible aislar al compuesto $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{salal})_2]$ ^{**}. Esto se logró, como en todos los casos anteriores, neutralizando una disolución con las cantidades equimolares de los reactivos, de la que precipita el compuesto deseado como un polvo verde cuyo análisis elemental es:

	%C		%H		%N	
	calc	obs.	calc	obs.	calc	obs.
$[\text{Ni}(\text{fen})(\text{salal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	62.5	61.77	4.00	4.01	5.6	5.71

^{**} que es el único para el que se encontraron informes en la literatura⁽³⁷⁾.

En la tabla II.4 se presentan las listas de bandas de absorción en el infrarrojo para los compuestos $[\text{Ni}(\text{fen})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{salal})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{salal})_2]$. La figura II.h muestra el espectro de $[\text{Ni}(\text{salal})_2]$ y en la figura II.i se muestra el espectro de $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{salal})_2]$.

Al compuesto $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{salal})]\text{NO}_3$ no fue posible obtenerlo de mezclas equimolares de los reactivos en solución acuosa, como en todos los demás casos porque, como se discutirá ampliamente en los capítulos IV y V, esta especie no es la que predomina en la disolución en las condiciones de trabajo. Al intentar obtener este compuesto, se aislaba el conocido compuesto rosa $[\text{Ni}(\text{fen})_3](\text{NO}_3)_2$, y otro muy diferente, con aspecto de hojuelas doradas. El espectro infrarrojo de este producto, como puede apreciarse en la figura II.j, presenta una banda intensa en 1255cm^{-1} que no se observa en el espectro de $[\text{Ni}(\text{salal})_2]$ ni en el de $[\text{Ni}(\text{fen})_3]\text{Cl}_2$, asignable a la vibración C - O del oxígeno fenólico en el

salicilaldehído⁽³⁸⁾. Además, es notoria la ausencia de las bandas en 1030 y 900 cm^{-1} , presentes tanto en el espectro de $[\text{Ni}(\text{salal})_2]$ como en el de $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{salal})_2]$.

Estas observaciones, en conjunción con los resultados del análisis elemental de dicho compuesto, que se presentan a continuación, llevan a proponer que se trata de $[\text{Ni}(\text{fen})_3](\text{salal})(\text{NO}_3)$.

	%C		%H		%N	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
$[\text{Ni}(\text{fen})_3](\text{salal})(\text{NO}_3)$	64.5	64.1	3.87	4.10	12.25	12.66

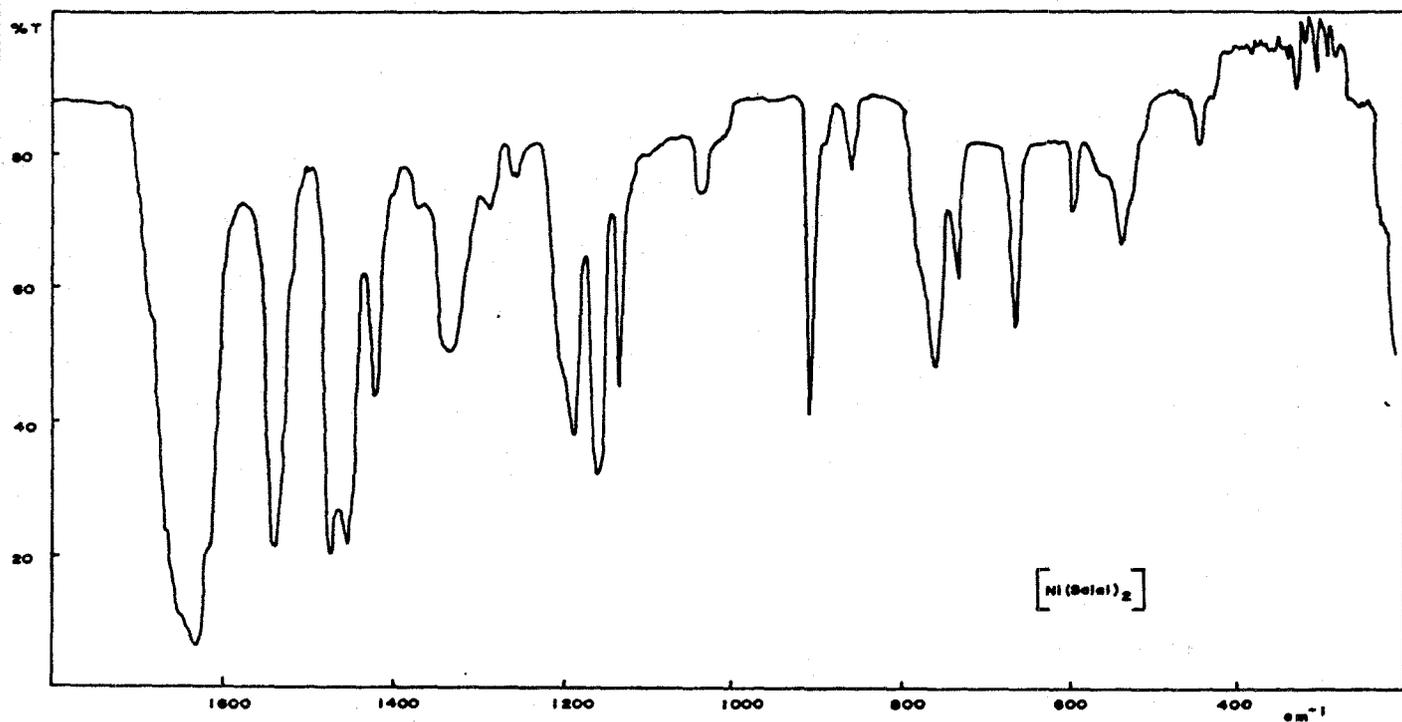


Figura II.h

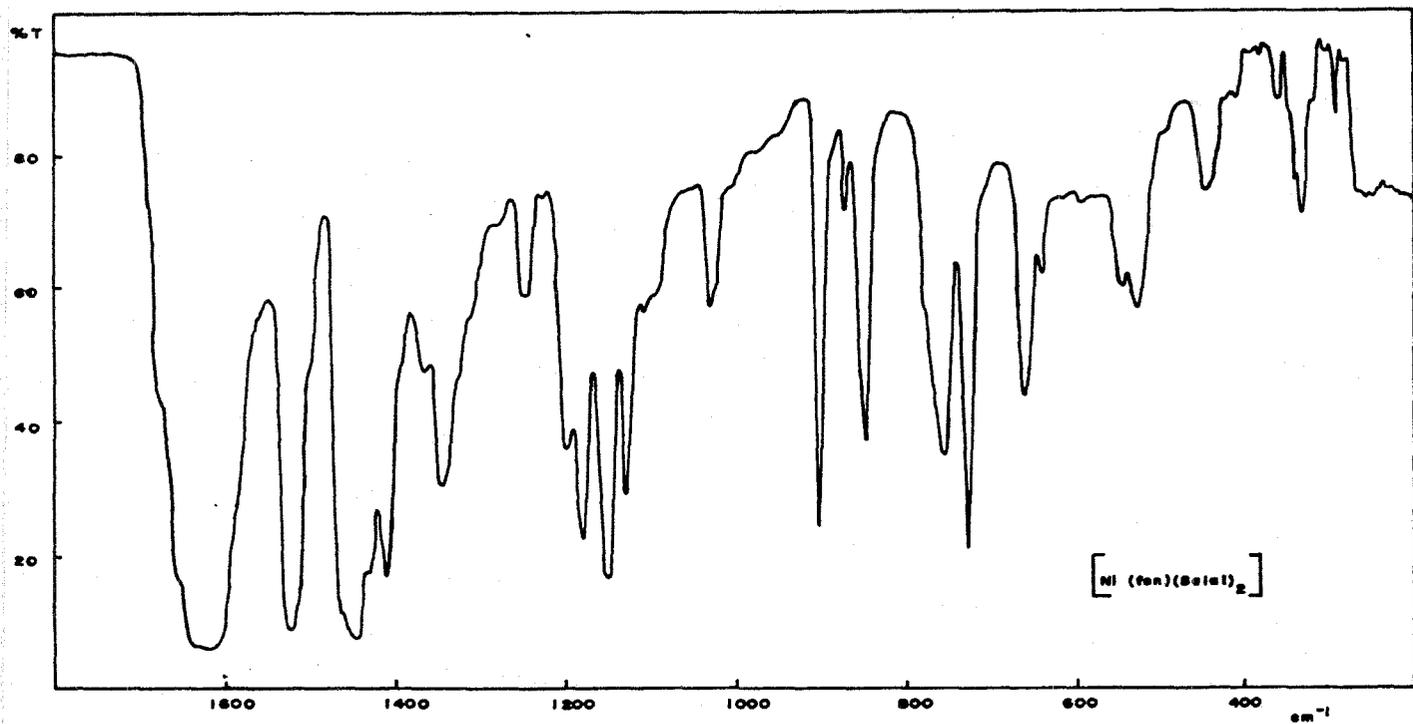


Figura II.i

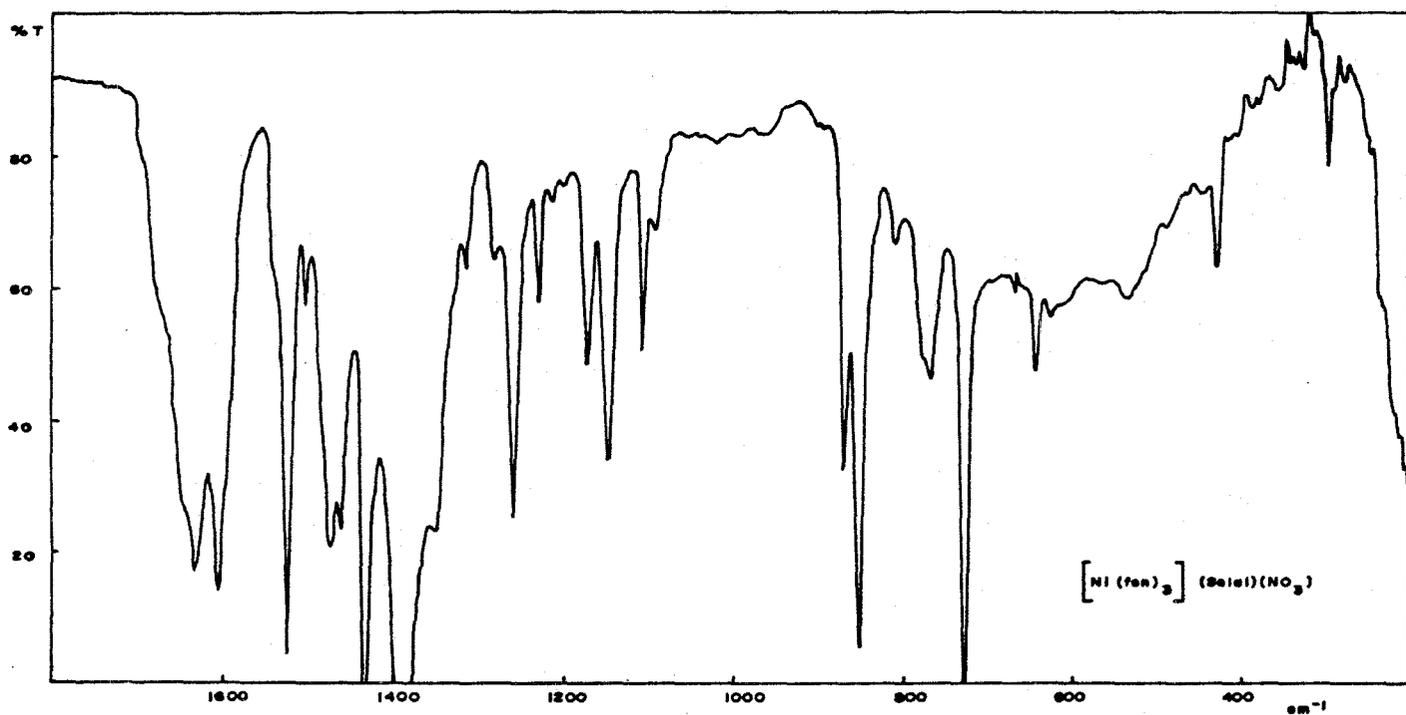


Figura II.j

TABLA II.4

$[\text{Ni}(\text{fen})_3]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{salal})_2]$ ⁽³⁹⁾	$[\text{Ni}(\text{fen})(\text{salal})_2]$
1630	1630 ν (C - O)	1600-1640
1610		
1590		
	1535 est. anillo	
1520		1520
	1470	
	1450	1445
1430		
	1415	1410
	1335* ν (C - O)	1340
1240		1250
	1185	1175
1150	1155	1145
1110		
	1030	1030
	905*	905
870		870
850*		845
775		
	760	760
730*	730	725
	665	660
645		645
	590	
	540 ν (M - O)	550
		530
430	445	440
	330	330
300		

* bandas usadas como referencia

D. COMPUESTOS CON TIROSINATO

Para esta pareja de compuestos no se encontraron informes en la literatura.

Estos compuestos presentan una característica que no se da en ninguno de los casos anteriores. Las propiedades ópticas son un tanto peculiares, desde sus disoluciones, que presentan dicroísmo, es decir, su color es distinto si cambia la longitud del paso óptico.

Por otro lado, los cristales de los compuestos aislados tienen muy diferente coloración al encontrarse aún saturados de agua que con diferentes grados de secado. Esto sí se había observado para compuestos con otro ligante secundario, principalmente para los iónicos $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{gli})]\text{NO}_3$, $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{acac})](\text{NO}_3)$ que aunque se obtienen en forma de cristales coloridos, éstos se convierten en polvos grises o beige al secarlos con vacío y/o calor, conservando el mismo espectro de IR y el mismo análisis elemental, salvo la salida del agua.

La obtención de estos compuestos se logró a las proporciones estequiométricas equivalentes en cada caso, siendo necesario disolver la tirosina en agua con la cantidad equivalente de hidróxido de sodio, pues ésta presenta una muy baja solubilidad en estado puro.

La caracterización por IR se realizó de manera análoga a los casos ya mencionados (ver la Tabla II.5 y las Figuras II.k, II.l y II.m).

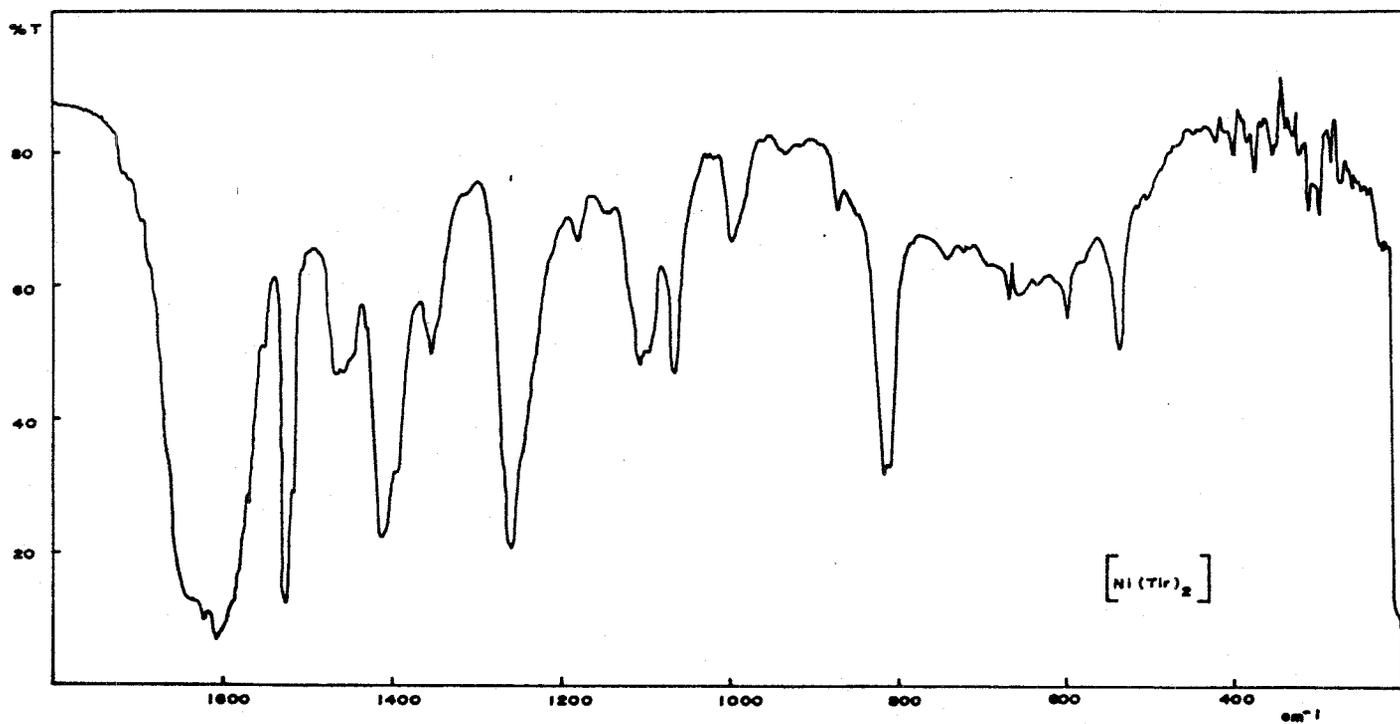


Figura II.k

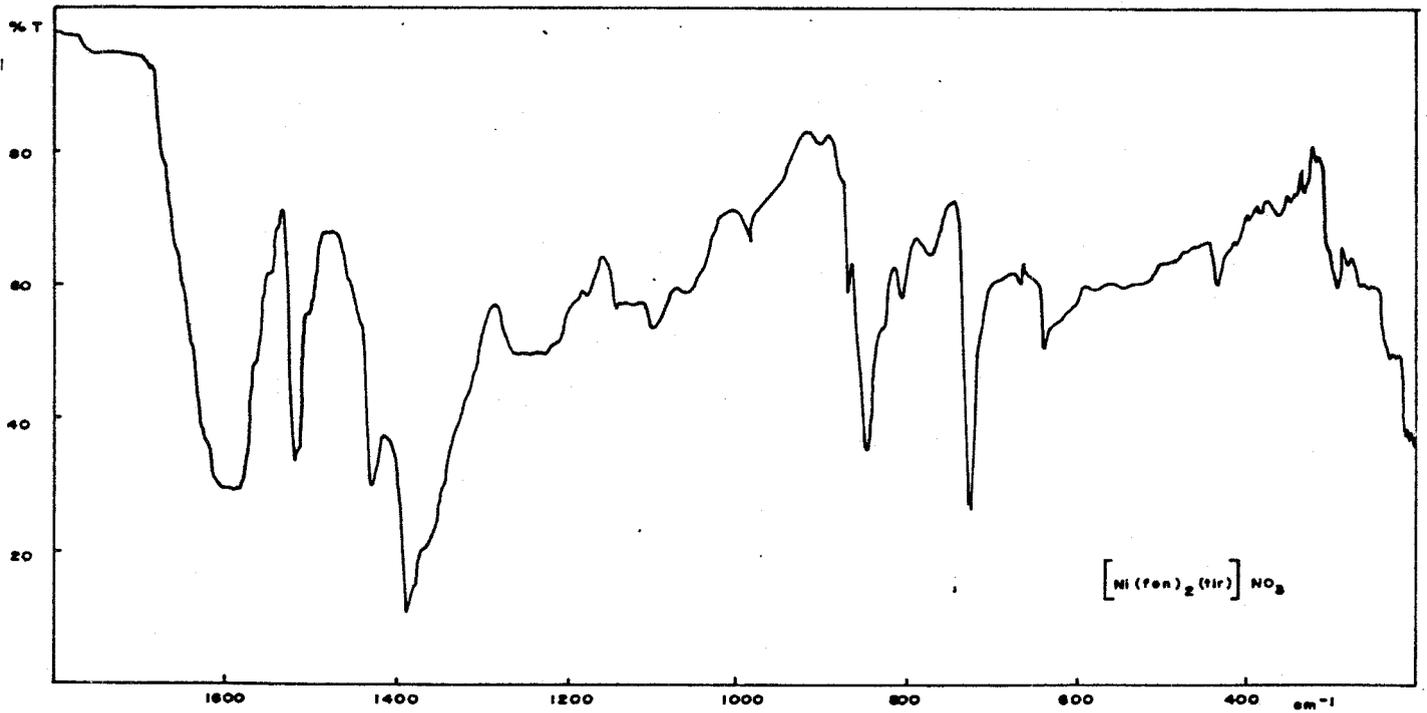


Figura II.1

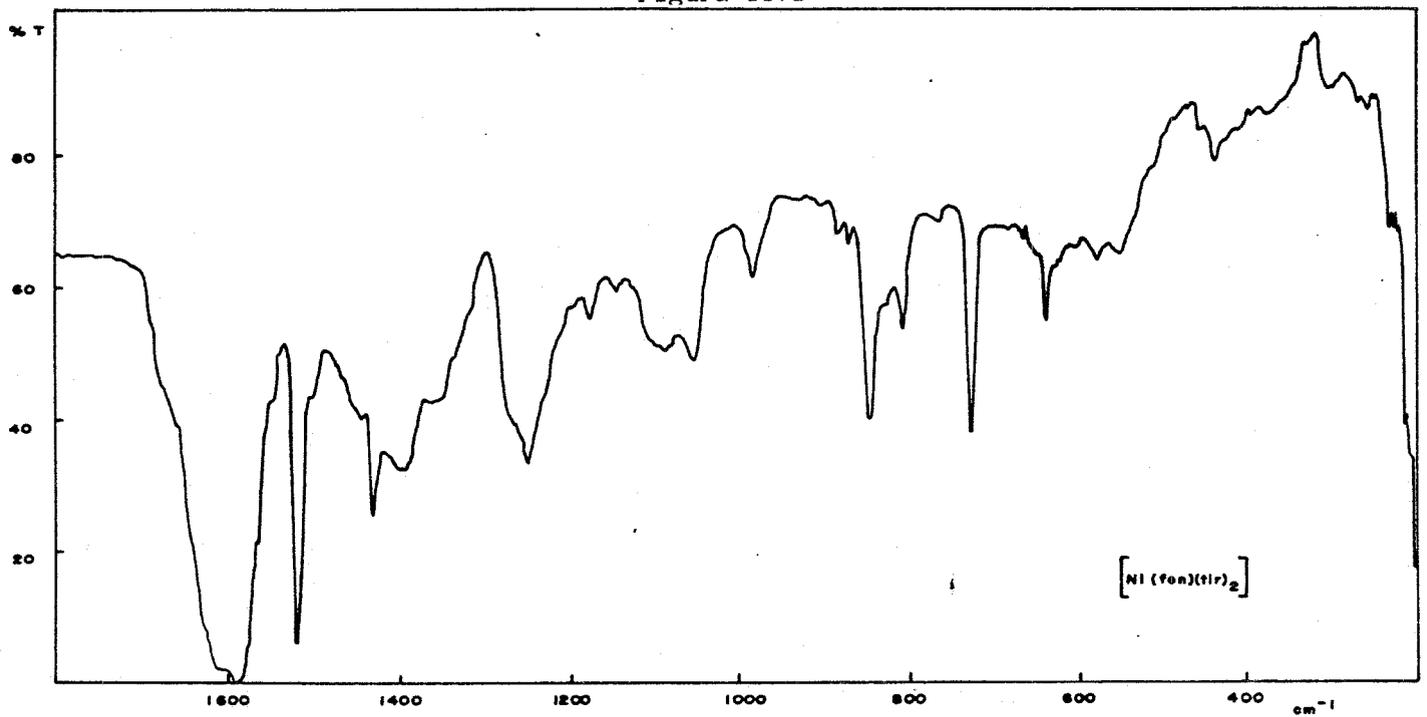


Figura II.m

TABLA II.5

$[\text{Ni}(\text{fen})_3]\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{tir})_2]^{(40)}$	$[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{tir})]\text{NO}_3$	$[\text{Ni}(\text{fen})(\text{tir})_2]$
1630	1600 <i>estir.</i>	1600	1600
1610	<i>asim.</i> (COO)		
1590			
1520	1520	1520	1520
	1465 δ (NH ₂)		
	1455 δ (CH ₂)		
1430		1425	1425
	1350	1380	
	1255		1250
1230			
1150			
	1105 ν (CCN)	1100	1090
1065	1065 ν (CCN)		
	990* ν (CCN)	985	985
870			
850*		850	850
	815* <i>dobl.</i>	810	810
775	<i>anillo</i>	775	
730*		730	730
645		645	645
	600 δ (NH ₂) + ν (M - O)		
	540		
430		430	440
	315		
300	300	300	300

* bandas usadas como referencia

Por último, los resultados de los análisis elementales se presentan a continuación:

Compuesto	%C		%H		%N	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
$[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{tir})]\text{NO}_3$	59.91	59.11	3.93	3.75	12.71	12.57
$[\text{Ni}(\text{fen})(\text{tir})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	58.37	57.58	4.86	4.86	9.08	9.12

CAPÍTULO III

DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

En el presente capítulo se detallará cómo pueden determinarse las constantes de estabilidad de complejos cuya formación depende del pH, por medio de titulaciones potenciométricas en medio acuoso y llevando a cabo los cálculos utilizando el programa MINIQAD^(22,23,24). Este método, aunque no es aplicable a todos los posibles complejos existentes, sí es muy poderoso, capaz de abarcar una fracción muy grande e importante de los compuestos de coordinación cuyas constantes de estabilidad es útil conocer.

A. CONDICIONES QUÍMICAS PARA LA APLICACIÓN DEL MÉTODO.

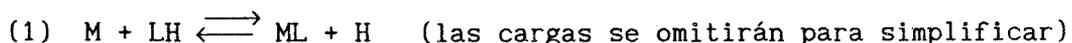
1. SOLUBILIDAD

La primera condición que debe satisfacerse para poder trabajar con métodos basados en la medición del pH, es contar con especies solubles en el disolvente elegido, que generalmente es agua. De hecho es muy posible realizar mediciones de pH en otros disolventes, pero debido a que hay que afrontar otro tipo de problemas, y a que en este trabajo sólo se utilizó agua como disolvente, se tratará solamente este caso.

La solubilidad debe ser completa para todas las especies involucradas durante el proceso de formación de los complejos, desde las sales metálicas y las formas ácida y básica de los ligantes, hasta los complejos formados; la presencia de un precipitado cualquiera, en cualquier momento del experimento, le quita a éste todo su valor. Un intervalo de concentración muy utilizado es el de 10^{-2} a 10^{-3} M en el ion metálico.

2. PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LOS LIGANTES.

Debido a que este método está basado en la variación de la composición de una disolución en función del pH, es absolutamente necesario que los componentes de la mezcla respondan a un cambio en la acidez, de manera que el equilibrio



pueda irse desplazando de un lado hacia el otro por medio de la adición de una base o un ácido, para que la cantidad de ML formado durante el experimento sea considerable.

El equilibrio (1) se caracteriza por la constante

$$K_e = \frac{[ML] [H]}{[M] [LH]}$$

expresión que si se multiplica por $[L]/[L]$, puede quedar como

$$K_e = \frac{\beta_c}{\beta_a}$$

donde β_c es la constante de formación del complejo y β_a la constante de asociación del par ácido base, es decir

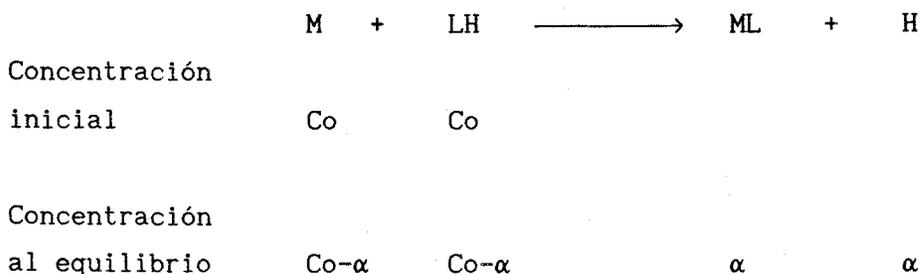
$$\beta_c = \frac{[ML]}{[M] [L]} \qquad \beta_a = \frac{[LH]}{[L] [H]}$$

Si el equilibrio (1) se encuentra desplazado hacia la derecha, es decir $K_e > 1$, se tiene el caso de una mayor afinidad del ligante por el metal que por el protón, lo que da como resultado que aún a valores bajos de pH, la concentración de ML sea cercana a la concentración inicial de M (C_0) y no se observa variación de la composición durante la valoración.

En el caso de una preferencia del ligante por el protón, $K_e < 1$, el equilibrio (1) puede irse desplazando hacia la derecha eliminando los protones de la disolución, es decir, agregando una base que los consuma, haciendo entonces que la cantidad de ML presente sea apreciable y vaya variando como función de la cantidad de base agregada.

Es entonces conveniente conocer, al menos de manera aproximada, los valores de las constantes de acidez y complejación de las especies involucradas, para poder, en primer lugar decidir si un método pH métrico será útil o no, y para poder planear los experimentos, escogiendo los intervalos de concentración más convenientes. Esto puede hacerse con ayuda del siguiente procedimiento, en el cual, por tratarse de un primer acercamiento al problema, se ha despreciado la autoprotólisis del agua, así como la formación de los complejos hidróxido, de los que se tratará más adelante.

Considérese el equilibrio (1)



Si llamamos α a la cantidad formada de ML, K_e puede quedar expresada como

$$K_e = \frac{\alpha^2}{(Co-\alpha)^2}$$

de la cual puede obtenerse una ecuación de segundo grado en α , pudiendo entonces encontrar el valor de ésta para una K_e y Co dadas, en función del pH.

Si conforme al equilibrio (1)

$$K_e = \frac{10^{-\text{pH}} \alpha}{(\text{Co} - \alpha)^2}$$

podemos obtener la ecuación general

$$K_e \alpha^2 - (2K_e \text{Co} + 10^{-\text{pH}}) \alpha + K_e \text{Co}^2 = 0$$

Con la que es posible

- a) obtener $\alpha = f(\text{pH})$ para una K_e y Co fijos
- o bien b) obtener $\alpha = f(\text{Co})$ para un pH y K_e fijos
- o c) obtener $\alpha = f(K_e)$ para pH y Co fijos

y con ayuda de esto evaluar la utilidad del método pH-métrico para un sistema dado y elegir los intervalos de concentración y pH de trabajo que proporcionen el adecuado cambio de α durante el experimento.

Analicemos la información que es posible obtener de a), sea $K_e = 1$ $\text{Co} = 10^{-2} \text{M}$ y variemos el pH

TABLA III.1

pH	α	α/Co
0	9.805×10^{-5}	.0098
1	9.032×10^{-4}	.0839
2	3.819×10^{-3}	.382
3	7.298×10^{-3}	.7298
4	9.049×10^{-3}	.9048
5	9.699×10^{-3}	.9689
6	9.90×10^{-3}	.990
7	9.968×10^{-3}	.9968
8	9.99×10^{-3}	.999

De la tabla III.1 es posible elegir el intervalo de pH de trabajo, para esta concentración y K_e , que deberá ser por debajo de pH = 6, ya que por encima de este valor, el complejo ML se encuentra formado de manera prácticamente cuantitativa.

Podemos ir un paso más allá y hacer el mismo análisis para otros valores de C_o (ver tabla III.2), manteniendo $K_e = 1$.

TABLA III.2

pH	$C_o=10^{-1}$	$C_o=10^{-2}$	$C_o=10^{-3}$
	α/C_o	α/C_o	α/C_o
0	.0839	.0098	.0009
1	.3820	.0839	.0098
2	.7298	.3820	.0839
3	.9048	.7298	.3820
4	.9689	.9048	.7298
5	.9900	.9689	.9048
6	.9968	.9900	.9689
7	.9990	.9968	.9900
8	.9998	.9990	.9968

Como puede verse, los valores que se obtienen son los mismos, solo se desplazan una unidad de pH para cada orden de magnitud en la Co. Esto puede sistematizarse en una gráfica como la mostrada en la Figura III.a

Alfa/Co en función de pH

$K_e = 1$ $C_o = .1M, .01M, .001M$

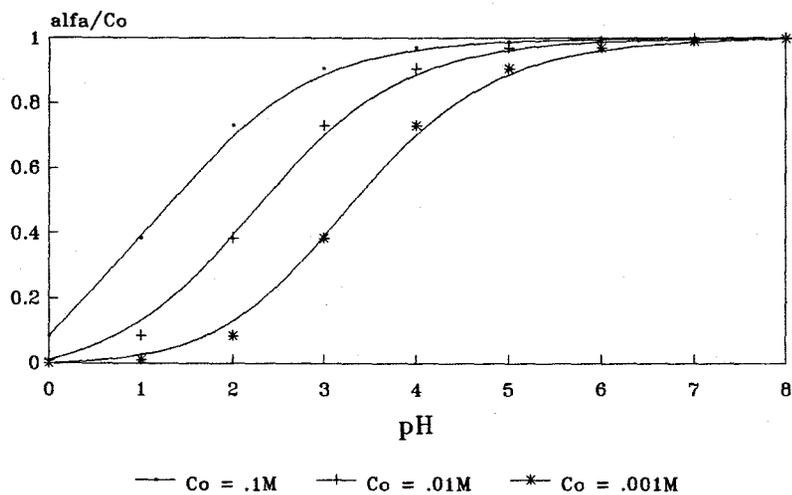


FIGURA III.a

De manera similar, podemos ver como se comportan las gráficas para una C_o dada, al variar K_e . (Ver figura III.b)

Alfa/ C_o en función del pH

$C_o = .01M$ $K_e = 10, 1, .1, .01, .001$

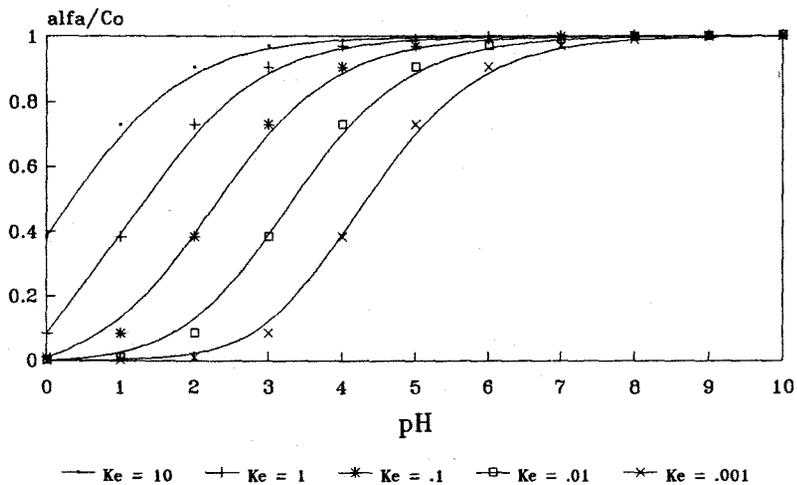
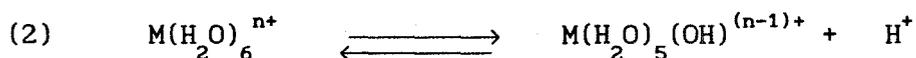


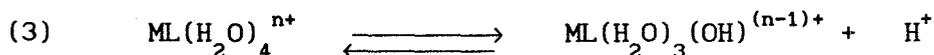
FIGURA III.b

3.- POSIBILIDAD DE FORMACION DE COMPLEJOS HIDROXIDO

Para evaluar la posibilidad de formación de complejos hidróxido, lo primero que hay que considerar es que un ion metálico en disolución acuosa se encuentra en la forma $M(H_2O)_6^{n+}$, pudiendo participar en un equilibrio del tipo



Aún más, un ion metálico ya unido a uno o varios ligantes puede hidrolizarse si conserva aún moléculas de agua en su esfera de coordinación. Por ejemplo, en el caso de un complejo formado entre un ion metálico y un ligante bidentado (no cargado) puede presentarse el equilibrio



En ambos casos, el valor de la constante de equilibrio depende de la naturaleza del ion metálico. La relación carga/radio es el principal factor que interviene, pero también es necesario tomar en cuenta la magnitud de la energía de estabilización de campo cristalino (EECC), y en caso de presentarse, la deformación por efecto Jahn Teller⁽⁴¹⁾. En la Tabla III.3 se presentan algunos valores de constantes reportadas en la literatura para equilibrios del tipo (2)⁽⁴²⁾.

Si esa constante es

$$K_h = \frac{[M(H_2O)_5(OH)^{(n-1)+}] [H^+]}{[M(H_2O)_6^{n+}]}$$

el $-\log K_h$ corresponde al valor de pH al cual coexisten la forma hidrolizada y la no hidrolizada en la misma proporción. Así, cada unidad de pH por debajo del valor de $-\log K_h$ dará un orden de magnitud en la predominancia de la especie no hidrolizada sobre la hidrolizada.

Tabla III.3

Ion metálico	$-\log K_h$
Mn^{2+}	10.59 (43)
Fe^{2+}	9.5 (44)
Co^{2+}	10.82 (45)
Ni^{2+}	10.5 (46)
Cu^{2+}	7.22 (47)
Zn^{2+}	9.96 (48)

De esta tabla es posible ver, que para el caso del Ni^{2+} , que es el ion metálico que nos ocupa en este trabajo, es posible despreciar la formación de complejos hidróxido si el pH se mantiene por debajo de 8.5, valor al cual la forma hidrolizada alcanza ser apenas el 1% del ion metálico en disolución, en ausencia de otros complejantes.

4. RAPIDEZ PARA ALCANZAR EL EQUILIBRIO.

La rapidez para alcanzar el equilibrio es algo que en múltiples ocasiones se pasa por alto, debido a que, efectivamente, la mayoría de los equilibrios ácido-base y muchos equilibrios de complejación son lo que se conoce como "rápidos". Sin embargo, es necesario verificar que al tomar una lectura de pH el sistema se encuentre efectivamente en el equilibrio y recordando que la velocidad de una reacción aumenta con la concentración de los reactivos, es necesario tener especial cuidado en las disoluciones más diluídas.

5. ABUNDANCIA DE LA ESPECIE DE INTERÉS.

Es difícil precisar la abundancia relativa mínima que debe tener durante el experimento la especie cuya constante de formación se desea determinar, pero sí es posible afirmar que cuando dicha abundancia relativa disminuye, la desviación estándar sobre el valor obtenido para la constante aumenta, pudiendo inclusive llegar a la no convergencia si esta especie no se encuentra en la disolución en cantidades suficientes.

B. MINIQAD

1. BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS CÁLCULOS

MINIQAD^(22,23,24) es un programa de computo capaz de manejar información sobre mezclas de virtualmente cualquier número de reactivos que participen en prácticamente cualquier tipo de equilibrio ácido-base o de complejación, siendo por lo tanto capaz de tratar con complejos mono y polinucleares, de ligantes mixtos, protonados o hidrolizados, lo que lo hace una herramienta poderosísima en el estudio de los equilibrios en disolución.

Sea n_k el número de constantes de formación β_j de los cuales n se van a determinar y n_{ebm} el número de reactivos involucrados. Para cada reactivo existirá una ecuación de balance de masa del tipo

$$T_i = C_i + \sum q_{ij} C'_j \quad (1)$$

donde T_i es la concentración analítica total del reactivo i , C_i es la concentración del reactivo i en forma libre (no complejo) y C'_j es la concentración del complejo j como se muestra en la ecuación (2)

$$C'_j = \beta_j \prod_k C_k^{q_{jk}} \quad (2)$$

donde q_{jk} son los índices de los coeficientes estequiométricos de la reacción bajo estudio.

Para el problema que nos ocupa en este trabajo, $n_{\text{ebm}} = 4$ es decir, se tienen cuatro ecuaciones de balance de masa, por lo que en la ecuación (1) $i = 1, 2, 3, 4$, a saber

$$[\text{Ni}]_T = [\text{Ni}]_1 + [\text{Ni}(\text{fen})] + [\text{Ni}(\text{fen})_2] + [\text{Ni}(\text{fen})_3] + [\text{NiL}] + [\text{NiL}_2] + [\text{NiL}_3] + [\text{Ni}(\text{fen})\text{L}] + [\text{Ni}(\text{fen})_2\text{L}] + [\text{Ni}(\text{fen})\text{L}_2] \quad (3)$$

$$[\text{fen}]_T = [\text{fen}]_1 + [\text{Hfen}] + [\text{Ni}(\text{fen})] + 2[\text{Ni}(\text{fen})_2] + 3[\text{Ni}(\text{fen})_3] + [\text{Ni}(\text{fen})\text{L}] + 2[\text{Ni}(\text{fen})_2\text{L}] + [\text{Ni}(\text{fen})\text{L}_2] \quad (4)$$

$$[\text{L}]_T = [\text{L}]_1 + [\text{HL}] + [\text{NiL}] + 2[\text{NiL}_2] + 3[\text{NiL}_3] + [\text{Ni}(\text{fen})\text{L}] + [\text{Ni}(\text{fen})_2\text{L}] + 2[\text{Ni}(\text{fen})\text{L}_2] \quad (5)$$

$$[\text{H}]_T = [\text{H}]_1 + [\text{Hfen}] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] \quad (6)$$

En donde fen = 1,10 fenantrolina y L puede ser glicinato, acetilacetato, salicilaldehidato o tirosinato y las cargas se han omitido por simplicidad.

El número y naturaleza de las especies complejas consideradas en las ecuaciones 3,4,5 y 6, debe ser determinada basándose en el conocimiento previo sobre los sistemas a estudiar, constituyendo lo que llamaremos el MODELO QUÍMICO que podrá variar al cambiar las condiciones experimentales, tales como las proporciones de los reactivos de partida y el intervalo de pH en el que se trabaje.

Estas ecuaciones de balance de materia pueden ponerse en función solamente de las constantes de formación de las especies complejas y de las concentraciones de los reactivos en forma libre. Llamando β_{xyzw} a la constante de formación del complejo $[\text{Ni}(\text{fen})_x\text{L}_y\text{H}_z\text{L}_w]$, queda

$$\begin{aligned}
[\text{Ni}]_T = & [\text{Ni}] + \beta_{1100} [\text{Ni}][\text{fen}] + \beta_{1200} [\text{Ni}][\text{fen}]^2 + \beta_{1300} \\
& [\text{Ni}][\text{fen}]^3 + \beta_{1010} [\text{Ni}][\text{L}] + \beta_{1020} [\text{Ni}][\text{L}]^2 + \beta_{1030} \\
& [\text{Ni}][\text{L}]^3 + \beta_{1110} [\text{Ni}][\text{fen}][\text{L}] + \beta_{1210} [\text{Ni}][\text{fen}]^2[\text{L}] + \\
& \beta_{1120} [\text{Ni}][\text{fen}][\text{L}]^2
\end{aligned}
\tag{3'}$$

$$\begin{aligned}
[\text{fen}]_T = & [\text{fen}] + \beta_{0101} [\text{fen}][\text{H}] + \beta_{1100} [\text{Ni}][\text{fen}] + 2\beta_{1200} \\
& [\text{Ni}][\text{fen}]^2 + 3\beta_{1300} [\text{Ni}][\text{fen}]^3 + \beta_{1110} [\text{Ni}][\text{fen}][\text{L}] + \\
& 2\beta_{1210} [\text{Ni}][\text{fen}]^2[\text{L}] + \beta_{1120} [\text{Ni}][\text{fen}][\text{L}]^2
\end{aligned}
\tag{4'}$$

$$\begin{aligned}
[\text{L}]_T = & [\text{L}] + \beta_{0011} [\text{L}][\text{H}] + \beta_{0012} [\text{L}][\text{H}]^2 + \beta_{1010} [\text{Ni}][\text{L}] + \\
& 2\beta_{1020} [\text{Ni}][\text{L}]^2 + \beta_{1030} [\text{Ni}][\text{L}]^3 + \beta_{1110} [\text{Ni}][\text{fen}][\text{L}] + \\
& \beta_{1210} [\text{Ni}][\text{fen}]^2[\text{L}] + 2\beta_{1120} [\text{Ni}][\text{fen}][\text{L}]^2
\end{aligned}
\tag{5'}$$

$$[\text{H}]_T = [\text{H}] + \beta_{0101} [\text{fen}][\text{H}] + \beta_{0011} [\text{L}][\text{H}] + 2\beta_{0012} [\text{L}][\text{H}]^2
\tag{6'}$$

Existen entonces, para este caso, cuatro ecuaciones de balance de materia en cada punto de la titulación. Si se tienen n_p puntos de titulación, habrá $4n_p$ ecuaciones de balance de materia. La concentración de H^+ libre se determina potenciométricamente, dejando tres concentraciones libres desconocidas en cada punto de la titulación, y recordando que se pretenden determinar n constantes de formación, el número total de incógnitas (parámetros) por determinar es $3n_p + n$.

El método empleado es el de mínimos cuadrados de Gauss-Newton en el que se busca minimizar

$$U = \sum_{i=1}^{4n_p} (\text{Ti}^{\text{calc}} - \text{Ti}^{\text{obs}})^2 = \sum_{i=1}^{4n_p} (\Delta \text{Ti})^2
\tag{7}$$

donde Ti^{obs} corresponde a la concentración analítica total del reactivo i y Ti^{calc} es el valor de esta concentración obtenida de las ecuaciones (3'), (4'), (5') y (6'), que será más o menos parecido a Ti^{obs} al variar la calidad del modelo químico, las mediciones potenciométricas y las estimaciones de los parámetros que haga el propio programa.

2. DATOS NECESARIOS

El programa MINIQAD requiere por un lado, datos que proporcionen información sobre el experimento, como son: el número de milimoles totales de cada uno de los reactivos, el volumen inicial de la disolución, la concentración del titulante, y las parejas (v , pH) obtenidas de los puntos de la titulación, y por otro, el modelo químico, es decir la composición de las diferentes especies complejas presentes durante el experimento, así como los valores de las constantes de formación conocidas y valores estimados de las constantes que se desea conocer.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

Con el programa MINIQAD pueden obtenerse, desde luego, valores para las constantes de estabilidad, así como información estadística sobre la "bondad" del ajuste por medio de la cual es posible evaluar la calidad relativa de diferentes experimentos y los diferentes modelos químicos.

En la subrutina STATS, los residuos de todas las ecuaciones de balance de materia ($T_i^{\text{calc}} - T_i^{\text{obs}}$) se someten al análisis estadístico considerando que si no existen errores sistemáticos presentes en los datos o en el modelo, los residuos deberán tener una distribución Gaussiana o normal⁽⁴⁹⁾. La distribución que se obtiene puede compararse con la Gaussiana y así obtener alguna información sobre la posible presencia de errores sistemáticos, pudiendo descartar experimentos de mala calidad o modificar el modelo.

Una distribución Gaussiana tiene las siguientes características:

media aritmética = 0

desviación estándar = σ

desviación media = $\sqrt{2/\pi} \sigma = 0.8\sigma$

varianza = σ^2

sesgo = 0

kurtosis = 3

Los residuos se dividen luego en ocho clases, donde cada clase tendría un 12.5% de probabilidad. Estas clases están divididas entre los límites $-\infty$, -1.15σ , -0.675σ , -0.319σ , 0.0 , 0.319σ , 0.675σ , 1.150σ , ∞ . Una χ^2 de bondad de ajuste se deriva de la diferencia entre la probabilidad observada y la calculada. Como la desviación estándar σ debe calcularse de los propios residuos, la χ^2 tiene 6 grados de libertad. En textos de estadística⁽⁴⁹⁾, pueden encontrarse los valores de χ^2 para varios niveles de confianza.

Un ajuste puede aceptarse al nivel de confianza apropiado si el valor observado de χ^2 es menor que el esperado.

El listado de salida puede contener, si así se desea, una gráfica que muestra, para cada punto de la titulación, los valores de los residuos para cada uno de los reactivos, denotándolos como A,B,C y D, según el orden en el que se introdujeron en los datos, y que en este caso corresponden al níquel, la fenantrolina, el ligante secundario, y el protón, expresados en unidades de desviación estándar. Esto resulta muy útil para detectar puntos de la valoración con errores muy grandes, o sospechar de posibles errores en la concentración de algún reactivo. En la figura III.c se muestra una de estas gráficas.

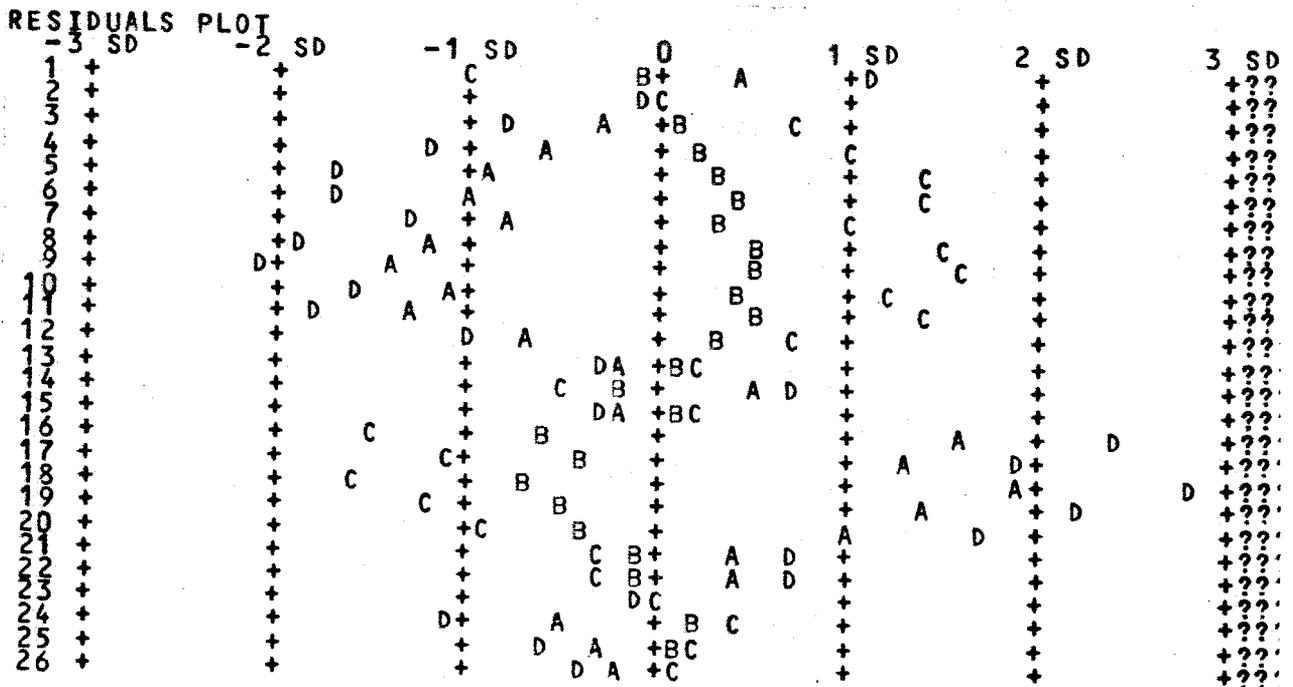


Figura III.c

Por último, con el programa MINIQAD es posible obtener gráficas de abundancia de especies para cada uno de los reactivos involucrados en el experimento. Estas se presentan con los puntos de la titulación en las abscisas y, en las ordenadas, el porcentaje de cada una de las especies en las que participa el reactivo en cuestión. En el capítulo V se muestran algunas de las gráficas de este tipo, que se obtuvieron para sistemas estudiados en este trabajo.

C. PRINCIPALES FUENTES DE ERROR

1. ERRORES EXPERIMENTALES

a) De captura. Es importante mencionarlos ya que, aunque parezca obvio y hasta insultante prevenir contra este tipo de errores, son los que más frecuentemente provocan la falla grave del programa. Antes de quebrarse la cabeza buscando el error del experimento o más aún modificando el modelo químico, es importantísimo revisar minuciosamente los datos introducidos como entrada.

b) Analíticos. La cantidad total de milimoles de cada reactivo presente durante el experimento es un dato de suma importancia, ya que es la diferencia entre la concentración total calculada y la concentración total observada de cada reactivo, lo que justamente trata de minimizarse. Es por eso necesario contar con reactivos de partida de la más alta calidad, con una concentración determinada lo más precisamente posible.

Otra concentración que es muy importante conocer con precisión es la del reactivo titulante, con el que habrá que tener cuidados especiales si se trata de NaOH o KOH. Como la concentración de estas bases varía al estar expuestas al aire que contiene CO_2 , es necesario titularlas a menudo.

Braibanti y colaboradores⁽⁵⁰⁾ realizaron un estudio sobre los errores experimentales cometidos al determinar constantes de estabilidad. Por medio de un análisis de varianza, llegaron a concluir que el principal error surge de las variaciones de una titulación a otra, razón por la cual es recomendable llevar a cabo el mayor número posible de experimentos.

c).- En la medición del pH. ⁽⁵¹⁾

Dado que los valores medidos para el pH durante el transcurso del experimento, son utilizados como datos en el proceso de refinamiento de los parámetros, la precisión y exactitud en estas determinaciones es de suma importancia, ya que una baja calidad en ellas, acarreará de manera inevitable un error sobre los valores obtenidos para las constantes de estabilidad.

Es entonces necesario verificar que el electrodo a utilizar en las determinaciones tiene un comportamiento reversible, obedeciendo la ley de Nernst, así como llevar a cabo una calibración antes de cada experimento utilizando para este fin soluciones amortiguadoras de la más alta calidad.

c) Cinéticos. Si se llevan a cabo muchos experimentos variando la composición de la disolución, como de hecho debe hacerse, puede suceder que los resultados obtenidos con una curva difieran mucho de los obtenidos con otra, aunque ambas por separado "parezcan" ser buenos experimentos.

Existen diversas razones por las que esto puede suceder, pero una que vale la pena tomar en cuenta, es la de la velocidad con que las disoluciones alcanzan el equilibrio, ya que si siempre esperamos el mismo tiempo para hacer una lectura, para alguna concentración éste puede ser suficiente para completar la reacción, pero las disoluciones más diluídas pueden estar aún fuera del equilibrio en este mismo intervalo de tiempo. Esto acarreará un error sistemático en toda una titulación.

2. ERRORES EN EL MODELO

Si habiendo verificado la ausencia de errores en la captura y en las concentraciones, así como de errores debidos a una mala medición de pH o efectos cinéticos, no se logra la convergencia, seguramente existen errores en el modelo químico. Es entonces el momento de reflexionar sobre la química del sistema que se pretende estudiar ya que puede hasta llegar a suceder que se esté intentando caracterizar una reacción inexistente. Si la reacción efectivamente sí se lleva a cabo durante el transcurso del experimento, es posible que el error esté en el conjunto de especies complejas que se propone estén en competencia, o en la estimación inicial del valor de la constante de formación que se pretende determinar. Con MINIQAD, esto último sólo impide la convergencia cuando se está a varios órdenes de magnitud del valor real, y por lo general un investigador tiene suficiente conocimiento de la reacción que estudia como para poder tener una estimación de la constante de equilibrio dentro de uno o a lo mucho dos órdenes de magnitud.

Nos queda entonces la posibilidad de modificar el modelo, añadiendo o eliminando especies en competencia basándonos en:

- a) conocimientos previos sobre esos sistemas o sistemas semejantes
- b) el resultado de experimentos independientes, como puede ser el aislamiento y caracterización de algunas especies y/o el estudio espectrofotométrico de la disolución
- c) la intuición

Es muy importante hacer énfasis en que al modificar el modelo de manera sistemática y con conocimiento químico del sistema, al observar como mejora o empeora el ajuste, es posible utilizar al programa como una herramienta para conocer mejor al sistema en cuestión, lo que tal vez pueda ser más valioso aún que el mismo valor de la constante de estabilidad.

CAPÍTULO IV

APLICACIÓN DEL MÉTODO A LOS SISTEMAS $Ni(FEN)_xL_y$

A. INTRODUCCIÓN

Con el advenimiento de las computadoras de gran velocidad y capacidad de cálculo, y con el desarrollo de programas que ponen los métodos matemáticos más elaborados al alcance de los químicos, el número de constantes de estabilidad publicadas en la literatura, ha aumentado de manera impresionante durante los últimos años. Estos métodos han hecho posible la determinación de constantes de equilibrio que eran imposibles o casi imposibles de obtener con métodos gráficos. Entre estos equilibrios difíciles, se encuentran justamente los de formación de complejos con ligantes mixtos.

Sobre complejos con ligantes mixtos se encuentran en la literatura numerosas publicaciones desde finales de los años 60 y principios de los años 70 hasta la fecha, pero es muy importante señalar que la abrumadora mayoría de trabajos se refieren a complejos del tipo MAB, es decir, con un solo átomo metálico, una sola molécula de ligante A y una sola molécula de ligante B. Entre este tipo de trabajos, sobresalen las publicaciones de H. Sigel^(17,19) que dieron lugar a muchas otras sobre sistemas semejantes^(52,53,54), incluyendo a este mismo trabajo.

Sin embargo, es muy notoria la casi total ausencia de publicaciones sobre complejos del tipo MA_xB_y donde x y y sean mayores de 1, y los existentes son poco citados en la literatura^(55,56). Es por esto, entre otras razones, que este trabajo representó un reto especialmente difícil de vencer.

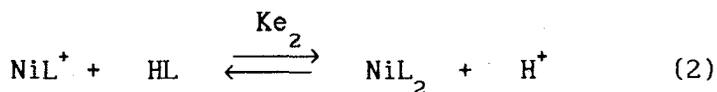
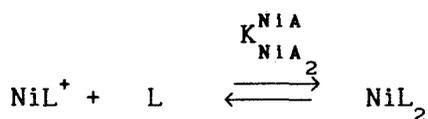
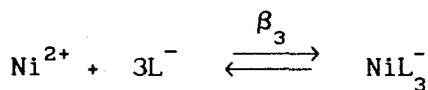
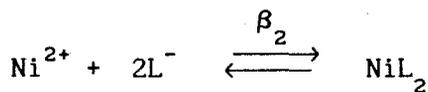
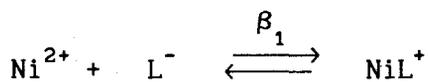
B. ELECCIÓN DE UN MÉTODO pH-MÉTRICO Y DE MINIQAD

Para saber si la formación de los compuestos $[\text{Ni}(\text{fen})\text{L}]^+$, $[\text{Ni}(\text{fen})_2\text{L}]^+$ y $[\text{Ni}(\text{fen})\text{L}_2]$ depende del pH, es necesario hacer un análisis semejante al expuesto en la sección III.A.

Consideremos primero la formación de los complejos $\text{Ni}(\text{fen})_x$ y la de los complejos NiL_y , cuyas constantes de estabilidad son conocidas, así como las constantes de acidez de los ligantes correspondientes.

TABLA IV.1

Ligante	pKa	$\text{Log}\beta_1$	$\text{Log}\beta_2$	$\text{log}K_{\text{NiA}_2}^{\text{NiA}}$	$\text{Log}\beta_3$	$\text{Log}K_{e_1}$	$\text{Log}K_{e_2}$
fen ⁽⁵⁷⁾	4.96	8.8	17.1	8.3	24.8	3.84	3.34
acac ⁻⁽⁵⁸⁾	8.8	5.5	9.8	4.3	11.9	-3.3	-4.5
salal ⁻⁽⁵⁹⁾	8.28	3.73	6.5	2.77	----	-4.55	-5.51
gli ⁻⁽⁶⁰⁾	9.66	5.78	10.58	4.8	14.4	-3.86	-4.88
tir ⁻⁽⁵⁹⁾	9.04	4.94	9.37	4.33	----	-4.1	-4.71



Puede verse aquí que, según se expuso en la sección III.A, la formación del complejo $\text{Ni}(\text{fen})_x^{2+}$ y $\text{Ni}(\text{fen})_2^{2+}$ es prácticamente total aún a valores muy bajos de pH (ver figura III.b).

En cambio, para todos los ligantes secundarios, los equilibrios (1) y (2) se encuentran desplazados hacia la izquierda y la formación del complejo NiL^+ sólo se logra elevando el pH. Es por esto razonable pensar que algo semejante ocurra en cuanto a la formación de los complejos $\text{Ni}(\text{fen})_x \text{L}_y$.

Por otro lado, es posible, conociendo los valores de β_1 , β_2 y β_3 para $\text{Ni}(\text{fen})_x^{2+}$, obtener unas gráficas de abundancia relativa de las especies Ni^{2+} , $\text{Ni}(\text{fen})^{2+}$, $\text{Ni}(\text{fen})_2^{2+}$ y $\text{Ni}(\text{fen})_3^{2+}$ en función de la proporción $[\text{fen}]_T : [\text{Ni}]_T$. Estas gráficas se muestran en la figura IV.a.

Reparto $\text{Ni}(\text{fen})_x$

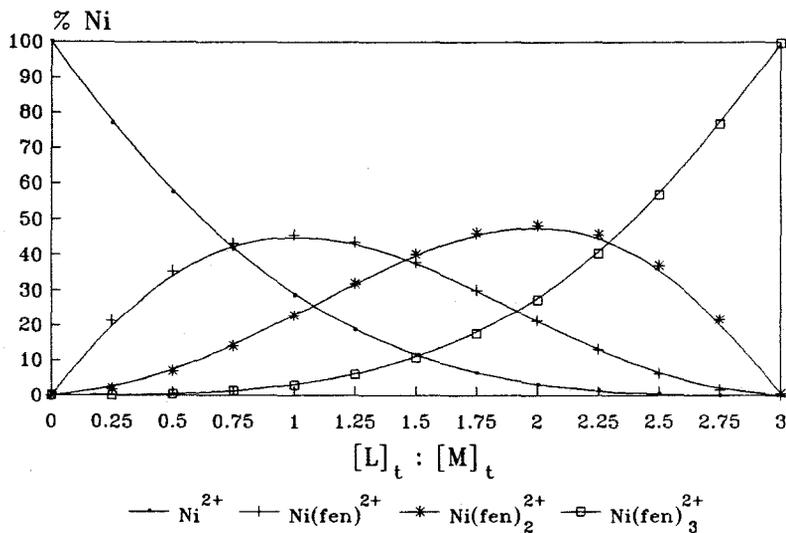
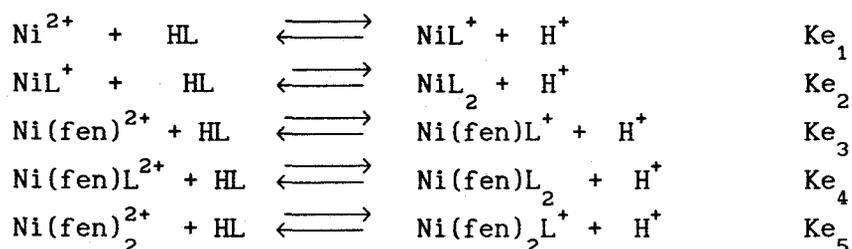
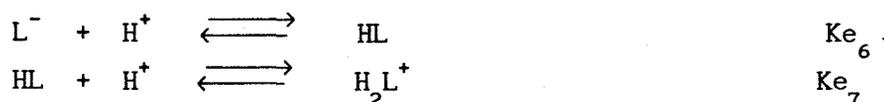


FIGURA IV.a

De aquí puede verse que, independientemente del valor del pH, una mezcla 1:1 de Níquel y fenantrolina contiene aproximadamente 28% de Níquel sin complejar, 45% de $\text{Ni}(\text{fen})_2^{2+}$, 23% de $\text{Ni}(\text{fen})_2^{2+}$ y 2% de $\text{Ni}(\text{fen})_3^{2+}$. En estas condiciones, el ligante secundario puede entrar a formar NiL^+ , $\text{Ni}(\text{fen})\text{L}^+$, $\text{Ni}(\text{fen})_2\text{L}^+$ y aún NiL_2 o $\text{Ni}(\text{fen})\text{L}_2$, es decir, participar en cada uno de los siguientes equilibrios:



además desde luego de



De todos estos equilibrios, se conocen Ke_1 , Ke_2 , Ke_6 y Ke_7 , y se pretende encontrar Ke_3 , Ke_4 y Ke_5 . Se eligió entonces MINIQAD para llevar a cabo los cálculos inherentes a estas determinaciones, por ser el programa capaz de lidiar con un gran número de equilibrios en competencia, incluyendo los de formación de complejos mixtos, que más ampliamente ha sido utilizado para estos fines, junto con su sucesor, SUPERQUAD ^(61a-61d).

C. ELECCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

Para llevar a cabo las titulaciones, se decidió trabajar a una temperatura de 25°C y una fuerza iónica de 0.1M con KCl por ser las condiciones a las que más comúnmente se encuentran reportadas en la literatura este tipo de constantes de estabilidad.

Las concentraciones utilizadas se eligieron tomando en cuenta la solubilidad de reactivos y productos. Estas estuvieron en todos los casos dentro del intervalo 10^{-3} M a 6×10^{-3} M para Níquel, según se menciona con detalle a continuación. A estas concentraciones es posible considerar que los coeficientes de actividad de las especies involucradas se mantiene prácticamente constante a la fuerza iónica utilizada.

MONTAJE EXPERIMENTAL

1. DISOLUCIONES

a) Disoluciones de partida.

Níquel - Las disoluciones de partida de Ni^{2+} se prepararon a partir de ampollas de NiCl_2 solución patrón de Merck, aforadas a 100 ml. Esto da una concentración .1703M y diluyendo 30 ml en 50, se tiene la disolución de trabajo a una concentración 0.1022 M.

Ligantes: todos los ligantes fueron Merck, grado reactivo.

- o-fenantrolina. Se prepararon disoluciones .05M en una mezcla etanol-agua en proporción 1:4.
- glicina. Se prepararon disoluciones 0.1M.
- Acetilacetona. Se prepararon disoluciones aproximadamente 0.1M a las que se añadía una cantidad conocida de NaOH en exceso, y se titularon por retroceso.

- salicilaldehído. Se prepararon disoluciones aproximadamente 0.1M en etanol-agua 1:4 y se titularon con NaOH.
- tirosina. Debido a su muy baja solubilidad, se prepararon disoluciones 4×10^{-3} M con un equivalente de HCl Merck titrisol.

b) Titulante.

Se utilizó NaOH tritrisol 0.1N Merck que se valoraba frecuentemente.

c) Disoluciones problema.

A excepción de las disoluciones con tirosina, en las que por su baja solubilidad hubo que limitar el número de experimentos realizados, se titularon, para cada sistema Ni(fen)_x(L)_y, por duplicado disoluciones aproximadamente 2×10^{-3} M, 4×10^{-3} M y 6×10^{-3} M en metal, para cada una de las proporciones 1:1:1, 1:2:1 y 1:1:2 de Ni:fen:L, ajustando la fuerza iónica a 0.1M con KCl.

Para el caso de la tirosina sólo se realizaron titulaciones de concentración 2×10^{-3} M y 4×10^{-3} M para las proporciones 1:1:1 y 1:2:1 y 2×10^{-3} M para la proporción 1:1:2.

2. EQUIPO

Las titulaciones se llevaron a cabo en una celda con temperatura controlada a 25°C(±0.1), por medio de un baño de agua marca Precision modelo 254 y con agitación magnética. Las mediciones de pH se llevaron a cabo con un electrodo de Ross marca ORION y un potenciómetro Phillips modelo PW9421 con lectura hasta milésimos de unidad de pH. La estandarización se realizó con soluciones de biftalato de potasio pH = 4.00 y de $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ de pH = 6.86.

Para cada sistema $\text{Ni}(\text{fen})_x(\text{L})_y$, se titularon mezclas de proporción 1:1:1, 1:2:1, y 1:1:2 en las que, en la mayoría de los casos, la especie predominante al final de los experimentos, fue justamente la de estequiometría correspondiente a la misma proporción entre los reactivos. En el caso de los complejos con salicilaldehidato, no se obtiene la predominancia de las especies $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{salal})]^{+}$ y $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{salal})_2]$ al titular disoluciones de proporciones 1:2:1 y 1:1:2 respectivamente, pero con el objeto de unificar las condiciones para poder hacer un análisis comparativo entre los diferentes sistemas estudiados, no se variaron las proporciones de los reactivos en búsqueda de la predominancia de las especies en cuestión.

D. ELECCIÓN DE LOS MODELOS

Para cada conjunto de curvas de titulación de un sistema dado $\text{Ni}(\text{fen})_x(\text{L})_y$ de una proporción dada (1:1:1, 1:2:1 ó 1:1:2) se probó un conjunto de diferentes modelos químicamente razonables, para poder así, auxiliados por la bondad del ajuste, elegir el modelo más atinado en cada caso.

A continuación mencionaremos los modelos que se probaron para cada proporción de reactivos y después se discutirá cual resultó ser el más apropiado para cada sistema químico. Para hacer más clara esta exposición, mencionaremos en primer lugar el modelo mínimo (con el menor número posible de especies, mismas que se encuentran contenidas en todos los modelos) y después las variaciones hechas a éste añadiendo diferentes especies. Para proponer estos modelos, los dos factores más tomados en cuenta fueron la formación de los complejos $\text{Ni}(\text{fen})_x$ (figura IV.a) y las proporciones de los reactivos. Se comprobó que en los intervalos de pH de trabajo, no participa la especie H_2L^{+} , forma más ácida de los aminoácidos, pues los valores de pK_a son cercanos a 2.

1:1:1

1. Modelo mínimo (M.M): HL, Ni(fen)₃²⁺, Ni(fen)₂²⁺, Ni(L)⁺, Ni(fen)L⁺
2. M.M. + Ni(fen)₃²⁺
3. M.M. + Ni(L)₂
4. M.M. + Ni(fen)₃²⁺ + NiL₂
5. M.M. + Ni(fen)₂L⁺
6. M.M. + Ni(fen)₃²⁺ + Ni(fen)₂L⁺
7. M.M. + NiL₂ + Ni(fen)₂L⁺
8. M.M. + Ni(fen)₃²⁺ + NiL₂ + Ni(fen)₂L⁺
9. M.M. - Ni(fen)₂²⁺

1:2:1

1. Modelo mínimo: HL, Ni(fen)₃²⁺, Ni(fen)₂²⁺, Ni(fen)₃²⁺, Ni(fen)₂L⁺,
2. M.M + NiL⁺
3. M.M + Ni(fen)L⁺
4. M.M + NiL⁺ + Ni(fen)L⁺

1:1:2

1. Modelo mínimo: HL, NiL⁺, Ni(fen)₃²⁺, Ni(fen)₂²⁺, Ni(fen)L⁺, Ni(fen)L₂
2. M.M + Ni(fen)₃²⁺
3. M.M + NiL₂
4. M.M + Ni(fen)₃²⁺ + NiL₂
5. M.M + Ni(fen)₂L⁺
6. M.M + Ni(fen)₃²⁺ + Ni(fen)₂L⁺
7. M.M + NiL₂ + Ni(fen)₂L⁺
8. M.M + Ni(fen)₃²⁺ + NiL₂ + Ni(fen)₂L⁺

Para la elección del "mejor" modelo se utilizó la información que proporciona la subrutina STATS de MINIQAD acerca de la bondad del ajuste. El modelo que se consideró el mejor en todos los casos fue el que dió un menor valor de desviación estándar sobre la(s) constante(s) de formación calculada(s), lo que siempre coincidió con los menores valores de χ^2 y R, así como valores de sesgo y kurtosis más parecidos a los de una distribución normal, (sección III.B).

ANALISIS DE LOS MODELOS

En la tabla IV.2 se presentan los mejores modelos para cada uno de los sistemas estudiados. (página 59).

1:1:1

Si analizamos los modelos para una proporción Ni:fen:L, digamos, la 1:1:1, para los diferentes ligantes L considerados observamos que el "mejor" modelo varía de una especie a otra sólo en la aparición o desaparición de las especies NiL_2 y $Ni(fen)_2L^+$. Esta última especie no aparece en el caso de la tirosina y ninguna de las dos aparece en el caso del salicilaldehído (tabla IV.1). Considerando que, a juzgar por las constantes β_{101} de el salicilaldehidato y el tirosinato, éstos son los ligantes menos afines por el níquel de los trabajados aquí, es fácil comprender que la formación de complejos con estos ligantes esté menos favorecida al entrar en competencia un gran número de especies, como es el caso.

1:2:1

Algo similar puede observarse para la proporción 1:2:1 en la que el mejor modelo resultó ser el mismo en todos los casos salvo en el del salicilaldehidato, en el que la especie NiL^+ no resulta importante.

	1 : 1 : 1	1 : 2 : 1	1 : 1 : 2
$\text{Ni(fen)}_x(\text{acac})_y$	$\text{HL, NiL}^+, \text{NiL}_2$ $\text{Ni(fen)}^{2+}, \text{Ni(fen)}_2^{2+}$ Ni(fen)L^+ $\text{Ni(fen)}_2\text{L}^+$	HL, NiL^+ $\text{Ni(fen)}^{+2}, \text{Ni(fen)}_2^{+2}$ $\text{Ni(fen)}_3^{+2}, \text{Ni(fen)L}^+$ $\text{Ni(fen)}_2\text{L}^+$	$\text{HL, NiL}^+, \text{NiL}_2$ $\text{Ni(fen)}^{+2}, \text{Ni(fen)}_2^{+2}$ $\text{Ni(fen)}_3^{+2}, \text{Ni(fen)L}^+$ Ni(fen)L_2
$\text{Ni(fen)}_x(\text{gli})_y$	$\text{HL, NiL}^+, \text{NiL}_2$ $\text{Ni(fen)}^{2+}, \text{Ni(fen)}_2^{2+}$ Ni(fen)L^+ $\text{Ni(fen)}_2\text{L}^+$	HL, NiL^+ $\text{Ni(fen)}^{+2}, \text{Ni(fen)}_2^{+2}$ $\text{Ni(fen)}_3^{+2}, \text{Ni(fen)L}^+$ $\text{Ni(fen)}_2\text{L}^+$	$\text{HL, NiL}^+, \text{NiL}_2$ $\text{Ni(fen)}^{+2}, \text{Ni(fen)}_2^{+2}$ $\text{Ni(fen)}_3^{+2}, \text{Ni(fen)L}^+$ Ni(fen)L_2
$\text{Ni(fen)}_x(\text{salal})_y$	HL, NiL^+ $\text{Ni(fen)}^{+2}, \text{Ni(fen)}_2^{+2}$ Ni(fen)L^+	HL, $\text{Ni(fen)}^{+2}, \text{Ni(fen)}_2^{+2}$ $\text{Ni(fen)}_3^{+2}, \text{Ni(fen)L}^+$ $\text{Ni(fen)}_2\text{L}^+$	HL, NiL^+ $\text{Ni(fen)}^{+2}, \text{Ni(fen)}_2^{+2}$ Ni(fen)L^+ Ni(fen)L_2
$\text{Ni(fen)}_x(\text{tir})_y$	$\text{HL, NiL}^+, \text{NiL}_2$ $\text{Ni(fen)}^{+2}, \text{Ni(fen)}_2^{+2}$ Ni(fen)L^+	HL, NiL^+ $\text{Ni(fen)}^{+2}, \text{Ni(fen)}_2^{+2}$ $\text{Ni(fen)}_3^{+2}, \text{Ni(fen)L}^+$ $\text{Ni(fen)}_2\text{L}^+$	$\text{HL, NiL}^+, \text{NiL}_2$ $\text{Ni(fen)}^{+2}, \text{Ni(fen)}_2^{+2}$ Ni(fen)L^+ Ni(fen)L_2

Tabla IV. 2

1:1:2

Para la proporción 1:1:2 se observa la ausencia de la especie NiL_2 en el caso del salicilaldehído consistente con lo que se obtiene a las otras proporciones trabajadas. Además se encuentra la presencia de la especie $Ni(fen)_3^{2+}$ solamente en los sistemas de glicina y acetilacetato. Sin embargo, las diferencias en la bondad de los ajustes considerando o no a esta especie, son prácticamente insignificantes.

Algo que es muy importante señalar aquí es que, existen en la literatura trabajos en los que se determinan las constantes de formación de complejos del tipo $M(N-N)L^+$ donde N-N es bipyridina o fenantrolina^(21,53,65,76) en los que la formación del complejo $M(N-N)_2^{2+}$ es despreciada por completo. Esto no deja de sorprender, dado que en una mezcla 1:1 de Níquel con cualquiera de estos dos ligantes, la especie $Ni(N-N)_2^{2+}$ constituye aproximadamente el 25% de níquel presente. (Ver figura IV.a). En el caso del cobre, la situación es bastante diferente pues en una mezcla 1:1 de Cu y N-N, la especie $Cu(N-N)_2^{2+}$ predomina en más del 90% (Ver figura IV.b).

Griesser y Sigel⁽⁶²⁾ en 1971 publicaron sus resultados sobre la formación de complejos $M(bipi)L$ donde M es Cu, Ni, Co y Zn y L es glicinato, etilendiamina o pirocatecolato. En este artículo hacen la comparación de los resultados obtenidos para las constantes de formación de los complejos $M(bipi)(gli)^+$ para los cuatro iones metálicos al considerar o no a la especie $M(bipi)_2^{2+}$ y reportan una sorprendente similitud entre ellos, de donde se concluye que la especie $M(bipi)_2^{2+}$ puede ignorarse.

Reparto de $\text{Cu}(\text{fen})_x$

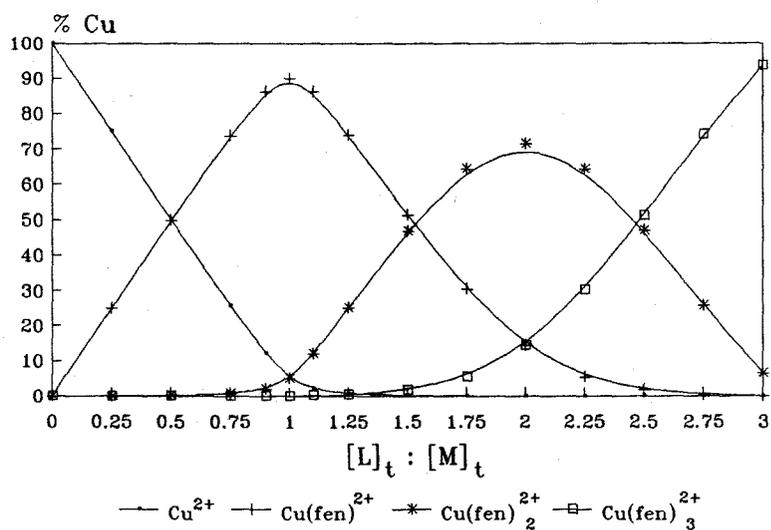


FIGURA IV.b

En el trabajo presentado aquí, la eliminación de la especie $\text{Ni}(\text{fen})_2^{2+}$ del modelo al calcular las constantes de formación $\text{Ni}(\text{fen})\text{L}^+$, conduce en todos los casos a la no convergencia, lo cual es lo esperado por las razones previamente expuestas (figura IV.a).

En el apéndice se ilustra, a manera de ejemplo y con todo detalle, como se llevó a cabo la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})]^+$, $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{gli})]^+$ y $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})_2]$, incluyendo las titulaciones, la introducción de los datos a MINIQAD y los criterios aplicados en la elección del modelo químico.

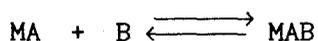
CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION

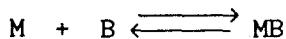
A. ANTECEDENTES

Desde finales de los años sesenta, se han venido publicando resultados de determinaciones de constantes de estabilidad de complejos ternarios del tipo MAB donde M es, en casi todos los casos, cobre^(28,63,67), aunque también puede ser cinc, níquel, cobalto, paladio o manganeso^(64,65,66), principalmente. Entre estas publicaciones destacan aquéllas en las que se observa un aumento de la estabilidad del complejo mixto con respecto a la esperada, cuando uno de los ligantes es un buen aceptor Π , como bases nitrogenadas heteroaromáticas del tipo de la 2,2' bipyridina, 1,10 fenantrolina o imidazol⁽⁶⁵⁻⁶⁸⁾.

Para caracterizar este efecto, se ha echado mano de dos diferentes cantidades, que pueden obtenerse de las constantes globales de formación de los complejos mixtos y de las de los complejos binarios formados con cada uno de los ligantes involucrados. La primera, $\Delta \log K$, evalúa la diferencia de afinidad del ligante B por la especie M o por la especie MA y se define a partir de las siguientes relaciones:



$$K_{MAB}^{MA} = \frac{[MAB]}{[MA][B]}$$



$$K_{MB}^M = \frac{[MB]}{[M][B]}$$

$$y \Delta \log K = \log K_{MAB}^{MA} - \log K_{MB}^M$$

Al entrar un ligante B a formar parte de la esfera de coordinación de un ión metálico, que en solución se encuentra como $M(H_2O)_6^{n+}$, sólo necesita desplazar moléculas de disolvente que forman uniones débiles y lábiles con el metal, además, si hablamos de un ligante bidentado, éste puede (estadísticamente)

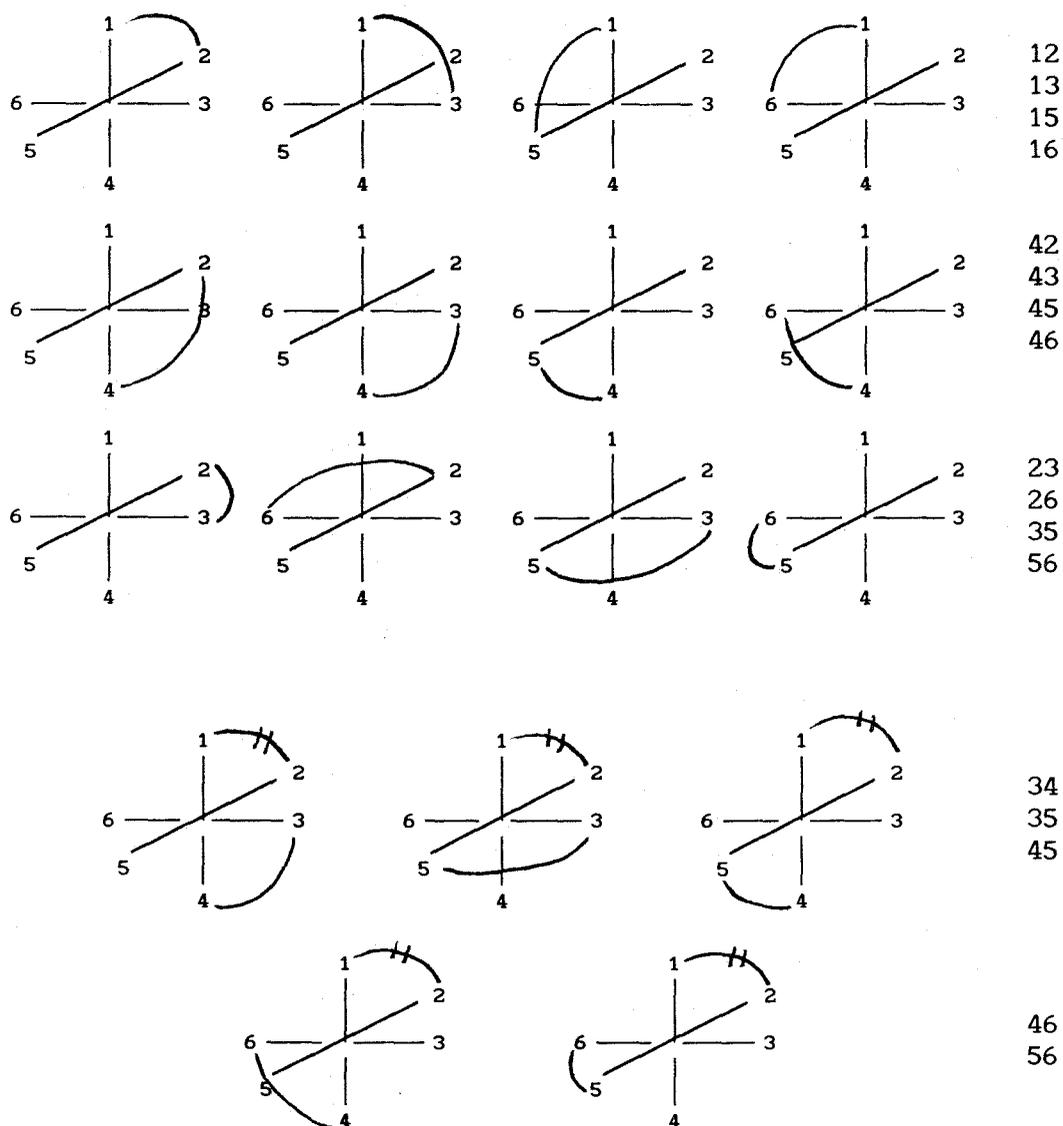


FIGURA V.a

ocupar 12 diferentes lugares que se encuentran disponibles en la esfera de coordinación del metal (ver figura V.a).

En cambio, si un ligante bidentado B se incorpora a la esfera de coordinación de $MA(H_2O)_4^{n+}$ (donde A también es un ligante bidentado) cuenta con solamente 5 diferentes lugares para colocarse. Es por esto que basándonos únicamente en factores estadísticos, lo esperado es que K_{MB}^M sea mayor que K_{MAB}^{MA} , es decir, que $\Delta \log K$ tenga un valor negativo. De hecho, en los complejos binarios, prácticamente siempre se cumple que las constantes sucesivas de formación sean cada vez menores. Como un ejemplo pueden verse los complejos binarios formados con níquel y los ligantes estudiados en este trabajo en la tabla V.2. (pag.74)

Sin embargo se ha encontrado que si A es un ligante del tipo de la biripidina, en algunos casos, como cuando B es un ligante donador por oxígenos, $\Delta \log K$ resulta ser positiva. Es decir, si B es un ligante donador por oxígenos, prefiere coordinarse a MA que tiene solamente 5 lugares disponibles, que a M, que tiene 12. Si B es un donador por nitrógeno o por oxígeno y nitrógeno $\Delta \log K$ es negativa.

Para explicar este fenómeno Sigel⁽⁷¹⁾ ha propuesto que, debido a la capacidad de aceptor Π del ligante A, la densidad electrónica del ión metálico disminuye, con respecto a la de $M(H_2O)_6^{n+}$, convirtiéndose $MA(H_2O)_4^{n+}$ en un ácido más duro que $M(H_2O)_6^{n+}$. Siendo los ligantes donadores por oxígeno bases más duras que los ligantes donadores por nitrógenos o los donadores por nitrógeno y oxígeno, es de esperarse que su afinidad por ácidos más duros sea mayor.⁽⁷²⁾

Este efecto, según se ha reportado^(62,65,66) es más notorio en el Cu^{2+} que en los otros iones metálicos con los que se ha comparado (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) y menos notorio en los complejos de Ni^{2+} , aunque en todos ellos se presenta sin lugar a duda. Explicar el papel del ión metálico en el mayor o menor valor de $\Delta \log K$ no ha sido posible hasta el momento pero Sigel⁽⁶⁵⁾ se ha atrevido a sugerir que esta relativa inestabilidad de los complejos del níquel junto con la limitada disponibilidad⁽⁷³⁾

en la naturaleza puede ser una de las razones por las que el níquel no se encuentra comúnmente en los sistemas vivos.

Además de la naturaleza del átomo donador, otro factor que se ha mencionado como importante en la mayor estabilidad de algunos complejos ternarios, es el de las posibles interacciones hidrofóbicas^(74,75,76) entre los ligantes A y B. Recientemente, se ha demostrado^(77,78,79) que los complejos del tipo $M(\text{fen})\text{AC}^+$, donde $M = \text{Cu}^{2+}$ o Zn^{2+} y $\text{AC} =$ ácido carboxílico del tipo $\phi-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ con n de 0 a 5, presentan, además de un valor positivo para $\Delta \log K$ como era de esperarse por ser ligantes donadores por oxígeno, un máximo para esta cantidad en el caso de $n=1$ ó 2 . Son precisamente los ligantes con este número n los que son capaces de doblarse de modo que el fenilo interactúe con el sistema Π de la fenantrolina. Además se ha evaluado esta interacción utilizando RMN para determinar constantes de equilibrio para la reacción (figura V.b).

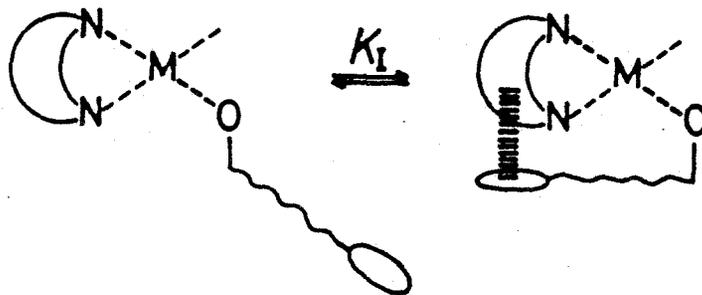
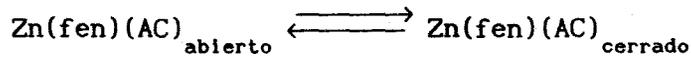


FIGURA V.b

También se ha encontrado^(80,81), que para el caso de los complejos ternarios del tipo M(N-N)AAar donde M = Cu, Ni ó Zn, N-N = 2,2' bipyridina ó 1,10 fenantrolina y AAar = aminoácido aromático como fenil alanina o tirosina, presentan $\Delta \log K$ positiva.

Se cuenta además con estructuras cristalinas para los complejos $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{tir})]^+$ y $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{fenilala})]^+$ ^(32,82) (Figuras V.c y V.d), donde es posible constatar que el fenilo del aminoácido se encuentra paralelo al plano de la diimina, maximizando la interacción de los sistemas Π de ambos ligantes.

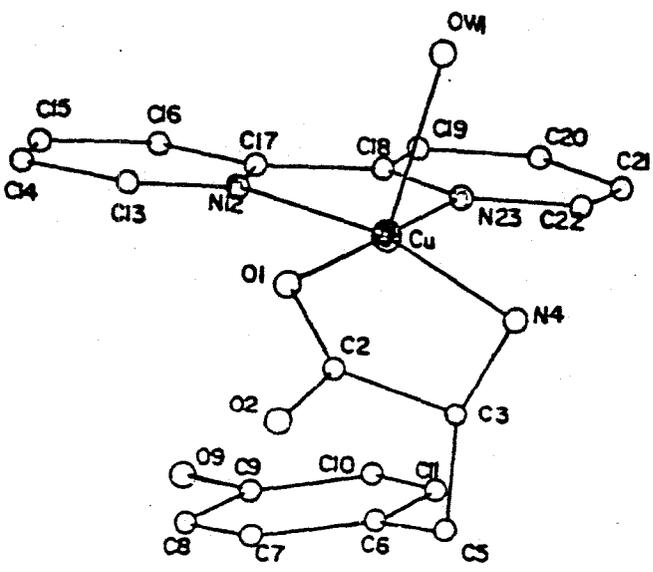


FIGURA V.c

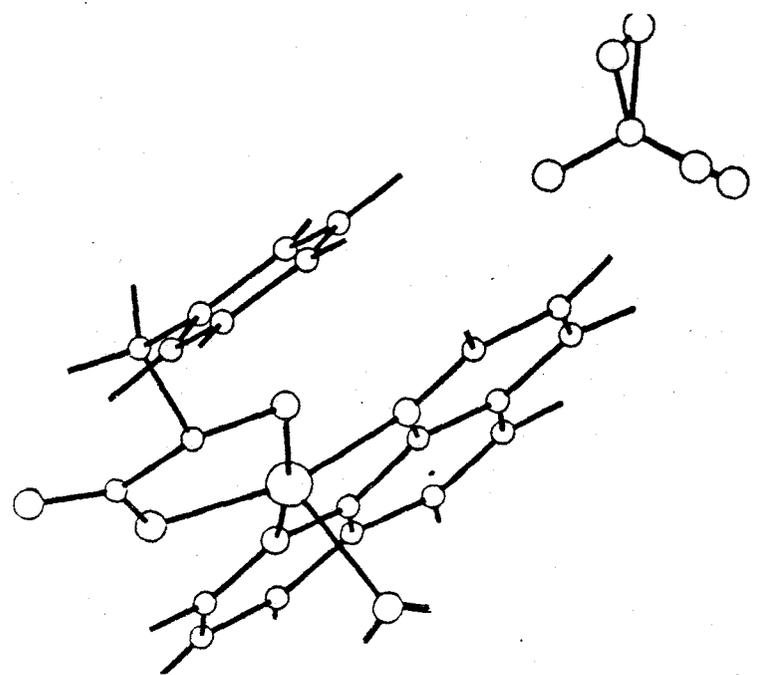
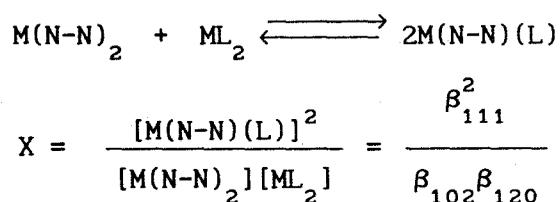


FIGURA V.d

El otro parámetro utilizado para evaluar los cambios en la estabilidad de complejos mixtos, es $\log X$ que se define por la reacción de dismutación.



$$\log X = 2 \log \beta_{111} - \log \beta_{102} - \log \beta_{120}$$

para la cual puede calcularse estadísticamente que $X = 4 \log X = 0.6$ ^(83,84) evidenciando que la formación de los complejos mixtos está más favorecida.

Este parámetro tiene la desventaja de comparar la estabilidad del complejo ternario 1:1:1 con la de los binarios 1:2:0 y 1:0:2, que no participan en la formación del de nuestro interés, sin embargo también pone en evidencia los efectos mencionados anteriormente, ya que aumenta notablemente cuando el primer ligante es una diimina aromática, cuando el segundo ligante es donador por oxígeno, y cuando puede haber interacciones hidrofóbicas. Además, para un mismo par de ligantes, el valor de $\log X$ varía según la serie de Irving Williams ⁽⁸⁵⁾ en $Mn < Co < Ni < Cu > Zn$ ⁽⁶⁴⁾, siendo muy notorio el incremento de este valor en el caso de Cu.

Para el caso de los complejos del tipo MA_2B y MAB_2 no se han presentado en la literatura parámetros que permitan hacer comparaciones, pero es posible definir algunos semejantes a los utilizados para los complejos del tipo MAB.

Para la discusión sobre la estabilidad de los complejos estudiados en este trabajo, se usarán los siguientes parámetros

$$\Delta \log K_1 = \log K_{\text{NifenL}}^{\text{Nifen}} - \log K_{\text{NiL}}^{\text{Ni}}$$

que es el ya mencionado para los complejos MAB, útil para comparar la afinidad de L por Ni^{2+} con la afinidad de L^- por Nifen^{2+}

$$\Delta \log K_2 = \log K_{\text{NifenL}}^{\text{Nifen}} - \log K_{\text{NiL}_2}^{\text{NiL}}$$

que compara la afinidad de L^- por Nifen^{2+} y por NiL^+

$$\Delta \log K_3 = \log K_{\text{Nifen}_2\text{L}}^{\text{Nifen}_2} - \log K_{\text{NifenL}_2}^{\text{NifenL}}$$

que compara la afinidad de L por Nifen_2^{2+} y por NifenL^+

De manera análoga, podemos definir parámetros que nos permitan comparar la afinidad de fen por diferentes especies,

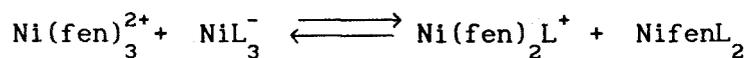
$$\Delta \log K_4 = \log K_{\text{NifenL}}^{\text{NiL}} - \log K_{\text{Nifen}}^{\text{Ni}}$$

$$\Delta \log K_5 = \log K_{\text{NifenL}}^{\text{NiL}} - \log K_{\text{Nifen}_2}^{\text{Nifen}}$$

$$\Delta \log K_6 = \log K_{\text{Nifen}_2\text{L}}^{\text{NifenL}} - \log K_{\text{Nifen}_3}^{\text{Nifen}_2}$$

$$\Delta \log K_7 = \log K_{\text{NifenL}_2}^{\text{NiL}_2} - \log K_{\text{Nifen}_2\text{L}}^{\text{NifenL}}$$

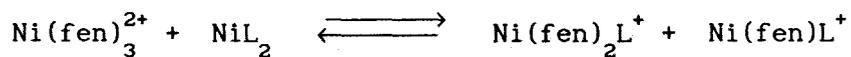
En cuanto a un parámetro semejante a $\log X$, que evalúe las reacciones de dismutación, podría proponerse



$$X = \frac{\beta_{121}\beta_{112}}{\beta_{130}\beta_{103}}$$

con el inconveniente de que el valor de la constante de formación de NiL_3^- sólo se encuentra disponible para $\text{Ni}(\text{gli})_3^-$.

Podría entonces proponerse comparar las reacciones de dismutación del tipo



$$\text{con } X' = \frac{\beta_{121}\beta_{111}}{\beta_{130}\beta_{102}}$$

para las diferentes L^- .

B. RESULTADOS

En este trabajo se han obtenido constantes de formación globales para complejos ternarios del tipo $Ni(fen)_x(L)_y$ que tienen la forma

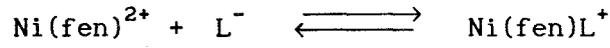
$$\beta_{1xy} = \frac{[Ni(fen)_x(L)_y]}{[Ni][fen]^x[L]^y}$$

la cual, aunque es la forma más general y una de las más empleadas en las publicaciones sobre el tema, en el caso de complejos mixtos o ternarios, no proporciona mucha información al querer hacer un análisis comparativo entre diferentes complejos de una familia, como la estudiada en este trabajo.

Estas constantes de formación globales, sin embargo, pueden utilizarse para obtener las constantes de equilibrios parciales, como las mencionadas en la sección anterior, conociendo las constantes de formación de los complejos intermedios como los no mixtos (binarios) o los mixtos no saturados en la esfera de coordinación.

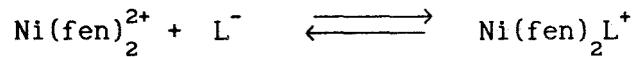
Es posible entonces usar estas constantes de formación globales para caracterizar cualquiera de los siguientes equilibrios:

Entrada de L a diferentes especies metálicas

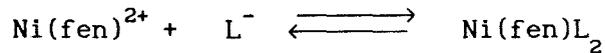


$$\text{con } K_{\text{NifenL}}^{\text{Nifen}} = \frac{[\text{NifenL}]}{[\text{Nifen}][\text{L}]} = \frac{\beta_{111}}{\beta_{110}}$$

$$\text{pues } \frac{[\text{NifenL}]}{[\text{Nifen}][\text{L}]} = \frac{[\text{NifenL}]}{[\text{Nifen}][\text{L}]} \times \frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}]} \times \frac{[\text{fen}]}{[\text{fen}]}$$

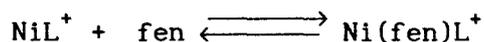


$$\text{con } K_{\text{Nifen}_2\text{L}_2}^{\text{Nifen}_2} = \frac{[\text{Ni(fen)}_2\text{L}]}{[\text{Ni(fen)}_2][\text{L}]} = \frac{\beta_{121}}{\beta_{120}}$$

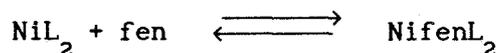


$$\text{con } K_{\text{Nifen}_2\text{L}}^{\text{Nifen}} = \frac{[\text{Ni(fen)L}_2]}{[\text{Ni(fen)L}][\text{L}]} = \frac{\beta_{112}}{\beta_{111}}$$

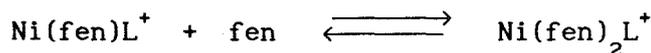
o bien, la entrada de fen a diferentes especies metálicas



$$K_{\text{NifenL}}^{\text{NiL}} = \frac{[\text{Ni(fen)L}]}{[\text{NiL}][\text{fen}]} = \frac{\beta_{111}}{\beta_{101}}$$



$$K_{\text{NifenL}_2}^{\text{NiL}_2} = \frac{[\text{Ni(fen)L}_2]}{[\text{NiL}_2][\text{fen}]} = \frac{\beta_{112}}{\beta_{102}}$$



$$K_{\text{Nifen}_2\text{L}}^{\text{NifenL}} = \frac{[\text{Ni(fen)}_2\text{L}]}{[\text{Ni(fen)L}][\text{fen}]} = \frac{\beta_{121}}{\beta_{111}}$$

Las constantes de formación globales obtenidas por el método descrito en este trabajo, se presentan en la tabla V.1 y en la tabla V.2 se encuentran los valores de las constantes de formación sucesivas para los complejos binarios.

Con estos dos conjuntos de valores es entonces posible obtener los valores de las constantes que caracterizan la entrada de una molécula L a diferentes especies metálicas (tabla V.3) y los de las que caracterizan la entrada de fen (tabla V.4), y obtener los valores para las diferentes $\Delta \log K$ definidas en la sección anterior así como $\log X$ y $\log X'$.

TABLA V.1.

$Ni(fen)_x (gli)_y$	$Ni(fen)_x (acac)_y$
$\log\beta_{111} = 14.20 \pm .04$ $\log\beta_{121} = 22.19 \pm .04$ $\log\beta_{112} = 18.46 \pm .03$	$\log\beta_{111} = 14.36 \pm .01$ $\log\beta_{121} = 22.14 \pm .01$ $\log\beta_{112} = 18.2 \pm .02$
$Ni(fen)_x (tir)_y$	$Ni(fen)_x (salal)_y$
$\log\beta_{111} = 13.98 \pm .01$ $\log\beta_{121} = 21.72 \pm .03$ $\log\beta_{112} = 17.86 \pm .02$	$\log\beta_{111} = 12.59 \pm .01$ $\log\beta_{121} = 19.75 \pm .02$ $\log\beta_{112} = 14.67 \pm .04$

TABLA V.2.

L	$\log K_{NiL}^{Ni}$	$\log K_{NiL_2}^{NiL}$	Δ	$\log K_{NiL_3}^{NiL_2}$
fen	8.8	8.3	- .5	7.
gli	5.78	4.8	- .98	3.42
acac	5.5	4.3	-1.2	----
tir	4.94	4.43	- .5	----
salal	3.73	2.77	-.97	----

TABLA V.3.

Ligante	$\log K_{NifenL}^{Nifen}$	$\log K_{Nifen_2L}^{Nifen_2}$	$\log K_{NifenL_2}^{NifenL}$
glicinato	5.40	5.09	4.26
acetilacetato	5.56	5.04	3.84
tirosinato	5.18	4.62	3.87
salicilaldehidato	3.79	2.65	2.08

TABLA V.4.

Ligante	$\log K_{NifenL}^{NiL}$	$\log K_{Nifen_2L}^{NifenL}$	$\log K_{NifenL_2}^{NiL_2}$
glicinato	8.42	7.99	7.88
acetilacetato	8.86	7.78	8.4
tirosinato	9.04	7.74	8.49
salicilaldehidato	8.86	7.16	8.17

TABLA V.5.

Ligante	$\Delta\log K_1$	$\Delta\log K_2$	$\Delta\log K_3$
gli ⁻	-.38	.6	.83
acac ⁻	+.06	1.26	1.2
tir ⁻	+.24	.75	.75
salal ⁻	+.06	1.02	.57

$$\Delta\log K_1 = \log K_{\text{NifenL}}^{\text{Nifen}} - \log K_{\text{NiL}}^{\text{Ni}}$$

$$\Delta\log K_2 = \log K_{\text{NifenL}}^{\text{Nifen}} - \log K_{\text{NiL}_2}^{\text{NiL}}$$

$$\Delta\log K_3 = \log K_{\text{Nifen}_2\text{L}}^{\text{Nifen}_2} - \log K_{\text{NifenL}_2}^{\text{NifenL}}$$

TABLA V.6.

Ligante	$\Delta\log K_4$	$\Delta\log K_5$	$\Delta\log K_6$	$\Delta\log K_7$
gli ⁻	-.38	+.12	.29	-.11
acac ⁻	+.06	+.56	.78	+.62
tir ⁻	+.24	+.74	.74	+.75
salal ⁻	+.06	+.56	.16	1.01

$$\Delta\log K_4 = \log K_{\text{NifenL}}^{\text{NiL}} - \log K_{\text{Nifen}}^{\text{Ni}}$$

$$\Delta\log K_5 = \log K_{\text{NifenL}}^{\text{NiL}} - \log K_{\text{Nifen}_2}^{\text{Nifen}}$$

$$\Delta\log K_6 = \log K_{\text{Nifen}_2\text{L}}^{\text{NifenL}} - \log K_{\text{Nifen}_3}^{\text{Nifen}_2}$$

$$\Delta\log K_7 = \log K_{\text{NifenL}_2}^{\text{NiL}_2} - \log K_{\text{Nifen}_2\text{L}}^{\text{NifenL}}$$

TABLA V. 7.

L	logX	logX'
gli ⁻	.72	1.71
acac ⁻	1.82	2.6
tir ⁻	1.49	2.23
salal ⁻	1.58	1.74

$$\log X = \log \beta_{111} - \log \beta_{120} - \log \beta_{102}$$

$$\log X' = \log \beta_{121} + \log \beta_{111} - \log \beta_{130} - \log \beta_{102}$$

V.C DISCUSIÓN

Empezaremos por analizar el comportamiento del parámetro $\Delta \log K_1$ diciendo que tiene, para el caso del glicinato, un valor negativo, como era de esperarse por tratarse de un ligante donador de nitrógeno y de oxígeno sin posibilidad de interacción hidrofóbica con la fenantrolina.

Para los otros tres ligantes, se obtiene un valor positivo, indicando una preferencia de cada uno de ellos por la especie $\text{Ni}(\text{fen})^{2+}$ frente a Ni^{2+} . Existe sin embargo una notoria diferencia en la magnitud del valor de $\Delta \log K_1$, entre el tirosinato y los dos ligantes donadores de oxígeno. Para estos últimos el valor de $\Delta \log K_1$ es igual y apenas positivo, y el correspondiente al tirosinato es cuatro veces mayor. Podríamos decir que el efecto de endurecimiento de la especie $\text{Ni}(\text{fen})^{2+}$ es menos importante que el de la interacción hidrofóbica entre el fenilo de la tirosina y la fenantrolina.

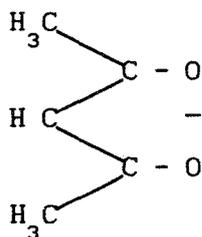
Para el caso del Cu^{2+} , el $\Delta \log K_1$ es del mismo orden para el tirosinato y para el salicilaldehidato y el acetilacetato^(80,31), sugiriendo que para el Cu, estos dos efectos tienen el mismo peso.

L	$\log K_{\text{Cufen}}^{\text{CufenL}} - \log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$
acac ⁻	0.3
salal ⁻	0.22
tir ⁻	0.22

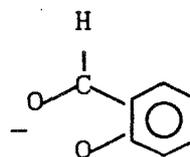
Los valores de $\Delta \log K_2$ son en conjunto, mucho mayores que los de $\Delta \log K_1$, ya que comparan la afinidad de L por $\text{Ni}(\text{fen})^{2+}$ y por NiL^+ , especies que cuentan ambas con el mismo número de sitios disponibles para la entrada de otro ligante, a diferencia de $\Delta \log K_1$ que compara la afinidad por dos especies con un muy diferente número de sitios vacantes. De la tabla V.5 puede verse que la formación del complejo mixto está favorecida en todos los casos sobre la del complejo NiL_2 que según se sabe⁽⁸⁶⁾ tiene a su favor la neutralización de la carga.

Es interesante notar además, que aunque el glicinato presenta, como se esperaba, el menor valor, éste no es mucho menor que el obtenido para el tirosinato. Los ligantes oxigenados son en este caso los que muestran una mayor preferencia por $\text{Ni}(\text{fen})^{2+}$ frente a NiL^+ , y de entre ellos dos, es superior la del acetilacetato a la del salicilaldehidato.

Si analizamos las estructuras de estos dos ligantes (Figura V.e), podemos notar que tienen muchas semejanzas, a saber: son



pKa = 8.8



pKa = 8.2

FIGURA V.e

ligantes donadores por dos átomos de oxígeno con una sola carga, y ambos forman anillos quelatos de seis miembros con el átomo metálico. La deslocalización de esta carga, sin embargo, es mayor en el salicilaldehidato, debido al anillo aromático. Esta mayor deslocalización puede en parte ser la causante del menor valor de pKa para este ligante, lo que lo sitúa como una base de Brónsted más débil que el acac^- en disolución acuosa.

En cuanto a la dureza de estas dos bases, podría esperarse que fuese mayor en la especie con la carga menos deslocalizada, es decir, el acetilacetato. Siendo así, es razonable encontrar una mayor afinidad por $\text{Ni}(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ que como ya se mencionó, es una especie más dura que $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, y seguramente que $\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ya que además de la posible retrodonación, tiene el doble de la carga positiva que este último.

Si lo que contribuye principalmente a la mayor estabilidad de los complejos $\text{M}(\text{N-N})(\text{tir})^+$ frente a $\text{M}(\text{tir})^+$ es la posibilidad de interacción de los sistemas Π de la diimina y el aminoácido, en este caso, no resulta tan importante ya que ambos tirosinatos pueden interactuar en la especie $\text{Ni}(\text{tir})_2$. De hecho, si hablamos de la diferencia entre las constantes sucesivas de los ligantes trabajados, el tirosinato es el que presenta para ella un valor menor, corroborando este efecto (tabla V.2).

$\Delta \log K_3$ compara la afinidad de los diferentes L por dos especies que tienen ya en su esfera de coordinación a dos ligantes bidentados, $Ni(fen)_2^{2+}$ y $Ni(fen)L^+$, para dar lugar en ambos casos a complejos mixtos saturados en la esfera de coordinación.

Aquí se observa que, aunque todos los ligantes L prefieren incorporarse a $Ni(fen)_2^{2+}$ que es de hecho el mejor aceptor por tener el doble de la carga que $Ni(fen)L^+$, los ligantes donadores por oxígenos presentan, uno el mayor valor y el otro, el menor. Lo esperado sería que estas dos especies fueran las que tuvieran los dos mayores valores por tratarse de ligantes similares en dureza.

Sucede que es con el salicilaldehidato, de entre los cuatro ligantes L trabajados, con el que el níquel forma los complejos menos estables (tabla V.2), fenómeno que se observa también en la formación de los complejos mixtos $Ni(fen)(salal)^+$, $Ni(fen)_2(salal)^+$ y $Ni(fen)(salal)_2$ (tabla V.3) que son en efecto, los que presentan las constantes de estabilidad mas bajas. Es mas, de los complejos que se intentó aislar en este trabajo, el único que no se obtuvo fue, justamente, $[Ni(fen)_2(salal)]^+$, como ya se mencionó en el capítulo II.

Los aminoácidos presentan para este parámetro, los valores intermedios, siendo el correspondiente a el glicinato, ligeramente mayor que el del tirosinato. El fenómeno de la interacción hidrofóbica, que tanto diferencia a estos dos ligantes en la formación de las especies $Ni(fen)L^+$, no parece tener en este caso, efectos apreciables.

El siguiente conjunto de parámetros, $\Delta \log K_4$, $\Delta \log K_5$, $\Delta \log K_6$, que se presentan en la tabla V.6, evalúan la diferencia de la afinidad de la fenantrolina por diferentes especies metálicas.



QUIMICA
D. E. P. B.

$\Delta \log K_4$ es exactamente igual a la $\Delta \log K_1$, ya discutida.

$$\begin{aligned} \Delta \log K_1 &= \log K_{\text{NifenL}}^{\text{Nifen}} - \log K_{\text{NiL}}^{\text{Ni}} \\ &= \log \frac{[\text{NifenL}]}{[\text{Nifen}][\text{L}]} - \log \frac{[\text{NiL}]}{[\text{Ni}][\text{L}]} \end{aligned}$$

sacando antilogaritmos

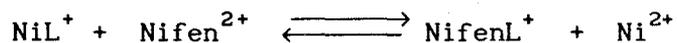
$$\Delta K_1 = \frac{K_{\text{NifenL}}^{\text{Nifen}}}{K_{\text{NiL}}^{\text{Ni}}} = \frac{[\text{NifenL}]}{[\text{Nifen}][\text{L}]} \times \frac{[\text{Ni}][\text{L}]}{[\text{NiL}]}$$

$$\begin{aligned} \text{y } \Delta \log K_4 &= \log K_{\text{NifenL}}^{\text{NiL}} - \log K_{\text{Nifen}}^{\text{Ni}} \\ &= \log \frac{[\text{NifenL}]}{[\text{NiL}][\text{fen}]} - \log \frac{[\text{Nifen}]}{[\text{Ni}][\text{fen}]} \end{aligned}$$

que sacando antilogaritmos da

$$\Delta K_4 = \frac{K_{\text{NifenL}}^{\text{NiL}}}{K_{\text{Nifen}}^{\text{Ni}}} = \frac{[\text{NifenL}]}{[\text{NiL}][\text{fen}]} \times \frac{[\text{Ni}][\text{fen}]}{[\text{Nifen}]}$$

Ambas Δ , pueden también verse como la constante del siguiente equilibrio



$\Delta \log K_5$ compara la preferencia de la fenantrolina por la especie $\text{Ni}(\text{fen})^{2+}$ y la especie NiL^+ para los diferentes L, y en todos los casos se observa un valor positivo, lo que indica la preferencia a formar el complejo mixto $\text{Ni}(\text{fen})\text{L}^+$ frente a formar $\text{Ni}(\text{fen})_2^{2+}$.

De las diferentes especies NiL^+ , la más atractiva para la fenantrolina es $\text{Ni}(\text{tir})^+$, seguido por $\text{Ni}(\text{acac})^+$ y $\text{Ni}(\text{salal})^-$ con el mismo valor de $\Delta \log K_5$ y al último $\text{Ni}(\text{gli})^+$.

De lo expuesto anteriormente, podemos decir que $\text{Ni}(\text{tir})^+$ es la favorita por tener la posibilidad de participar en interacciones hidrofóbica entre las nubes Π . En los otros tres ligantes, en los que este efecto es imposible, debemos recurrir a explicar esto analizando la diferente capacidad donadora Π de las tres especies complejas, ya que la capacidad aceptora Π es la característica más importante de la fenantrolina. Es razonable suponer que entre mejor donador σ sea el ligante L hacia el metal, mejor donador Π será la especie NiL^+ hacia la fenantrolina. Hemos dicho anteriormente que se considera a los donadores de oxígeno como bases más duras que a un donador de oxígeno y nitrógeno como es el glicinato, y como la dureza está directamente relacionada con la capacidad donadora $\sigma^{(87)}$, esto puede explicar la preferencia de fen hacia los NiL^+ con L donador por oxígenos.

Sin embargo, anteriormente se propuso explicar la mayor preferencia del ligante L por $\text{Ni}(\text{fen})^{2+}$ que por NiL^+ cuando L es acetilacetato ($\Delta \log K_2$) atribuyéndole una dureza mayor a este ligante que al salicilaldehidato. Con el análisis del parámetro $\Delta \log K_5$, estos dos ligantes no son distinguibles.

El parámetro $\Delta \log K_6$ compara la afinidad de la fenantrolina hacia las especies $Ni(fen)L^+$ con su afinidad por $Ni(fen)_2^{2+}$. De nuevo se observa, al igual que sucedió con el $\Delta \log K_5$, que en todos los casos la formación del complejo mixto está favorecida a pesar de que la especie precursora de dicho complejo mixto (NiL^+ para el caso de $\Delta \log K_5$ o $Ni(fen)L^+$ para $\Delta \log K_6$), tiene menor carga que $Ni(fen)^{2+}$ y $Ni(fen)_2^{2+}$. Como la fenantrolina es un ligante sin carga negativa neta, con una baja basicidad de Brönsted, que forma complejos muy estables debido principalmente a su capacidad aceptora Π , esto es fácil de comprender.

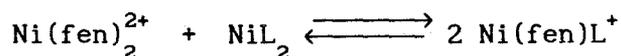
Sin embargo, el orden de preferencia por las especies $Ni(fen)L^+$ ($\Delta \log K_6$), no es el mismo que el que se presentó por las especies NiL^+ , ($\Delta \log K_5$). Es notorio, en primer lugar, que el menor valor se obtiene para los compuestos con salicilaldehidato, que como ya se mencionó al discutir los valores del parámetro $\Delta \log K_3$, es, de los ligantes trabajados, el que forma los complejos menos estables tanto con el níquel solo como ya acomplejado con fenantrolina. Por otro lado, los compuestos con acetilacetato y los que involucran tirosinato, presentan los valores mas altos para este parámetro, siendo muy poca la diferencia entre ellos

Por último, se analizará el parámetro $\Delta \log K_7$, que compara la afinidad de la fenantrolina por NiL_2 con la afinidad que presenta por $Ni(fen)L^+$. Es interesante notar que este parámetro puede utilizarse para ilustrar la facilidad relativa de aislar a la especie $Ni(fen)_2L^+$ o a la especie $Ni(fen)L_2$.

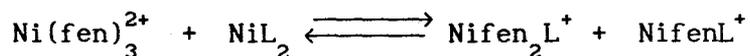
El salicilaldehidato es el que da el valor mas grande y es en este caso en el que el complejo $Ni(fen)L_2$ es relativamente fácil de obtener mientras que $Ni(fen)_2L^+$ no se logró aislar nunca. El glicinato, que es para el ligante L para el cual se obtiene el valor más pequeño es para el cual $Ni(fen)_2L^+$ es muy fácil de obtener y para aislar $Ni(fen)L_2$ fue necesario cambiar las condiciones de reacción, pues nunca se pudo obtener a partir de una mezcla equimolar de los reactivos como en todos los demás casos.

En cuanto a LogX y LogX' , se tiene que para ambos parámetros, el mayor valor corresponde a el acetilacetato y el menor al glicinato.

Si X determina el equilibrio



y X' el equilibrio



Podemos decir que ambas reacciones de dismutación están más favorecidas cuando L es el ligante donador de oxígenos más duro (o más básico) y menos, para el ligante donador de oxígeno y nitrógeno sin posibilidades de interacción Π .

Para la reacción caracterizada por X el siguiente valor se observa para el salicilaldehidato y para la reacción caracterizada por X' este ligante ocupa el tercer sitio. Es posible que la baja probabilidad de formación de $[\text{Ni(fen)}_2(\text{salal})]^+$ sea la causa.

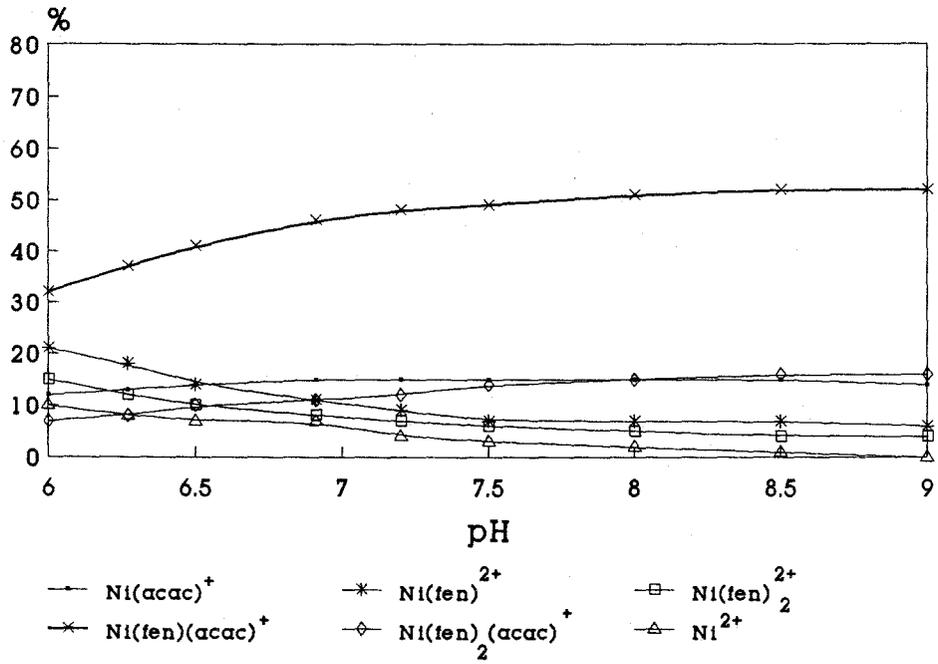
D. GRAFICAS DE ABUNDANCIA RELATIVA

A continuación se presentan las gráficas que muestran la formación de los complejos en función del pH, como ocurre durante las titulaciones llevadas a cabo para la determinación de las constantes de estabilidad. El intervalo de pH que se presenta, es el de 6 a 9 en el que se lleva a cabo la formación de todos los complejos estudiados.

Al comparar las gráficas de abundancia relativa de las mezclas de proporción 1:1:1 para los diferentes Ni:fen:L en función del pH (figura V.f), se observa, en primer lugar que para los cuatro casos, la especie predominante al final del experimento es justamente el complejo mixto $Ni(fen)L^+$. Es interesante notar además que el porcentaje de abundancia de dicha especie varía según la secuencia

$Ni(fen)(tir)^+ > Ni(fen)(acac)^+ = Ni(fen)(salal)^+ > Ni(fen)(gli)^+$
que es justamente el orden de valores obtenidos para $\Delta \log K_1$ presentados en la tabla V.5.

Ni : fen : acac



Ni : fen : gli

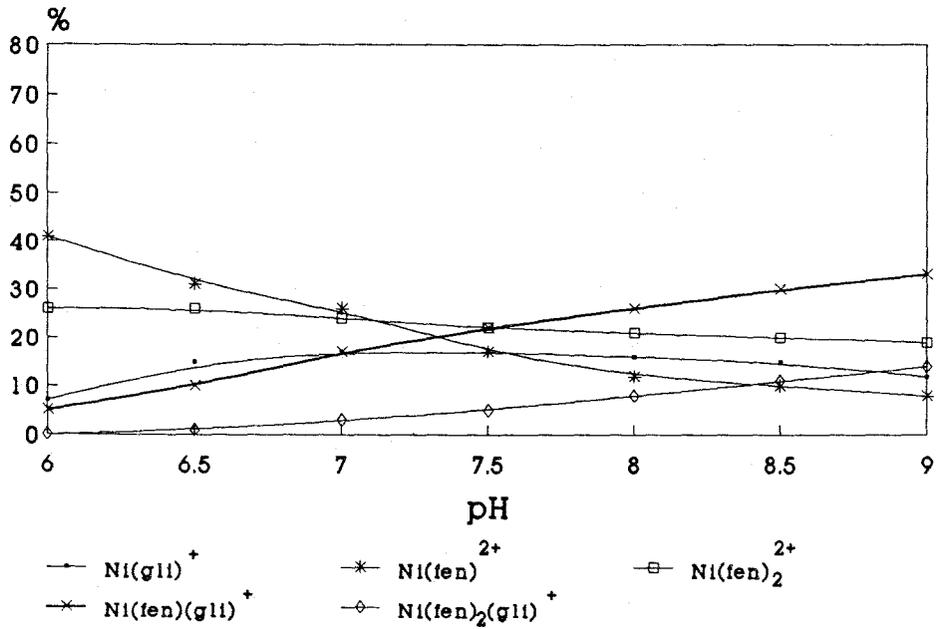
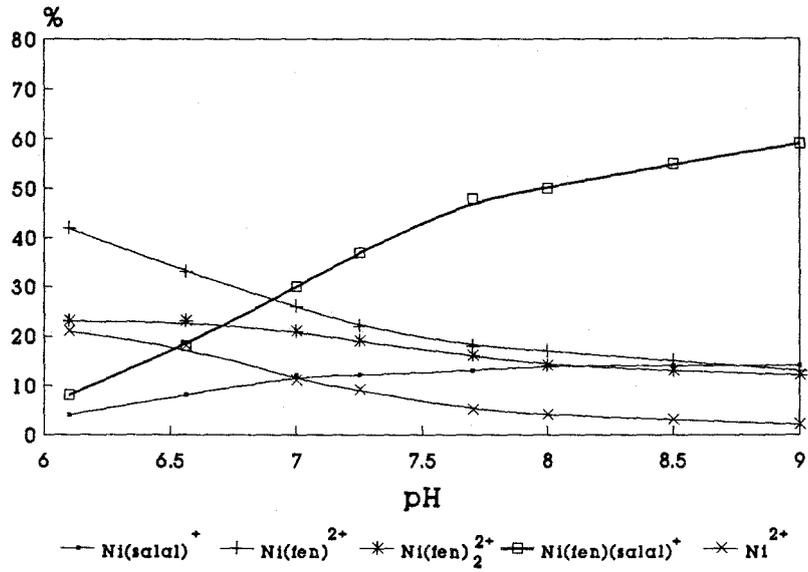


Figura V.f

Ni : fen : salal



Ni : fen : tir

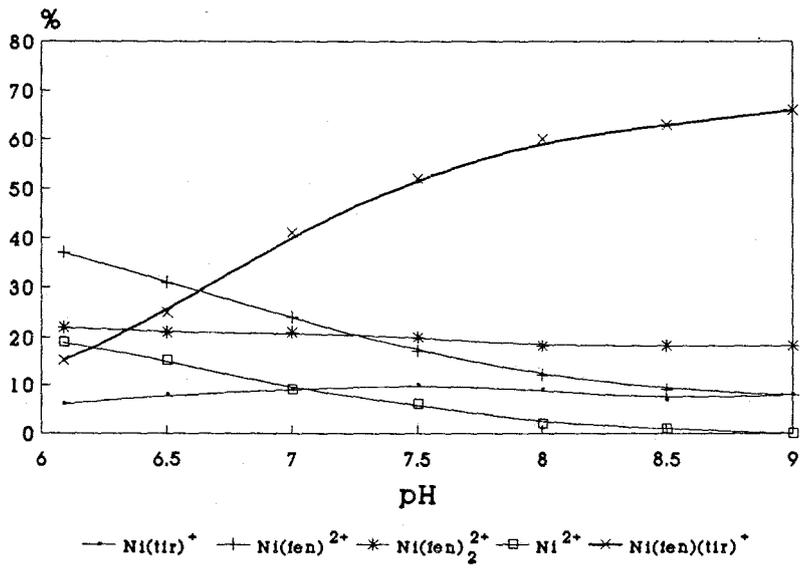
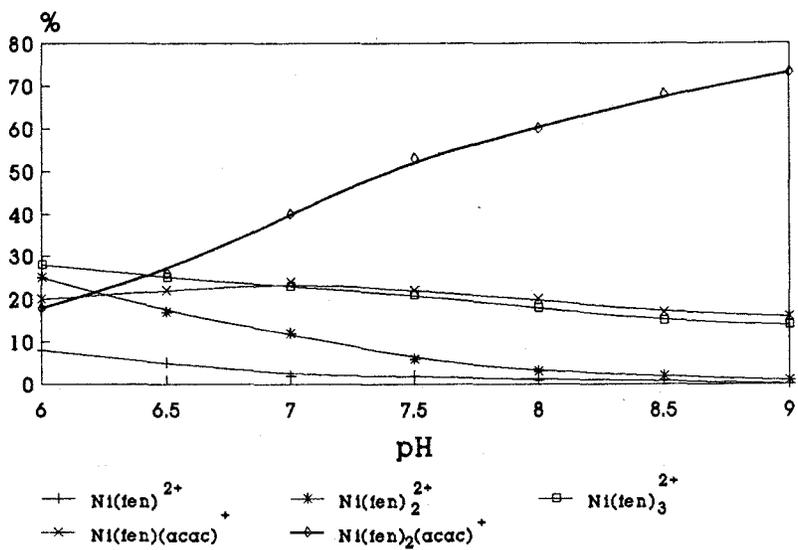


Figura V.f (cont.)

En cuanto a las gráficas correspondientes a las mezclas de proporción 1:2:1 (figura V.g), lo primero que resulta notorio, es que la especie $\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{salal})^+$ no llega nunca a representar más del 15% del níquel presente en la disolución, mientras que en los otros tres casos, la especie $\text{Ni}(\text{fen})_2\text{L}^+$ es la predominante, como era de esperarse. Las especies más abundantes en el caso del salicilaldehidato son el complejo mixto 1:1:1 y $\text{Ni}(\text{fen})_3^{2+}$, que, como ya se mencionó anteriormente, era el que se obtenía al intentar aislar el $\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{salal})^+$.

En los otros tres casos puede observarse que mientras para el caso del acetilacetato y el de el glicinato la especie 1:2:1 predomina de manera muy fuerte sobre todas las demás, en el caso del tirosinato, la especie $\text{Ni}(\text{fen})(\text{tir})^+$ se encuentra en cantidad casi igual a $\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{tir})^+$, lo que sugiere, de manera consistente con el $\Delta\log K_1$, que la especie $\text{Ni}(\text{fen})(\text{tir})^+$ tiene una estabilidad especial debido a las interacciones hidrofóbicas entre los dos ligantes.

Ni : 2 fen : acac



Ni : 2 fen : gli

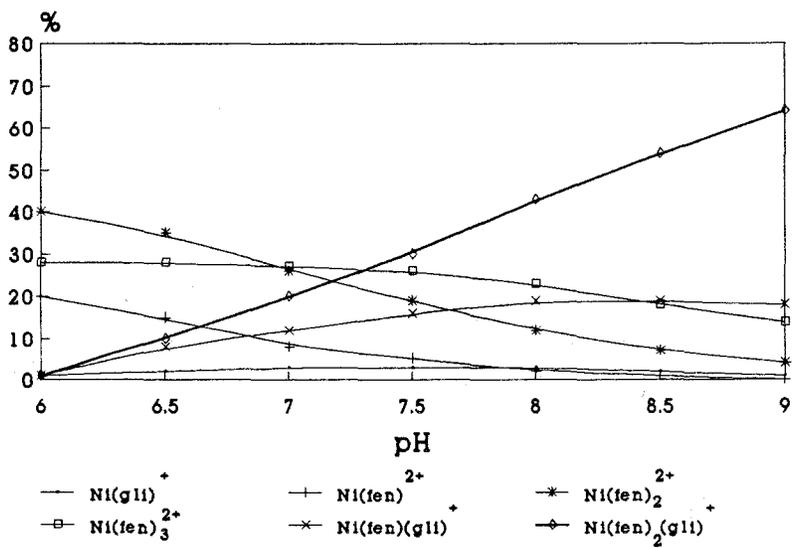
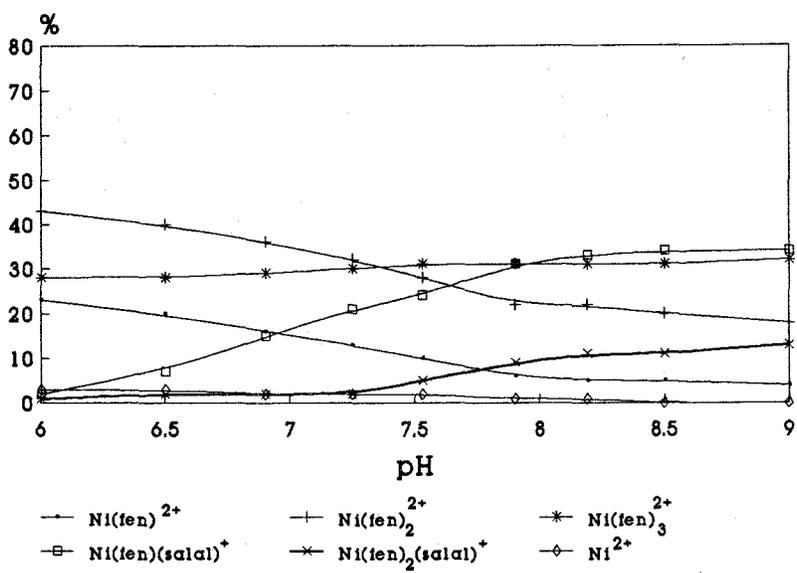


Figura V.g

Ni : 2 fen : salal



Ni : 2 fen : tir

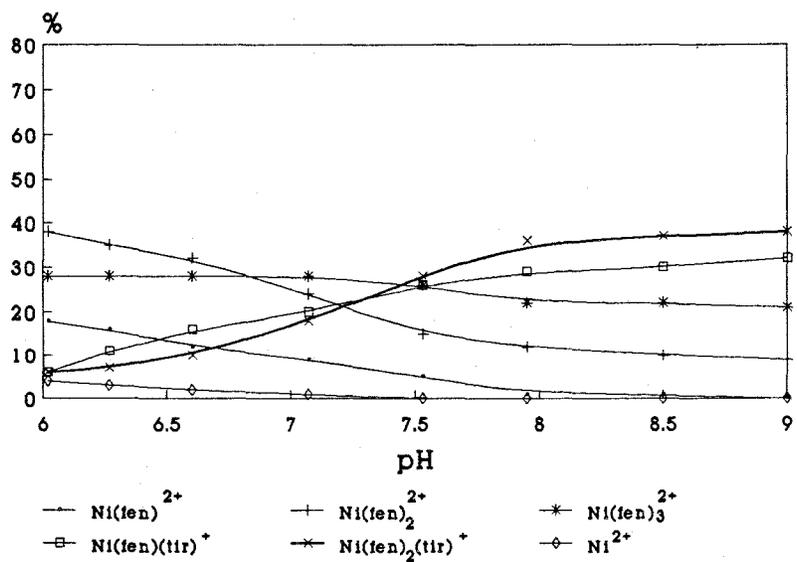
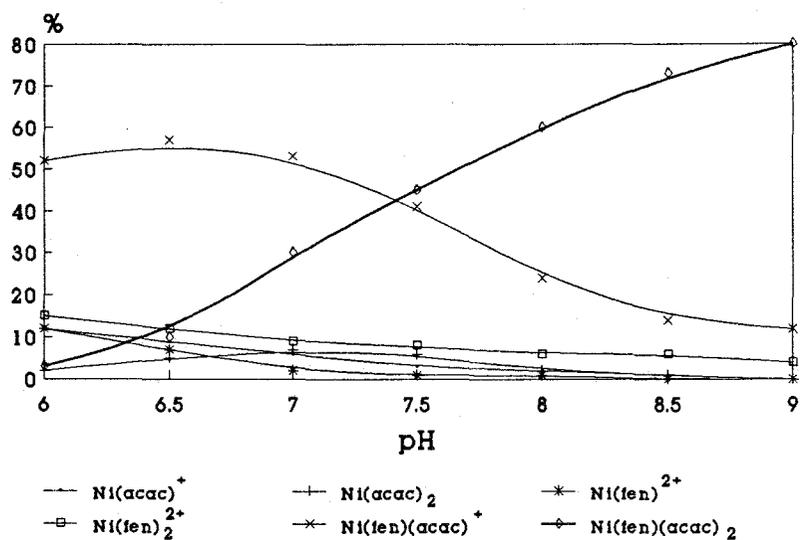


Figura V.g (cont.)

Y por último, al analizar las gráficas correspondientes a la proporción 1:1:2 (figura V.h), se observa primero que, como en el caso anterior, la especie predominante al final del experimento es la de la estequiometría correspondiente excepto en el caso del salicilaldehidato, para el cual la abundancia de la especie $\text{Ni}(\text{fen})(\text{salal})_2$ no pasa del 12% a $\text{pH} = 8$, que es cuando empieza a precipitar. Es justamente esta baja solubilidad lo que permite que esta especie se aisle a pesar de su baja constante de formación.

En los otros tres casos se observa, de manera similar a lo encontrado para los experimentos de proporción 1:2:1, que para el caso de los complejos con tirosinato, la especie 1:1:1 presenta una competencia muy considerable con la 1:1:2, cosa que no sucede con los otros dos ligantes.

Ni : fen : 2 acac



Ni : fen : 2 gli

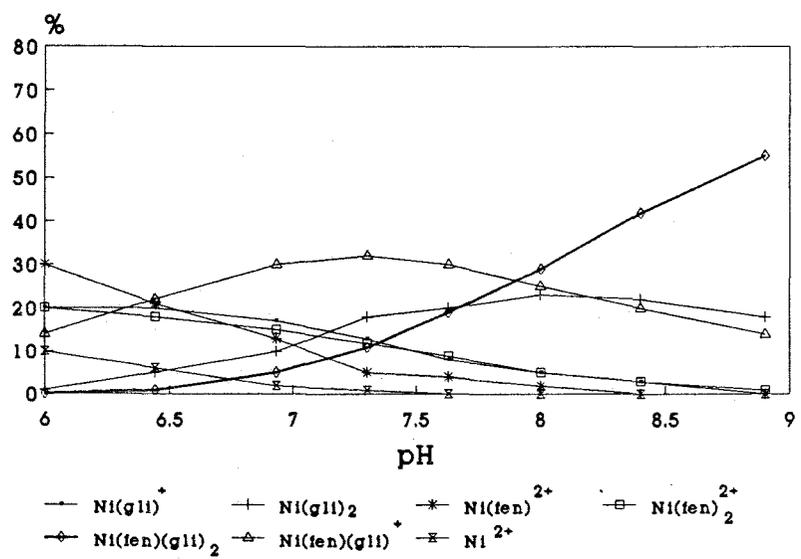
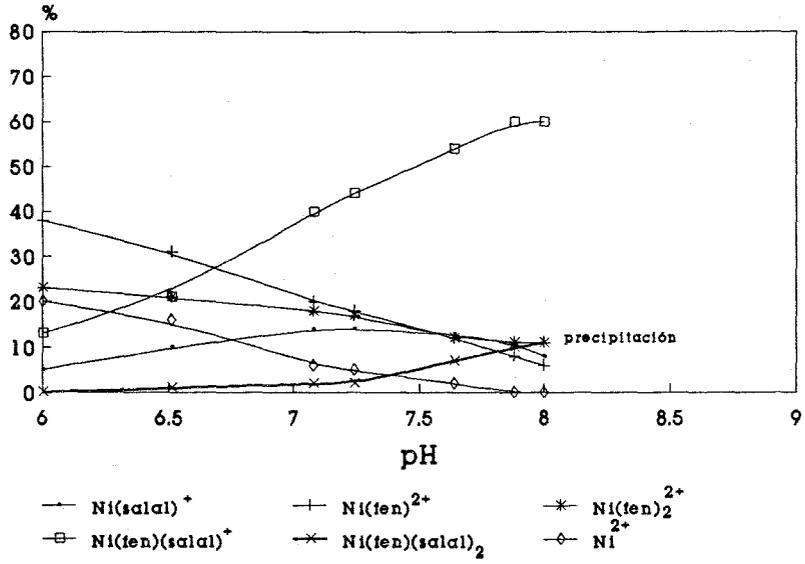


Figura V.h

Ni : fen : 2 salal



Ni : fen : 2 tir

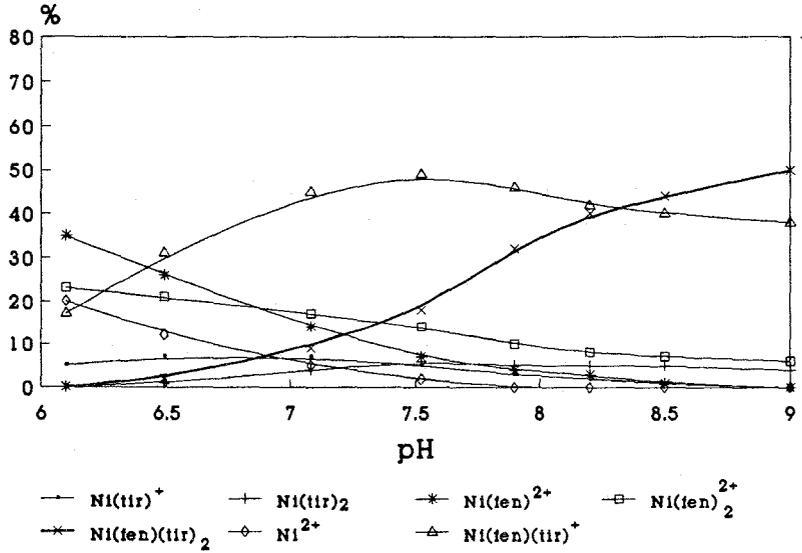


Figura V.h (cont.)

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

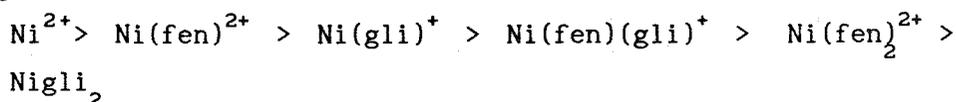
Durante el desarrollo de este trabajo, se ha cumplido con el objetivo inicial de conocer, manejar e implementar la técnica de la determinación de constantes de equilibrio por el método pH-métrico, usando el programa MINIQAD para la realización de los cálculos. Al alcanzarse este objetivo, quedan abiertas las puertas para el estudio cuantitativo de la formación de complejos de casi cualquier tipo (binarios, ternarios, cuaternarios, protonados, hidrolizados, polinucleares, etc.), siempre y cuando sean solubles en agua y su formación dependa del pH. De hecho, es posible ampliar enormemente el campo de aplicación del método utilizando mezclas de disolventes no acuosos con agua^(53,78) en las cuales las determinaciones pH-métricas son posibles y en las que un número mucho mayor de complejos resultan solubles.

Las variaciones entre las constantes de equilibrio para la formación de los doce complejos estudiados pueden ser explicadas con base en observaciones reportadas para sistemas análogos. En particular se corroboran los siguientes tres fenómenos:

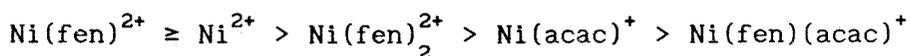
1. La entrada de un ligante L a $M(N-N)(H_2O)_4^{n+}$ donde N-N, es un buen aceptor π está más favorecida que la entrada a $M(H_2O)_6^{n+}$, si L es un ligante donador por oxígenos.
2. Este efecto es menos notorio cuando $M = Ni^{2+}$ que cuando $M = Cu^{2+}$.
3. Si el ligante L tiene posibilidad de establecer alguna interacción hidrofóbica con el sistema aromático del ligante N-N, se observa también la preferencia de L por $M(N-N)(H_2O)_4^{2+}$ que por $M(H_2O)_6^{n+}$.

Para los ligantes L estudiados en este trabajo, se observan las siguientes preferencias:

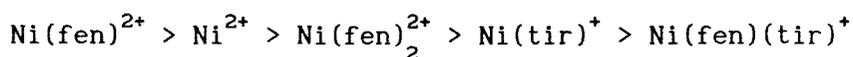
L = glicinato



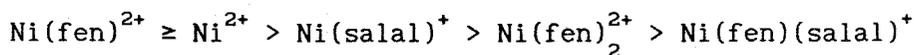
L = acetilacetionato



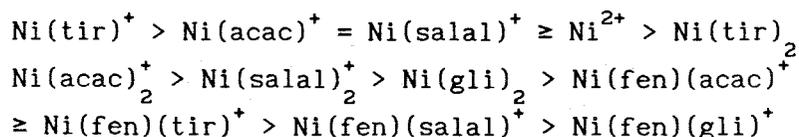
L = tirosinato



L = salicilaldehidato



Para la fenantrolina, el orden de preferencia es el siguiente:



(donde el símbolo \geq significa muy ligeramente mayor)

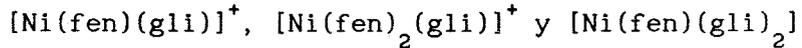
Se logró determinar constantes de equilibrio para complejos con número de coordinación seis, del tipo MA_2B o MAB_2 para los cuales, dado la complejidad que presentan por el gran número de especies que se encuentran en competencia, casi no existen antecedentes en la literatura, encontrando que, las diferencias entre sus estabilidades relativas pueden explicarse, con algunas variantes, con los modelos existentes hasta ahora para los complejos del tipo MAB.

Por otro lado, resulta importante mencionar que las gráficas de abundancia relativa de las especies obtenidas a partir de los experimentos y los cálculos para la determinación de las constantes de estabilidad pueden ser una herramienta de predicción para intentar la síntesis de algunos complejos que no han sido aislados hasta el momento, como es el caso de los complejos ternarios 1:1:1 . De dichas gráficas es posible elegir las proporciones de los reactivos y el valor de pH óptimo para intentar aislar a estas especies.

Dentro del campo de la bioinorgánica los estudios que evalúen la formación de complejos saturados en la esfera de coordinación son muy necesarios, dado que en muchas de las interacciones de los iones metálicos con los sistemas vivos, como puede ser la formación de un complejo enzima-sustrato, el metal se encuentra con número de coordinación 6.

APENDICE AL CAPITULO IV.

Procedimiento para la determinación de las constantes de
Estabilidad de los complejos



I.- Titulaciones.

Se titularon en total dieciocho disoluciones, seis con proporción [Ni]:[fen]:[gli] de 1:1:1, seis con proporción 1:2:1, y seis con proporción 1:1:2. En la tabla A.1 se presenta la composición exacta de cada disolución, y en la siguiente figura, se presentan, como ilustración, las gráficas de las curvas de titulación correspondientes a un experimento de cada una de las proporciones, en particular en las que la concentración analítica de níquel era $4.08 \times 10^{-3}\text{M}$.

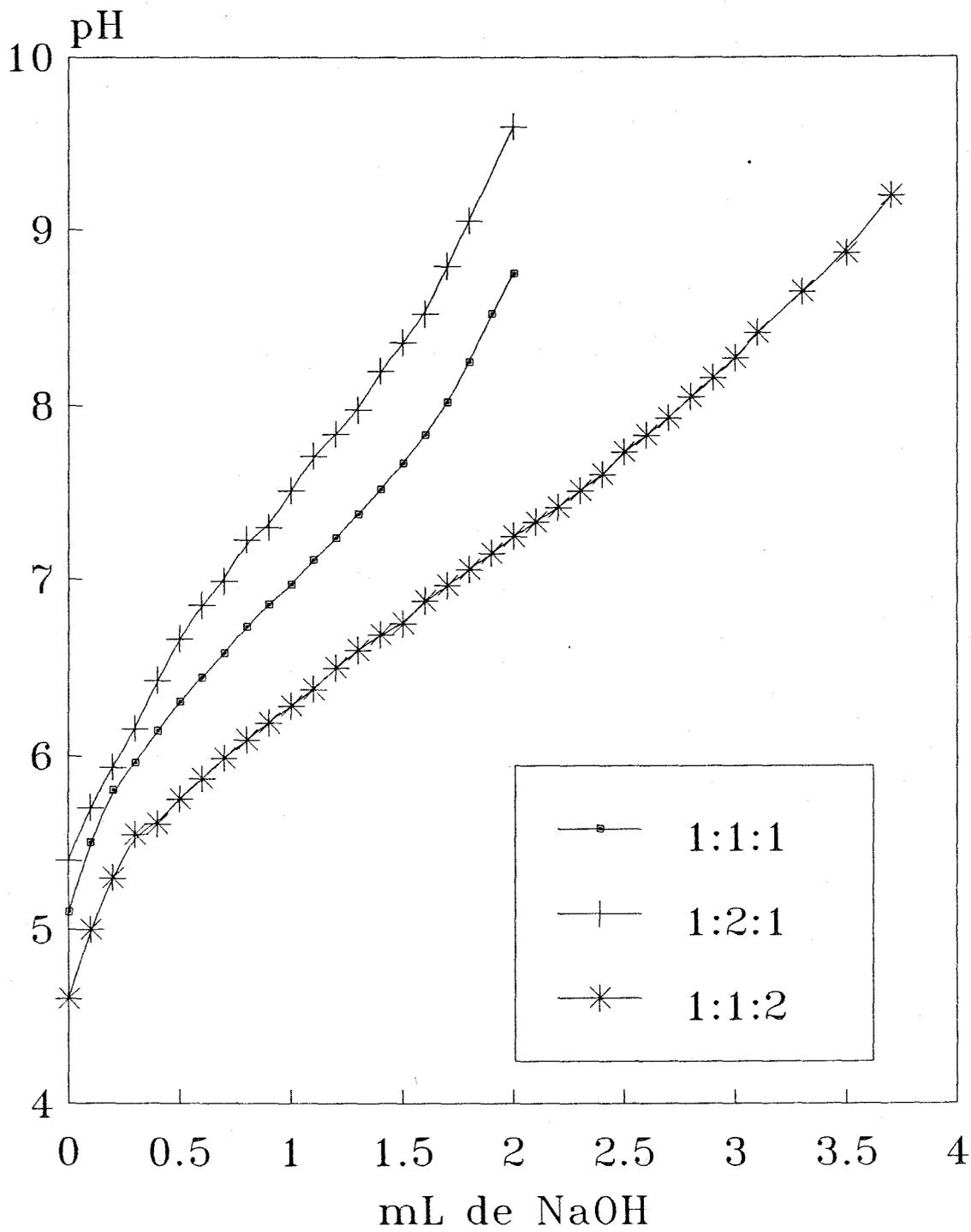


TABLA A.1

No.de exp.	mm Ni	mm fen	mm gli	V _T (ml)	[OH] _{titulante}
1	0.1022	0.10	0.10	49.	0.098
2	0.1022	0.10	0.10	49.	0.098
3	0.2044	0.20	0.20	53.	0.098
4	0.2044	0.20	0.20	53.	0.098
5	0.3066	0.30	0.30	61.	0.098
6	0.3066	0.30	0.30	61.	0.098
7	0.1022	0.20	0.10	51.	0.10
8	0.1022	0.20	0.10	51.	0.10
9	0.2044	0.40	0.20	50.	0.10
10	0.2044	0.40	0.20	50.	0.10
11	0.3066	0.60	0.30	50.	0.10
12	0.3066	0.60	0.30	50.	0.10
13	0.1022	0.10	0.20	50.	0.10
14	0.1022	0.10	0.20	50.	0.10
15	0.2044	0.20	0.40	50.	0.10
16	0.2044	0.20	0.40	50.	0.10
17	0.3066	0.30	0.60	50.	0.10
18	0.3066	0.30	0.60	50.	0.10

II.- Cálculos.

Cada una de las tres constantes de estabilidad se obtuvo del juego de disoluciones en las que la proporción de los reactivos corresponde a la estequiometría del complejo de interés.

$$\beta_{111}$$

Como primer paso se introdujeron los datos correspondientes a cada una de las curvas de titulación por separado, probando, para cada una de ellas, los ocho modelos químicos ya mencionados, tomando nota de los valores obtenidos para los parámetros estadísticos que proporciona MINIQAD. Con base en estos resultados (Tabla A.2), se eligió el mejor modelo. A continuación se procedió a analizar las gráficas de residuos obtenidas para cada uno de los seis experimentos, detectando, por medio de ellas, puntos de la titulación para los cuales los valores de los residuos eran los mayores; éstos puntos se eliminaron.

Por último, se corrió MINIQAD con los datos de las seis curvas de titulación, a las cuales se les habían eliminado puntos considerados como defectuosos, con el modelo que se eligió como el mejor. De esta última corrida fue de la que se obtuvo el valor de la constante de estabilidad reportada en este trabajo, junto con su desviación estándar.

Es importante mencionar aquí, que, en este caso, el modelo químico que dió un mejor ajuste estadístico, incluyó a la especie $[\text{Ni}(\text{fen})_2(\text{gli})]^+$, cuya constante de estabilidad era, hasta ese momento, desconocida, por lo que fue necesario pedir a MINIQAD que obtuviera también un valor para ella. Sin embargo, debido a que como se puede apreciar en las gráficas de abundancia relativa proporcionadas por el mismo

MINIQUAD, esta especie se encuentra en la disolución en cantidades relativamente bajas, el valor obtenido para esta constante, presenta un valor de desviación estándar considerablemente mayor que el obtenido para la especie 1:1:1, que es la que predomina en estas disoluciones. El valor de la constante de estabilidad del complejo 1:2:1 se obtuvo del siguiente grupo de experimentos.

TABLA A.2 (Experimento # 1)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.57505 (.03416)	--	10.67	0.99	4.09	0.01348
2	14.56951 (0.03713)	--	8.27	0.98	4.16	0.01392
3	14.48248 (0.02754)	--	6.40	1.38	5.05	0.00881
4	14.43602 (0.02513)	--	13.87	1.69	6.3	0.00721
5	13.40811 (2.0876)	22.90032 (0.2428)	25.87	2.11	9.65	0.00749
6	rechazo	22.98748 (0.2873)	24.77	2.09	9.54	0.00754
7	14.2402 (0.03618)	22.1869 (0.0578)	5.6	0.79	5.55	0.00256
8	14.20266 (0.04046)	22.24061 (0.0620)	5.6	0.74	5.44	0.00258
9	-----	no	convergencia	-----	-----	-----

TABLA A.2 (Experimento # 2)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.3346 (.03901)	--	2.86	.49	3.00	.01388
2	14.33089 (.0452)	--	5.14	.49	3.06	.014707
3	14.11211 (.02734)	--	6.87	.68	3.76	.00589
4	13.9116 (.01567)	--	25.14	-.56	11.57	.002077
5	Rechazo	22.51162 (.01566)	19.43	1.51	7.49	.004154
6	Rechazo	22.55224 (.01905)	17.43	1.17	6.08	.004959
7	13.9649 (.0228)	21.4025 (.0342)	28.29	-.55	10.6	.001962
8	13.8793 (.02959)	20.7770 (.32)	28.86	-.51	10.48	.001923
9	-----	no	convergencia	-----		

TABLA A.2 (Experimento # 3)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.4009 (.0225)	--	15.10	.79	3.36	.012149
2	14.38237 (.02567)	--	22.84	.78	3.45	.0128
3	14.2406 (.0143)	--	9.16	1.31	4.09	.00528
4	14.1239 (.00774)	--	23.61	1.16	6.73	.00214
5	Rechazo	22.64 (.01)	42.29	1.62	8.07	.00415
6	Rechazo	22.687 (.0115)	37.55	1.75	8.56	.004310
7	14.1207 (.007)	21.535 (.024)	7.74	.34	4.31	.001246
8	14.0697 (.0101)	21.2636 (.00669)	8.9	.34	4.25	.0013
9	-----	no	convergencia	-----		

TABLA A.2 (Experimento # 4)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.388 (.02362)	--	16.0	.77	3.34	.012786
2	14.3683 (.0269)	--	21.38	.76	3.43	.013453
3	14.22 (.01579)	--	7.75	1.27	4.61	.005252
4	14.0983 (.00923)	--	33.88	1.67	6.97	.002486
5	Rechazo	22.6316 (.)	49.25	1.82	9.34	.004404
6	Rechazo	22.669 (.012)	64.75	1.82	9.11	.004718
7	14.0812 (.007)	21.5842 (.0189)	16.0	.19	4.01	.001077
8	14.022 (.00966)	21.3815 (.01187)	12.0	.25	3.91	.001148
9	-----	no	convergencia	-----		

TABLA A.2 (Experimento # 5)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.4012 (.0237)	--	13.00	.77	3.54	.010544
2	14.3814 (.02606)	--	11.5	.76	3.65	.011015
3	14.2665 (.01472)	--	10.83	1.28	5.09	.004755
4	14.174 (.00948)	--	15.00	1.77	7.81	.002391
5	Rechazo	22.6916 (.0097)	40.83	1.60	10.41	.003078
6	Rechazo	22.7274 (.01044)	59.83	1.83	11.09	.003236
7	14.1438 (.00717)	21.6551 (.0216)	10.33	.52	4.34	.000889
8	14.0969 (.0098)	21.5166 (.043)	3.67	.53	4.41	.000935
9	-----	no	convergencia	-----		

TABLA A.2 (Experimento # 6)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.4695 (.02445)	--	12.67	.86	3.84	0.01166
2	14.4558 (.0271)	--	15.67	.85	3.92	.012137
3	14.3527 (.0174)	--	13.67	1.25	5.10	.006356
4	14.2821 (.01457)	--	29.33	1.48	6.88	.00436
5	Rechazo	22.788 (.01466)	29.67	1.66	8.19	.004882
6	Rechazo	22.6281 (.01512)	38.17	1.68	8.3	.004995
7	14.2029 (.0187)	21.8345 (.0473)	16.83	.40	6.42	.00229
8	14.1623 (.02208)	22.8523 (.0502)	18.17	.39	6.20	.002313
9	-----	no	convergencia	-----		

β_{121}

En el manejo de los datos correspondientes a las titulaciones de mezclas de proporción 1:2:1, se siguió un procedimiento análogo al utilizado en el caso anterior, probando el grupo de modelos químicos mencionado en el capítulo IV y, utilizando en ellos, como dato, el valor de la constante de estabilidad obtenido aquí para la especie $[\text{Ni}(\text{fen})(\text{gli})]^+$. Los parámetros estadísticos obtenidos para el grupo de modelos probado, se muestran en la Tabla IV.5.

TABLA A.2 (Experimento # 7)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	--	22.6123 (.0169)	27.73	2.5	16.71	.00665
2	--	22.5610 (.0187)	23.47	2.59	14.36	.00641
3	13.5864 (.3312)	22.5611 (.0397)	20.53	2.33	13.9	.00613
3	14.20 (dato)	22.4939	19.98	2.28	11.08	.0073
4	rechazo	22.5610 (.0187)	23.47	2.59	14.36	.00641

TABLA A.2 (Experimento # 8)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	--	22.374 (.0269)	8.35	-.09	3.64	.00963
2	--	22.3102 (.0232)	7.25	0.27	3.74	.00673
3	14.2121 (.08299)	22.1832 (.036)	7.00	1.64	8.43	.00568
3	14.20 (dato)	22.1969	6.00	1.29	6.78	.00576
4	14.0133 (.136)	22.2231 (.0328)	7.05	1.82	9.75	.00509

TABLA A.2 (Experimento # 9)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	--	22.3412 (.0241)	29.10	-.13	3.23	.0123
2	--	22.2838 (.0190)	6.76	0.07	3.71	.00839
3	14.3124 (.0408)	22.1439 (.01896)	8.97	0.2	3.38	.00471
3	14.20 (dato)	22.1755 (.0165)	13.86	0.11	4.01	.00551
4	14.195 (.0512)	22.1746 (.0161)	13.93	0.18	3.56	.00413

TABLA A.2 (Experimento # 10)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	--	22.2675 (.0183)	31.60	-.10	3.50	.01201
2	--	22.2016 (.0183)	12.53	0.12	4.36	.00769
3	14.2289 (.0452)	22.0633 (.0214)	10.13	0.38	3.06	.00524
3	14.20 (dato)	22.078 (.018)	6.0	0.26	3.95	.00543
4	14.076 (.0614)	22.1014 (.0177)	10.00	0.45	3.35	.00436

TABLA A.2 (Experimento # 11)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	--	22.4112 (.0191)	31.83	0.04	4.33	.00891
2	--	22.3512 (.0161)	6.0	0.15	4.97	.00631
3	14.1720 (.0714)	22.2641 (.0230)	11.67	0.47	3.74	.00572
3	14.20 (dat0)	22.2652 (.0109)	9.0	0.43	3.81	.00571
4	13.9512 (.1243)	22.2956 (.0215)	13.12	0.53	4.0	.00507

TABLA A.2 (Experimento # 12)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{121}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	--	22.4066 (.019)	34.8	-.12	3.48	.0088
2	--	22.3497 (.0158)	7.33	.08	3.65	.00614
3	14.1961 (.0607)	22.2427 (.0222)	7.17	.82	4.59	.00508
3	14.20 (dato)	22.2504 (.0172)	7.5	.66	4.25	.00517
4	13.998 (.0981)	22.2766 (.0197)	8.4	.97	5.28	.00645

β_{112}

El procedimiento de obtención de el valor de esta constante de estabilidad fue semejante al que se siguió para la β_{121} . En la Tabla IV.6 se presenta la evaluación estadística de los modelos probados. Debido a que de las curvas 13 y 14 se obtuvieron valores para las constantes considerablemente diferentes que para las 15, 16, 17 y 18, junto con un conjunto de parámetros estadísticos que sugieren deficiencias, éstas dos curvas se eliminaron del proceso de refinamiento, utilizando solamente las últimas cuatro.

TABLA A.2 (Experimento # 13)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{112}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.3001 (.0563)	18.2331 (.0445)	4.00	-.47	2.56	.00841
2	14.2729 (.2728)	18.2671 (.043)	2.67	-.47	2.63	.0089
3	13.9705 (.0543)	18.099 (.0576)	8.0	-.38	2.48	.00402
4	13.5968 (.0459)	17.885 (.0158)	10.33	.07	3.76	.0015
5	rechazo	18.121 (.0220)	14.67	-.45	2.99	.0025
6	13.5712 (.0810)	17.8644 (.0687)	6.67	.06	3.45	.0015
7	13.753 (.05214)	17.6474 (.0569)	4.0	.11	3.46	.00162
8	rechazo	18.1564 (.0210)	11.0	-.44	3.0	.0041

TABLA A.2 (Experimento # 14)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{112}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.4718 (.023)	19.0248 (.0180)	6.12	-.38	2.75	.0045
2	14.4557 (.0269)	19.049 (.018)	1.88	-.43	2.65	.0046
3	14.3772 (.0201)	18.968 (.0143)	9.44	.41	4.94	.00301
4	14.3279 (.0237)	18.9548 (.0153)	27.29	1.33	8.53	.00314
5	14.1171 (.054)	18.8171 (.029)	13.41	1.97	9.58	.00478
6	14.1583 (.0245)	19.006 (.0176)	16.47	1.15	8.39	.00354
7	14.377 (.0198)	18.578 (.0341)	9.41	.41	4.94	.00304
8	14.327 (.0236)	18.951 (.015)	27.29	1.33	8.53	.00452

TABLA A.2 (Experimento # 15)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{112}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.5553 (.0130)	18.7887 (.0124)	11.11	-.20	2.65	.0037
2	14.547 (.0142)	18.814 (.0132)	12.3	-.24	2.68	.0038
3	14.4749 (.0062)	18.7195 (.0066)	19.56	.3	3.9	.00144
4	14.349 (.0051)	18.562 (.0060)	0.74	-.11	2.89	.00123
5	14.3997 (.029)	18.649 (.00646)	20.4	0.27	4.02	.00157
6	14.338 (.0397)	18.669 (.00668)	20.3	.24	4.02	.00161
7	14.353 (.0079)	18.553 (.0149)	3.26	-.14	3.44	.00119
8	14.349 (.0058)	18.562 (.0059)	.74	-.11	2.89	.00123

TABLA A.2 (Experimento # 16)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{112}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.240 (.0056)	18.632 (.0065)	6.00	0.45	3.82	.0012
2	14.615 (.0083)	18.787 (.0078)	7.67	.09	2.4	.0017
3	14.5432 (.0091)	18.6227 (.0087)	8.67	.11	2.32	.00166
4	14.2342 (.0054)	18.5012 (.0043)	4.17	0.18	3.11	.00113
5	14.5632 (.0078)	18.5672 (.0056)	8.45	.45	3.67	.0023
6	14.4892 (.022)	18.7652 (.0078)	13.5	.56	4.02	.0010
7	14.3821 (.0098)	18.5434 (.0065)	10.21	.34	3.67	.0018
8	14.3697 (.0056)	18.5601 (.0084)	3.12	.84	4.1	.003

TABLA A.2 (Experimento # 17)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{112}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.486 (.0241)	18.5341 (.019)	5.26	-.48	2.34	.00667
2	14.4123 (.0270)	18.5413 (.0196)	13.37	-.49	2.35	.00703
3	14.3195 (.0164)	18.485 (.0111)	12.05	-.56	2.62	.00310
4	14.2157 (.0048)	18.4248 (.0029)	1.89	.07	3.03	.00074
5	14.1223 (.0567)	18.2924 (.0356)	12.11	.25	2.07	.009
6	rechazo	18.535 (.0078)	16.63	-.66	3.06	.0029
7	14.2324 (.0046)	18.343 (.0044)	3.37	.27	3.28	.00098
8	14.1943 (.0067)	18.3921 (.0045)	6.13	0	4.14	.00049

TABLA A.2 (Experimento # 18)

modelo	$\log\beta_{111}$	$\log\beta_{112}$	χ^2	sesgo	kurtosis	R
1	14.4561 (.0098)	18.4561 (.0067)	5.34	.23	4.2	.0021
2	14.487 (.0101)	18.612 (.0078)	11.08	-.34	3.1	.0045
3	14.2923 (.0120)	18.4192 (.0098)	11.08	.45	3.56	.0049
4	14.2693 (.0058)	18.4228 (.0038)	1.18	.07	3.03	.00096
5	14.1223 (.0231)	18.2312 (.0091)	15.89	-.67	2.07	.0067
6	rechazo	18.525 (.0078)	16.63	-.66	3.06	.0029
7	14.2324 (.0056)	18.3431 (.0044)	2.35	-.27	4.12	.0012
8	14.239 (.0061)	18.4501 (.0066)	18.34	.45	3.67	.00061

LISTA DE REFERENCIAS

- 1.- A.E. Martell, R.J. Motekaitis, The Determination and Use of Stability Constants. Toray-Masson, S.A.. Barcelona. 1971.
- 2.- F.R. Hartley, C. Burgess, R. Alcock. Solution Equilibria. John Wiley & Sons. New York. 1980.
- 3.- A.Werner en Classics in Coordination Chemistry. Part 1. Dover Publications, Inc. New York. 1968.
- 4.- A.Ringbom, Formación de complejos en química analítica. Ed.Alhambra. Madrid. 1979.
- 5.- G. Schwarzenbach, Complexometric titrations. Second English Edition, Mathuen & Co.LTD. London. 1969
- 6.- P.R. Wells, Linear Free Energy Relationships. Academic Press. New York. 1968.
- 7.- R.G.Pearson, *J.Chem.Ed.* 67, 561 (1987).
- 8.- R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* 27, 734 (1988).
- 8a.- R.G.Pearson, *Coord.Chem.Revs.* 100, 403 (1990).
- 9.- R.S. Drago, G.C.Vogel, T.E.Needham, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6014 (1971).
10. R.D.Hancock, F.Mariscano, *Inorg.Chem.* 17, 560 (1978).
- 11.- R.D.Hancock, F.Mariscano, *Inorg.Chem.* 19, 2709 (1980).
- 12.- P.P.Singh, S.K.Srivastava, A.K.Srivastava. *J.Inorg.Nucl.Chem.* 42, 521 (1980).
13. G.Berthon, P.M.May, D.R.Williams. *J.C.S.Dalton*, 1433 (1978).
- 14.- E.G.Sander, L.D.Wright, D.B.McCormic. *J.Biol.Chem* 240, 3628 (1965).
- 15.- A.S.Mildvan, M.Cohn. *Biochemistry* 6, 1805 (1967).
- 16.- B.Rosenberg, L.VanCamp, T.Krigas. *Nature*, 205, 698 (1965).
- 17.- H.Sigel, "Stability, structure and reactivity of mixed ligand complexes in solution". in *Coordination Chemistry 20* (IUPAC) Edited by D.Banerjea. Pergamon Press.Oxford. (1980).
- 18.- E.Rizzareli, *Gazz.Chim.Ital*, 112, 139 (1982).
- 19.- H.Sigel, K.Becker, D.McCormic, *Biochem Biophys Acta* 148 655 (1967).

- 20.- M.Munakata, K.Yamada. *Bull.Chem.Soc.Jap.* 51, 3500(1978).
- 21a.- A.K.Das, *Transition Met.Chem.* 66 (1989).
- 21b.- A.K.Das, *Transition Met.Chem.* 390 (1989).
- 22.- A.Sabatini, A.Vaca, P.Gans. *Talanta*, 21, 53 (1974).
- 23.- P.Gans, A.Sabatini. *Talanta*, 21, 45 (1974)
- 24.- P.Gans, A.Sabatini, A.Vaca. *Inorg.Chim.Acta.* 18, 237 (1976)
- 25.- L.D.Pettit and I.Steel. *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 1201 (1985).
- 26.- M.L.Antonelli, V.Carunchio, R.Purrello. *J.Inorg.Biochem.* 37, 201 (1989).
- 27.- H.J.M. Bowen Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press. New York. 1979.
- 28.- H.Sigel, P.R.Huber, R.Griesser, B.Prijs. *Inorg.Chem.* 12, 1198 (1973).
- 29.- R.Moreno-Esparza. "Síntesis y caracterización de complejos mixtos de Ni(II)". Tesis de licenciatura UNAM 1978.
- 30.- A.Lodzinska, E.Danilczuk, *Pol.J.Chem.* 54, 2119 (1980).
- 31.- L.Gasque. "Síntesis, caracterización y constantes de estabilidad de complejos mixtos de Cu(II). Tesis de maestría (UNAM). 1984.
- 32.- A.Martínez. "Estudio sintético y cristalográfico de compuestos quelatos mixtos de cobre (II)". Tesis de licenciatura UNAM. 1987.
- 33.- A.Shilt, R.C.Taylor. *J.Inorg.Nucl.Chem.* 9, 211 (1959).
- 34.- K.Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3rd.Ed. John Wiley & Sons. New York, 1978.
- 35.- D.N.Sen, S.Mizushima, C.Curran, J.V.Quagliano *J. Am. Chem. Soc.* 77, 211 (1955).
- 36a. K.Fukushima, T.Onishi, T.Shimanouchi. *Spectrochim. Acta*, 14, 236 (1959).
- 36b.-K.Nakamoto, Y.Morimoto and A.E.Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4528 (1961).
- 37.- R.L.Dutta, A.Bhattacharya, *J.Indian Chem.Soc.* LVII, 428, (1980).
- 38.- C.J.Pouchert (ed). The Aldrich Library of Infrared Spectra. Edition III.

- 39.- L.J.Bellamy, G.S.Spicer, *J.Chem.Soc.* 4653, (1952).
- 40.- J.S.Struckl, J.L.Walter. *Spectrochim.Acta.* 27a, 209 (1971)
- 41.- J.E.Huheey, Inorganic Chemistry , 3rd Ed. Harper International Edition. Cambridge, 1983.
- 42.- C.F.Baes and R.E.Mesmer, The Hydrolysis of Cations. Ed. John Wiley & Sons. New York, 1976
- 43.- D.D.Perrin. *J.Chem.Soc.* 2197 (1962).
- 44.- B.O.A.Hedström *Ark.Kemi*, 5 , 457 (1953).
- 45.- J.Shankar and B.C.DeSouza, *Aust.J.Chem.* 16, 1119 (1963).
- 46.- J.A.Boltzan, E.A.Jáuregui, A.J.Arvi. *An.Asoc.Quim.Argent.* 52, 183 (1964).
- 47.- H.T. Kakihana and M.M.Amaya, *Bull.Chem.Soc.Jap.* 43, 3155 (1970).
- 48.- G.Schorsh. *Bull.Soc.Chim.Fran.* 988 (1965).
- 49.- M.R.Spiegel, *Theory and problems of statistics.* McGraw-Hill New York, 1972.
- 50.- A.Braibanti, F.DallaValle, G.Mori, B.Veroni. *Talanta* 29 725, (1982).
- 51.- R.G. Bates, Determination of pH. Theory and Practice. 2nd Edition, Wiley Interscience. New York. 1973
- 52.- R.P.Bonomo, S.Musumeri, E.Rizzarelli, S.Sammartano. *J.Inorg.Nucl.Chem.* 38, 1851,(1976).
- 53.- M.Munakata, M.Harada, S.Niina. *Inorg.Chem.* 15, 1728 (1976).
- 54.- I.Sovago, T.Kiss, A.Gergely. *J.Chem.Soc.Dalton.* 964 (1978).
- 55.- D.D.Perrin, V.S.Sharma, *J.Chem.Soc.(A)*, 446, (1968).
- 56.- J.I.Watters, R.DeWitt, *J.Am.Chem.Soc.* 82, 1333 (1960).
- 57.- G.Anderegg, *Helv.Chim.Acta.* 46, 2397, (1963).
- 58.- R.M.Izatt et al.*J.Phys.Chem.* 59, 235, (1955).
- 59.- este trabajo
- 60.- G.Anderegg, *Helv.Chim.Acta.* 44, 1673 (1961).
- 61a.-P.Gans, A.Sabatini, A.Vacca. *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 1195 (1985).
- 61b.-P.B.Nunn,P.O'Brien, L.D.Pettit. S.I.Pyburn. *J.Inorg.Biochem.* 37, 175. (1989).
- 61c.-R.Tauler, J.F.Cid, E.Casassas. *J.Inorg.Biochem.* 39, 277. (1990).

- 61d.-H.M.Marafie, N.M.Shauib. *J.Inorg.Biochem.* 38, 27 (1990).
- 62.- R.Griesser, H.Sigel, *Inorg.Chem.* 10, 2229 (1971).
- 63.- H.Sigel, R.Caraco, B.Prijs. *Inorg.Chem.* 13, 462 (1974).
- 64.- H.Sigel. *Ang.Chem.Int.Ed.* 14, 394 (1975).
- 65.- B.E.Fisher, H.Sigel, *Inorg.Chem.* 18, 425 (1979).
- 66.- H.Sigel, B.E.Fisher, B.Prijs. *J.Am.Chem.Soc.* 99, 4489 (1977).
- 67.- P.R.Huber, R.Griesser, H.Sigel. *Inorg.Chem.* 10, 945 (1971).
- 68.- P.R.Huber, H.Sigel, *Zeitschrift for Waterforshung* 27b, 1319 (1972).
- 69.- H.Sigel. *Inorg.Chem.* 19, 1411 (1980).
- 70.- D.Banerjea. T.A.Kaden, H.Sigel. *Inorg.Chem.* 20, 2586 (1981).
- 71.- R.Griesser, H.Sigel. *Inorg.Chem.* 9, 1238 (1970).
- 72.- R.G.Pearson. *J.Chem.Ed.* 45, 581, 563 (1968)
- 73.- A.Banin, J.Navrot. *Science* 189, 550 (1977).
- 74.- H.Okawa, *Coord.Chem.Revs.* 92, 1 (1988).
- 75.- G.Liang, R.Tribolet, H.Sigel. *Inorg.Chem.* 27, 2877 (1988).
- 76.- B.E.Fisher, H.Sigel. *J.Am.Chem.Soc.* 102, 2998 (1980).
- 77.- E.Dubler, U.K.Haring, K.H.Scheller, P.Baltzer, H.Sigel. *Inorg.Chem.* 23, 3785 (1984).
- 78.- R.M.Balakrishnan, K.H.Scheller, U.K.Haring, R.Tribolet, H.Sigel. *Inorg.Chem.* 24, 2067 (1985).
- 79.- H.Sigel, R.M.Balakrishnan, U.K.Haring. *J.Am.Chem.Soc.* 107, 5137, (1985).
- 80.- R.Gadea."Estabilidad de complejos mixtos de Cobre". Tesis de licenciatura UNAM. 1984.
- 81.- V.K.Patel, P.K.Bhattacharya. *J.Inorg.Biochem.* 21, 169 (1984).
- 82.- X.Solans, L.Ruiz-Ramírez, A.Martínez, L.Gasque, J.L.Briansó. *Acta Cryst.* C44, 628 (1988).
- 83.- R.DeWitt, J.I.Watters.*J.Am.Chem.Soc.* 76, 3810 (1954).
- 84.- V.S.Sharma, J.Schubert. *J.Chem.Ed.* 46, 597 (1969).
- 85.- H.M.N.Irving. R.J.P.Williams. *J.Chem.Soc.* 3192 (1953).
- 86.- H.Sigel en "Metal ions in biological systems". Vol II. Ed.por H.Sigel. Marcell Dekker Inc. New York. (1973).
- 87.- R.G.Pearson, *Chem.Brit.* 3, 103 (1967).