

22  
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

ESTUDIO CINETICO DE LA  
INTERACCION DEL QUELATO  
Fe(TPEN) Y Ni(II)

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A :  
ARMANDO MARIN BECERRA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1988



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 está 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.

INDICE :

Abreviaturas -----	1
Lista de Tablas -----	ii
Lista de figuras -----	iv
Introducción -----	1
- Objetivo -----	2
Antecedentes: -----	4
- El Ligante empleado -----	5
- Cinética de las reacciones de sustitución -----	14
- Aplicaciones -----	19
Materiales y Métodos -----	21
- Síntesis del Ligante -----	22
- Estudio Cinético -----	23
instrumental -----	23
las disoluciones -----	23
las reacciones efectuadas -----	27
Resultados -----	30
Análisis de Resultados -----	57
Conclusiones -----	87
Apéndice 1 -----	91
Bibliografía -----	98

ABREVIATURAS:

Abs. = Absorbancia.

CyDTA = ácido ciclohexendiamintetraacético

EDTA = ácido etilendiamintetraacético.

$K_{eq}$  = constante de equilibrio.

$K_{est}$  = constante de estabilidad.

$k_{obs}$  = constante de velocidad observada (de pseudo primer orden).

$k_{2o}$  = constante de velocidad de segundo orden.

PENTEN = N,N,N',N' tetraquis(2-aminoetil)etanodiamina.

$pK_a$  =  $-\log_{10}$  (constante de disociación de la especie HL).

TPEN = N,N,N',N' tetraquis(2-piridilmetil)etanodiamina.

Py = piridina.

t = tiempo.

$V_{obs}$  = velocidad observada.

LISTA DE TABLAS:

Tabla I: Constantes de protonación de TPEN y PENTEN -----	6
Tabla II: Logaritmo de las constantes de estabilidad de los compuestos de TPEN y PENTEN para di- versos iones metálicos -----	7
Tabla III: Valores de pH en las disoluciones preparadas -----	26
Tabla IV: Alicuotas empleadas de las disoluciones de trabajo para cada pH -----	28
Tabla V: Constantes de velocidad observadas para pH = 2.21 -----	35
Tabla VI: Constantes de velocidad observadas para pH = 2.31 -----	36
Tabla VII: Constantes de velocidad observadas para pH = 2.45 -----	36
Tabla VIII: Constantes de velocidad observadas para pH = 2.53 -----	37
Tabla IX: Constantes de velocidad observadas para pH = 2.86 -----	37
Tabla X: Constantes de velocidad observadas para pH = 2.81 -----	38
Tabla XI: Constantes de velocidad observadas para pH = 3.00 -----	38
Tabla XII: Constantes de 2° orden obtenidas por ajuste de recta a las gráficas de k <sub>obs</sub> vs [Ni <sup>2+</sup> ]. -----	48
Tabla XIII: Constantes de 2° orden obtenidas por diferentes métodos -----	52

Tabla XIV: Comparación de las constantes de velocidad obtenidas en presencia de diferentes elec- trolitos soporte -----	56
Tabla XV : Números asociados a las especies involucradas en el mecanismo de reacción propuesto -----	63
Tabla XVI: Valores de los parámetros de ecuación (39) para diferentes valores de pH -----	73
Tabla XVII: Constantes de 2 <sup>o</sup> orden obtenidas por diferentes métodos -----	83
Tabla XVIII: Comparación de los valores obtenidos para el límite de $k_{obs}$ y el parámetro $\alpha$ de la ecuación (40) -----	85

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1: TPEN	-----	5
Figura 2: PENTEN	-----	6
Figura 3: $[\text{Cu}_2(\text{CO})_2(\text{TPEN})(\text{BF}_4)_2]$	-----	9
Figura 4: Constantes de velocidad de intercambio de EDTA para algunos de los metales de transición	-----	12
Figura 5: Grafica de Abs. vs t. para $[\text{Ni}^{2+}] = 1.22 \text{ mM}$ y $\text{pH} = 2.31$	-----	32
Figura 6: Grafica del $\ln(\text{Abs.})$ vs t. para la reacción que involucra $[\text{Ni}^{2+}] = 1.22 \text{ mM}$ y $\text{pH} = 2.31$	-----	33
Figura 7: Grafica del ajuste Guggenheim para la reacción que involucra $[\text{Ni}^{2+}] = 1.22 \text{ mM}$ y $\text{pH} = 2.31$	-----	34
Figura 8: Gráfica de $k_{\text{obs}}$ vs $[\text{Ni}^{2+}]$ para $\text{pH} = 2.21$	-----	39
Figura 9: Gráfica de $k_{\text{obs}}$ vs $[\text{Ni}^{2+}]$ para $\text{pH} = 2.31$	-----	40
Figura 10: Gráfica de $k_{\text{obs}}$ vs $[\text{Ni}^{2+}]$ para $\text{pH} = 2.45$	-----	41
Figura 11: Gráfica de $k_{\text{obs}}$ vs $[\text{Ni}^{2+}]$ para $\text{pH} = 2.53$	-----	42
Figura 12: Gráfica de $k_{\text{obs}}$ vs $[\text{Ni}^{2+}]$ para $\text{pH} = 2.66$	-----	43
Figura 13: Gráfica de $k_{\text{obs}}$ vs $[\text{Ni}^{2+}]$ para $\text{pH} = 2.81$	-----	44
Figura 14: Gráfica de $k_{\text{obs}}$ vs $[\text{Ni}^{2+}]$ para $\text{pH} = 3.00$	-----	45
Figura 15: Gráfica de $k_{\text{obs}}$ vs $[\text{Ni}^{2+}]$ para diversos valores de $\text{pH}$	-----	46
Figura 16: Ajuste de recta a los primeros puntos de la gráfica de $k_{\text{obs}}$ vs $[\text{Ni}^{2+}]$ a $\text{pH} = 2.31$	---	48
Figura 17: Gráfica de $k_{20}$ vs $\text{pH}$	-----	53
Figura 18: Gráfica de $k_{20}$ vs $[\text{H}^+]$	-----	54
Figura 19: Ajuste de recta a la función $k_{20}/[\text{H}^+]$ vs $[\text{H}^+]$	-----	55
Figura 20: Ajuste de recta a los puntos generados por la ecuación (39). $\text{pH} = 2.21$	-----	74

Figura 21: Ajuste de recta a los puntos generados por la ecuación (39). pH=2.31 -----	75
Figura 22: Ajuste de recta a los puntos generados por la ecuación (39). pH=2.45 -----	76
Figura 23: Ajuste de recta a los puntos generados por la ecuación (39). pH=2.53 -----	77
Figura 24: Ajuste de recta a los puntos generados por la ecuación (39). pH=2.66 -----	78
Figura 25: Ajuste de recta a los puntos generados por la ecuación (39). pH=2.81 -----	79
Figura 26: Ajuste de recta a los puntos generados por la ecuación (39). pH=3.00 -----	80
Figura 27: Grafica de la ecuación (40) para algunos de los valores de pH estudiados -----	81
Figura 28: Grafica de la ecuación (40) para algunos de los valores de pH estudiados -----	82
Figura 29: Comparación de las $k_{zo}$ obtenidas por varios métodos -----	84

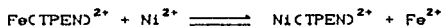


## INTRODUCCION

Objetivo:

El presente trabajo es un estudio del comportamiento cinético en disolución acuosa de la sustitución electrofílica del ión  $\text{Fe}^{2+}$  en el quelato  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  por el ión  $\text{Ni}^{2+}$ ; a diferentes concentraciones de  $\text{Ni}^{2+}$  y varios valores de pH comprendidos en el intervalo [2.21 - 3.00].

La reacción en estudio es :



Este trabajo está comprendido dentro de otro mas general, el cual pretende caracterizar el comportamiento cinético y termodinámico del ligante N,N,N',N'.tetraquis (2-piridinilmetil) etanodiamina (TPEN) frente a los iones de los metales de transición.

El interés por estudiar este ligante radica, entre otras razones, en la posibilidad de emplear el TPEN en la técnica de Análisis Cinético Diferencial<sup>(1,2)</sup>.

Esta técnica se fundamenta en la diferencia de velocidad con la que los diferentes iones metálicos reaccionan con un ligante determinado. La velocidad de reacción depende de la naturaleza de los átomos donadores del ligante, así como del estado de oxidación y la naturaleza del ión quelatado.

Dado que los agentes quelatantes se comportan como bases de Brønsted en disolución acuosa, la velocidad de quelatación o desquelatación de un ión metálico es función del pH, generando entonces una amplia gama de velocidades de reacción que dependen de las condiciones seleccionadas, permitiendo entonces efectuar

determinaciones tanto cualitativas como cuantitativas para disoluciones que contengan mezclas de iones metálicos.

Además de los motivos ya expuestos, el estudio de las propiedades cinéticas, termodinámicas y estructurales de los compuestos permite establecer la correlación entre estructura y reactividad de los mismos.

A través de la caracterización del comportamiento de distintos ligantes frente a un ión metálico particular es posible establecer las correlaciones correspondientes que permitan la predicción de la reactividad que presentará este ión metálico frente a nuevos agentes quelatantes, esto permite modelar nuevos ligantes que sean quelatantes selectivos para este ión metálico.

El conocer la reactividad de los quelatos de los iones metálicos es de gran utilidad pues éstos son ampliamente empleados como catalizadores y por tanto a través del conocimiento de la reactividad de dichos quelatos es posible el diseño de nuevos catalizadores.

Además de las aplicaciones industriales de los compuestos de coordinación, éstos se encuentran presentes en los organismos formando parte de las proteínas y enzimas. En la mayoría de las metaloenzimas el sitio activo involucra al ión metálico, por tanto, el estudio de la reactividad de los iones metálicos permite entender mejor el comportamiento de dichas enzimas.

## ANTECEDENTES

## I EL LIGANTE EMPLEADO.

El ligante empleado es la N,N,N',N' tetraquis (2-piridinil metil)etandiamina (TPEN), (fig 1).

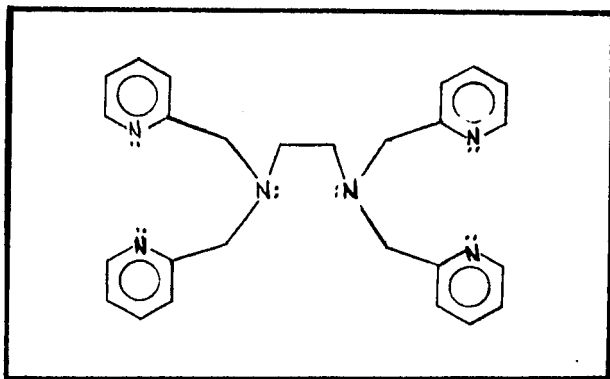


Fig.1: N,N,N',N' tetraquis (2-piridinilmetil)etandiamina

Este compuesto fue sintetizado por Anderegg y Wenk<sup>(9)</sup> en 1967. El ligante es una hexaamina que en el intervalo de pH (1-14) presenta cuatro protonaciones. En la tabla I se presentan los valores de pKa para los equilibrios involucrados, así como la comparación de los mismos con el compuesto análogo alifático PENTEN (fig. 2). Esta comparación tiene por objeto observar la

diferencias que existen entre ambos ligantes debido a la presencia de los nitrógenos aromáticos en el TPEN. Esta característica es determinante en la reactividad del TPEN frente a los iones metálicos.

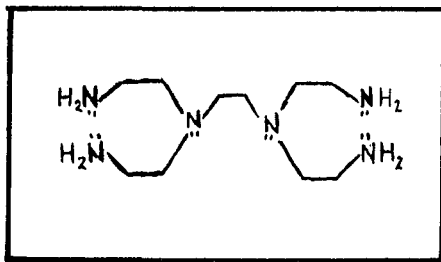


Fig 2: PENTEN

Tabla I : Constantes de protonación para las hexaaminas TPEN y PENTEN.

equilibrio	TPEN <sup>(3)</sup> pKa1	PENTEN <sup>(4)</sup> pKa1
$LH^+ \rightleftharpoons L + H^+$	7.07	10.20
$LH_2^{2+} \rightleftharpoons LH^+ + H^+$	4.78	9.70
$LH_3^{3+} \rightleftharpoons LH_2^{2+} + H^+$	3.30	9.14
$LH_4^{4+} \rightleftharpoons LH_3^{3+} + H^+$	2.90	8.56

De la tabla I puede observarse que el H<sub>4</sub>TPEN es más ácido que su análogo alifático, esto se debe a que en el TPEN solo los nitrógenos aromáticos se protonan y la acidez del ión PyH<sup>+</sup> es mayor que la del ión RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>, es por esto que los valores de pK<sub>a</sub> del TPEN son menores que los correspondientes del PENTEN. Recientemente se obtuvo la estructura cristalina del compuesto H<sub>4</sub>TPEN(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, en donde se observa que solo los anillos aromáticos se encuentran protonados.<sup>(5)</sup>

El TPEN posee seis átomos de nitrógeno y por tanto puede formar compuestos hexacoordinados con los iones metálicos. En la tabla II se enlistan algunas de las constantes de estabilidad reportadas en la bibliografía para diversos cationes, así como la comparación con los quelatos de PENTEN.

Tabla II: logaritmo de las constantes de estabilidad de los compuestos de TPEN y PENTEN para diversos iones metálicos.

metal	TEPEN <sup>(7)</sup> log K <sub>est</sub>	PENTEN <sup>(4)</sup> log K <sub>est</sub>	log ΔK
Mn(II)	10.09	9.36	0.73
Fe(II)	14.36	11.20	3.16
Co(II)	16.20	15.75	0.45
Ni(II)	21.20	19.30	1.90
Cu(II)	20.22	22.40	-2.18
Zn(II)	15.40	16.30	-0.90

Como puede observarse el compuesto  $\text{Cu}(\text{PENTEN})^{2+}$  y el de  $\text{Zn}(\text{PENTEN})^{2+}$  son mas estables que los correspondientes compuestos de  $\text{Cu}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$  con TPEN. Esto puede deberse a que tanto el  $\text{Cu}(\text{TPEN})^{2+}$  como el  $\text{Zn}(\text{TPEN})^{2+}$  presentan en disolución un número de coordinación menor a seis, lo cual aparentemente no ocurre con  $\text{Cu}(\text{PENTEN})^{2+}$  y  $\text{Zn}(\text{PENTEN})^{2+}$ . Las estructuras cristalinas obtenidas para  $\text{Cu}(\text{TPEN})$  muestran ambas posibilidades, número de coordinación seis y cinco. Esta última con geometría de pirámide cuadrada distorsionada.<sup>(6)</sup>

De la tabla II puede notarse que los compuestos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  son notablemente mas estables con el TPEN que con el PENTEN. Esto puede deberse a que, dado que las piridinas tienen orbitales  $\pi$ , posibilita la retrodonación estabilizando entonces estos sistemas.

Además, en el caso del compuesto  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  se ha encontrado que el compuesto es de bajo espín<sup>(8)</sup>. Este comportamiento magnético del  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  es característico de los sistemas ferrosos con ligantes piridínicos<sup>(9)</sup>. La temperatura de transición (bajo  $\rightarrow$  alto) espín para el  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  es de 330 K.<sup>(8)</sup>

Para este compuesto se han realizado además estudios electroquímicos donde se observa que el  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  tiene una transición  $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{I})$  a un potencial de  $-2.09 \text{ V}^{(10)}$ .

La estructura cristalina del  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  muestra, como era de esperarse, a los seis nitrógenos del TPEN coordinados al ion metálico<sup>(5)</sup>.

También se conocen las estructuras cristalinas para los quelatos de TPEN con los iones  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$ <sup>(5)</sup>, además de las ya mencionadas estructuras de  $\text{Fe}(\text{II})$  y  $\text{Cu}(\text{II})$ . En todas ellas, salvo en el caso de  $\text{Mn}(\text{II})$ , el ion metálico presenta número de coordinación seis, mientras que el  $\text{Mn}(\text{II})$  presenta número de coordinación de siete, en este caso una molécula de agua ocupa la séptima posición.<sup>(5)</sup>



Debido a la gran estabilidad de los compuestos de TPEN, y dado que el ligante completamente desprotonado es permeable a la membrana celular, éste ha sido empleado como agente enmascarante de los metales de transición intracelulares en la determinación de  $\text{Ca}^{2+}$  en carcinomas<sup>(11)</sup>.

Las características estructurales del TPEN le permiten coordinar a más de un solo ion metálico a la vez, así lo demuestran las estructuras cristalinas obtenidas para las especies  $[\text{Cu}_2(\text{TPEN})](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Cu}_2(\text{CO})_2(\text{TPEN})](\text{BF}_4)_2$ <sup>(12)</sup>. En la figura 3 se presenta uno de estos compuestos:

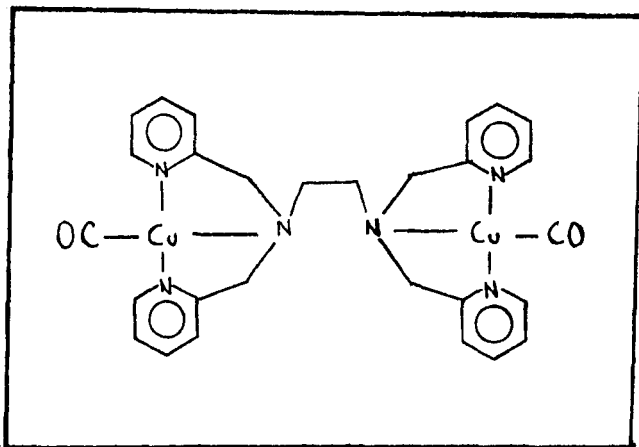
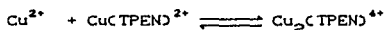


Fig. 3 :  $[\text{Cu}_2(\text{CO})_2(\text{TPEN})](\text{BF}_4)_2$

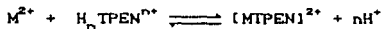
Los compuestos binucleares de Cu(II) han sido empleados como modelos de sitios activos de proteínas<sup>(18)</sup> encontrándose que el potencial de oxido-reducción para estos sistemas es muy cercano al que presentan algunos sistemas bimetalicos en proteínas.

También se conocen sistemas bimetalicos para Cu(II) y TPEN :  
 En disolución acuosa se ha determinado la constante de equilibrio para la reacción <sup>(6)</sup> :



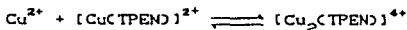
Se encontró que para dicho proceso la constante de estabilidad depende de pH, a pH = 3.00  $K_{\text{est.}} = 700$  y a pH = 4.00  $K_{\text{est.}} = 1250$ , donde pH=3.00 y 4.00 son los límites inferior y superior de los valores de pH empleados en dicho estudio.

El comportamiento cinético del ligante TPEN<sup>(6)</sup> ha sido estudiado en las reacciones de formación:



donde  $\text{M}^{2+} = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$  y  $\text{Cu(II)}$

en la reacción de adición :



y en la reacción de sustitución:



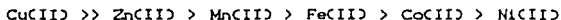
En las reacciones de formación se encontró que la velocidad de reacción es dependiente de la concentración de protones en el medio para todos los cationes estudiados. En la medida que el pH de la disolución aumenta, la velocidad de reacción también.

Este comportamiento se explica fácilmente si se toma en cuenta que, dependiendo del valor de pH de la disolución el porcentaje relativo de las especies  $H_4(TPEN)^{4+}$ ,  $H_3(TPEN)^{3+}$ ,  $H_2(TPEN)^{2+}$ , HTPEN y TPEN varía. Cuando el pH es alto predominan las especies poco protonadas, siendo estas las más reactivas; Cuando el pH disminuye, los nitrógenos aromáticos se protonan disminuyendo entonces la capacidad de donar electrones al metal, y por tanto su reactividad como bases de Lewis.

Todas las reacciones de formación reportadas en este estudio son de primer orden con respecto al metal entrante y de primer orden respecto a la concentración de TPEN, expresándose la ecuación de velocidad como:

$$V_{obs} = k'[M(II)](TPEN)$$

La velocidad observada para los diferentes iones, en las mismas condiciones de pH y concentraciones de los reactivos, presenta el siguiente orden:



Este patrón se presenta no solo en la formación de los compuestos de TPEN, también se ha observado para muchos otros ligandos.

En la figura 4 se presenta una gráfica de la velocidad de formación de los compuestos de EDTA. el número atómico, para algunos iones metales de transición en estado de oxidación  $2^+$ .

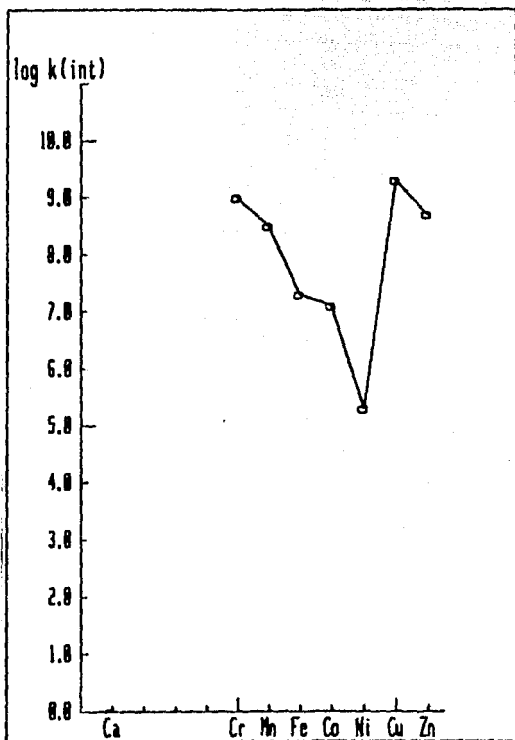


Fig 4: Constantes de velocidad de intercambio de EDTA para algunos de los metales de transición.<sup>(30)</sup>

Este comportamiento puede explicarse en términos de la energía de estabilización de campo cristalino y del cociente  $Z^+/r$ , donde  $r$  es el radio iónico del metal y  $Z^+$  es la carga del mismo :

Cuando un ión metálico está en disolución acuosa, se encuentra rodeado con un determinado número de moléculas de agua, (usualmente seis), que interactúan fuertemente con dicho ión.

Para que pueda formarse un enlace entre el ión metálico y otra molécula ( p. ej. TPEN ), es necesario que al menos una de estas moléculas de agua se separe del metal, para permitir la entrada de otra molécula, esto es: la velocidad de formación de un quelato depende de la velocidad con la que el ión metálico pueda intercambiar las moléculas de agua de la esfera de coordinación.

La relación  $Z^+/r$  es una cantidad que proporciona información de la fuerza electrostática que ejerce el metal sobre su entorno; los cationes pequeños y con carga alta interactúan fuertemente con aniones, o con moléculas que posean un momento dipolar alto, (p. ej. el agua), y por tanto la velocidad de intercambio de agua en la esfera de coordinación es más pequeña que para aquellos cationes que tienen una relación  $Z^+/r$  menor. Por tanto para la serie: Mn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II) el menor, (Ni(II)), presentará velocidades de de formación de complejos mas lentas que el mayor (Mn(II)).

En el caso de Cu(II) existen otros factores a considerar además de la relación  $Z^+/r$  .

El ión Cu(II) tiene nueve electrones en los orbitales  $d$ , y por tanto presenta la distorsión de Jahn-Teller, deformando la geometría octaédrica de la esfera de coordinación, dando como resultado que los ligantes localizados sobre el eje  $Z$  se alejen un poco, y los que estan en el plano  $X-Y$  se acerquen. Esto conlleva a que la velocidad con la que el Cu(II) en disolución

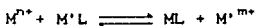
acuosa intercambia las moléculas de agua que están en el eje Z se incrementa considerablemente y con ello la velocidad con la que Cu(II) reacciona para formar quelatos.

En lo que respecta al ión Zn(II), este presenta diez electrones en los orbitales d, llenándolos completamente y por tanto no presenta energía de estabilización de campo cristalino. Esto repercute en que el Zn(II) interactúa mas débilmente con las moléculas de agua que le rodean en comparación con los demás elementos de la primera serie de transición, permitiendo entonces un rápido intercambio de las moléculas de agua y presentando velocidades de formación mayores a las de los demás elementos de dicha serie.

## II CINETICA DE LAS REACCIONES DE SUBSTITUCION :

### 2.1.- Generalidades:

Las reacciones del tipo :



han sido ampliamente estudiadas en particular por Margerum y colaboradores, empleando los agentes quelantes EDTA y CyDTA. En una serie de publicaciones intituladas " Multidentate Ligand Kinetics", en las cuales caracterizan la cinética tanto de formación como de intercambio para una gran cantidad de iones metálicos.

El comportamiento cinético de intercambio metálico de los diversos iones con EDTA es muy variado; algunas de estas

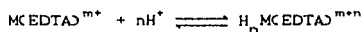
reacciones son catalizadas por la presencia de protones en el medio p. ej. la velocidad de la reacción:



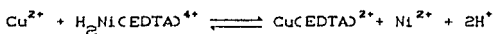
es dependiente de pH, mientras que la velocidad de la reacción :



no depende de pH. Esto es un tanto extraño ya que la mayoría de los quelatos de EDTA presentan equilibrios del tipo<sup>(16)</sup>:



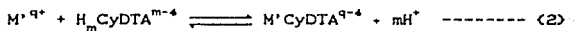
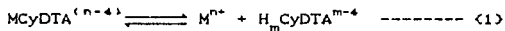
y por tanto debe esperarse que las especies mas protonadas fuesen mas reactivas a la substitución que aquellas poco protonadas, sin embargo los valores reportados<sup>(15)</sup> para las constantes de velocidad de las reacciones:



son iguales.

Dependiendo del pH de reacción el mecanismo de reacción puede involucrar la formación de compuestos dimetalicos:<sup>(17)</sup> [M'EDTA M] en los cuales cada metal se encuentra coordinado a un segmento iminodiacetato del EDTA, y el paso determinante de reacción se propone sea el rompimiento del enlace metal-nitrógeno del metal saliente<sup>(18)</sup>. La formación de este tipo de compuestos

bimetalicos no ocurre en el caso del ligante CyDTA<sup>(19)</sup> (trans-1,2 diaminociclohexano N,N,N',N'tetraacetato), esto puede atribuirse a que el enlace carbono-carbono que corresponderia al segmento de etilendiamina en el EDTA no tiene libre rotación en el CyDTA, generando entonces cierto impedimento estérico para la formación de compuestos bimetalicos. Por tanto el mecanismo de sustitución en los quelatos de CyDTA involucra la disociación del mismo y el posterior ataque del metal entrante al ligante libre<sup>(20)</sup>:



donde la reacción (1) es auxiliada por [H<sup>+</sup>].

Este camino disociativo también puede presentarse en el caso de los quelatos de EDTA, sin embargo, para valores de pH mayores a dos la contribución del camino disociativo de reacción a la velocidad observada es despreciable<sup>(17)</sup>, llevándose a cabo la reacción a través de la formación de los compuestos bimetalicos anteriormente mencionados.

La mayoría de las reacciones de sustitución de los quelatos de EDTA son de primer orden respecto a [M(EDTA)] y de primer orden respecto a la concentración del metal entrante, generando expresiones de velocidad simples:

$$V_{obs} = k'[M'][M(EDTA)]$$

en donde k' puede o no depender de [H<sup>+</sup>].

Se ha encontrado sin embargo, que el orden de reacción en:





depende de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ : Cuando la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  es pequeña la reacción es de primer orden respecto a éste ión, pero a medida que la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  se incrementa, el orden de reacción con respecto al  $\text{Cu}^{2+}$  es cero.

Para la cinética de reacción de los quelatos de CyDTA la expresión de velocidad no depende de la concentración del ión metálico entrante<sup>(20)</sup>:

$$V_{\text{obs}} = k'[\text{MCCyDTA}]$$

donde  $k'$  depende de  $[\text{H}^+]$ .

Esto se debe a que el paso determinante de la reacción es la disociación ácida del quelato, (la cual no involucra la presencia del ión metálico entrante).

## 2.2. - Reacciones de intercambio con el ligante TPEN:

El único antecedente a la reacción en estudio:



es la reacción<sup>(6)</sup>:



Esta reacción fue estudiada en condiciones de pseudo primer orden, con  $\text{Cu}^{2+}$  en exceso, las diferentes concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  empleadas están en el intervalo [0.5mM - 4.9mM], la concentración de  $\text{Fe}(\text{TPEN})$  empleada fue de  $7.9 \times 10^{-5}$  M. y los valores de pH empleados están en el intervalo [ 3.20 - 4.75].

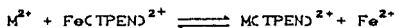
En estas condiciones se encontró que el comportamiento cinético de la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  y de primer orden respecto a  $\text{Fe}(\text{TPEN})$ . Además el proceso es auxiliado por protones. La expresión de velocidad es entonces :

$$V_{\text{obs.}} = k'[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}(\text{TPEN})]$$

donde  $k'$  depende de pH.

Para explicar el comportamiento de la reacción frente a pH se propone la existencia de una especie protonada ( $\text{HFe}(\text{TPEN})^{2+}$ ) la cual reacciona mas rápidamente con  $\text{Cu}^{2+}$  que la especie  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$ .

En el modelo matemático empleado para el tratamiento de los resultados experimentales se consideró que el proceso es irreversible. Esta aproximación esta plónamente justificada ya que, con base en los valores de las constantes de formación, ( tabla II ), es posible obtener la constante de equilibrio para la reacción de  $\text{Fe}(\text{TPEN})$  y  $\text{Cu}^{2+}/\text{o Ni}^{2+}$  :



donde  $\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+} \text{ o } \text{Cu}^{2+}$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{M}(\text{TPEN})^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}][\text{M}^{2+}]} \text{----- (i)}$$

multiplicando (i) por  $\frac{[\text{TPEN}]}{[\text{TPEN}]}$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{M(TPEN)}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe(TPEN)}^{2+}][\text{M}^{2+}]} \times \frac{[\text{TPEN}]}{[\text{TPEN}]} = \frac{K_{\text{eq}} \text{MTPEN}}{K_{\text{eq}} \text{FeTPEN}} \quad \text{----- (11)}$$

$$\text{Si } \text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+} \text{ entonces } K_{\text{eq}} = 1 \times 10^{5.86}$$

$$\text{Si } \text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+} \text{ entonces } K_{\text{eq}} = 1 \times 10^{6.84}$$

En cualquiera de los dos casos, la constante de equilibrio es lo suficientemente grande para poder considerar el proceso como irreversible.

### III APLICACIONES :

Como resultado del extenso trabajo con ligantes multidentados intitulado "Multidentate Ligand Kinetics", y en particular del estudio del ligante hexadentado CyDTA, Margerum y colaboradores proponen una nueva técnica de análisis<sup>(1,2)</sup> que se fundamenta en las diferencias de comportamiento cinético que muestran las reacciones de los quelatos de este ligante. A este método se le conoce como Análisis Cinético Diferencial y puede esquematizarse de la siguiente forma:

A una mezcla problema se agrega una determinada cantidad de ligante (CyDTA), de tal forma que todos los iones metálicos se encuentren quelatados.

Posteriormente se agrega una alícuota de un ión metálico (usualmente  $\text{Cu}^{2+}$ ) el cual es capaz de desplazar a estos iones de sus complejos.

La cinética de reacción se registra por lo general a través de la aparición del compuesto Cu(CyDTA).

Como se mencionó anteriormente, la velocidad de sustitución de los compuestos de CyDTA no depende de la concentración del ión metálico entrante, sino solo de la concentración del complejo original, y por tanto la velocidad de aparición de Cu(CyDTA) puede expresarse como :

$$V_{obs} = \frac{d [CuCyDTA]}{dt} = k_{d1}[M^1CyDTA] + k_{d2}[M^2CyDTA] + \dots$$

donde  $[M^nCyDTA]$  es la concentración del enésimo quelato de CyDTA y  $k_{dn}$  es la constante de disociación para el mismo. Estas constantes de disociación varían mucho de un metal a otro y además son función de pH, por tanto esto permite ajustar las condiciones de reacción para que la velocidad observada sea básicamente debida a la presencia de un ión metálico particular.

Una de las limitaciones de este método, es que se debe conocer el comportamiento con respecto al pH de cada quelato en disolución.

En virtud de lo poderoso del método, y debido a que en los artículos presentados por Margerum y colaboradores no se hace mención alguna del ión  $Fe^{2+}$ , (debido quizá a que el  $Fe^{2+}$  se oxida fácilmente), es que resulte conveniente el empleo del ligante TPEN en la determinación analítica de  $Fe^{2+}$  por éste método, a causa de que este ligante, a diferencia del CyDTA, estabiliza el estado de oxidación II en el Hierro<sup>(6)</sup>.

## MATERIALES Y METODOS

## I SINTESIS DEL LIGANTE

El ligante empleado es la N,N,N',N' -tetraquis(2-piridinmetil) etandiamina (o tetrapicolin-etilendiamina TPEN) el cual se prepara según la técnica descrita por Andereg y Wenk<sup>(8)</sup>:

En un matraz de 500 ml de tres bocas con agitador mecánico, embudo de adición y bureta, se agregaron 25.46 g (0.155 mol) de clorhidrato de 2 cloro metilpiridina y se disuelven en 8.5 ml de agua. Esta disolución se agita constantemente en un baño de hielo y se neutraliza el clorhidrato agregando una disolución de NaOH 5.57 M hasta que la disolución resultante toma un color rojo intenso. ( el sistema es autoindicador). El volumen total de sosa empleada fue de 27.3 ml.

Posteriormente se agregaron 2.7 ml (0.04 mol) de etilendiamina y se comenzó a agregar poco a poco NaOH 5.57 M hasta un volumen total de 26 ml. siempre agitando y enfriando en un baño de hielo. La adición del volumen de sosa antes mencionada se efectuó en un lapso de cinco días. Al final de dicho periodo se observó un precipitado color rojo-naranja y un aceite extremadamente viscoso.

Este aceite y el precipitado se disuelven al agregar gota a gota 30 ml de HClO<sub>4</sub> 6N quedando solo un polvo café claro, la mezcla se calentó hasta disolver lo mas posible dicho precipitado. Posteriormente se gregaron 180 ml de una disolución saturada (a 20 °C) de NaClO<sub>4</sub> obteniéndose un precipitado café claro.

El precipitado así obtenido se filtró y purificó con una disolución de HClO<sub>4</sub> diluido en presencia de carbón activado y a reflujo durante 20 minutos, la disolución se filtra y enfría obteniéndose precipitado amarillo. Esta operación se repite una vez mas. Finalmente el producto obtenido se recrystalizó dos veces con agua caliente, y se caracterizó por medio del espectro de IR . El rendimiento obtenido fue del 51.35 % (10.43 g).

## II ESTUDIO CINETICO

### 1.- Instrumental :

Se utilizó un espectrofotómetro Bausch & Lomb mod. spectronic 2000, con graficador acoplado y porta celda termostatado. También se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer mod. 599 .

Para las determinaciones de pH se empleó un potenciómetro Philips mod. pw 9241, con electrodo de vidrio combinado.

La adición de Fe(TPEN) a la celda de reacción se efectuó empleando una pipeta automática Gilson de 5 ml. de capacidad. Para las disoluciones de  $Ni^{2+}$  y el blanco se utilizó una microjeringa de 0.25 ml de capacidad.

En los cálculos de regresión y graficación se empleó una computadora HP 9816.

### 2.- Las disoluciones:

Todas las disoluciones se prepararon con agua bidestilada y reactivos analíticos.

- 2.1.-Disolución patrón de KCL 1M /  $ClCH_2CO_2H/ClCH_2CO_2K$  0.05 M  
Esta disolución se emplea para ajustar la fuerza iónica y la concentración del buffer de las disoluciones de trabajo. se preparó pesando 37.2855 g. (0.5 moles) de KCl (previamente secado en la estufa a 120 °C durante 12 hrs.), 2.3721 g. de ácido cloroacético (0.02510 moles), aforando a 500 ml.

2.2. - Disolución patrón de  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$ :

El quelato  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  fué preparado a partir de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  y el ligante como perclorato, ambos en disolución acuosa, la disolución del quelato así formado se concentra y enfría, obteniéndose un precipitado rojo oscuro, el cual se recrystalizó de agua caliente dos veces.

Del precipitado así obtenido se prepararon 250 ml. de una disolución  $1.002 \times 10^{-4}$  M de  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$ . La concentración de esta disolución se determinó espectrofotométricamente ( $\epsilon_{410} \text{Fe}(\text{TPEN})^{2+} = 10600 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).<sup>(7)</sup>

La estabilidad ante la oxidación de este tipo de compuestos de Hierro (II) se conoce que es alta tanto en estado sólido como en disolución acuosa<sup>(8)</sup>, sin embargo, se revisó periódicamente la concentración de esta disolución, sin encontrar variaciones en la misma.

2.3. - Disolución patrón de  $\text{Ni}^{2+}$ :

Esta disolución fué preparada a partir de una ampollita Titrisol que contiene 1 g del metal, (en forma de cloruro). El contenido de esta ampollita se virtió cuantitativamente en un matraz aforado de 100 ml obteniéndose una concentración final de  $\text{Ni}^{2+}$  de 0.17035 M.

2.4. - Las disoluciones de trabajo :

Para ajustar el pH de estas disoluciones se empleó KOH (de concentración aproximada 0.1 M) y HCl 0.1 M de Merck de México. Las disoluciones empleadas para ajustar el potenciómetro fueron: una disolución amortiguadora pH= 7.00 de fosfatos de sodio y potasio *sigma* y una disolución amortiguadora pH= 4.00 de biftalato de potasio, la cual se obtuvo preparando una disolución 0.05 M de dicha sal.



2.4.1. - Blanco: Se preparó tomando 7.5 ml de la disolución de KCl 1M/ácido cloroacético 0.05 M y 11 ml de agua en un vaso de precipitados de 25 ml. A la disolución resultante se le ajusta el pH a un valor cercano al deseado (siempre por debajo de éste), y se trasvasa a un matraz aforado de 25 ml. El electrodo y el vaso se lavan con agua y ésta se añade al matraz, se afora y registra el pH final.

2.4.2. -  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  : Esta disolución se prepara tomando 7.5 ml de la disolución de KCl 1M/ ácido cloroacético 0.05 M y 11 ml de la disolución estandar de  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$   $1.002 \times 10^{-4}$  M y agregándolos a un vaso de precipitados de 25 ml. se ajusta el pH a un valor cercano al deseado, (siempre por debajo de éste), se transfiere la disolución resultante a un matraz aforado de 25 ml, se lava cuidadosamente el electrodo y el vaso, se añade el agua del lavado al matraz, se afora y registra el valor de pH final. La concentración de  $\text{Fe}(\text{TPEN})$  de la disolución resultante es  $4.408 \times 10^{-5}$  M.

2.4.3. - Disolución de  $\text{Ni}^{2+}$  0.013 M : Como en el caso de las disoluciones descritas anteriormente, se emplean 7.5 ml de la disolución de KCl 1M/ácido cloroacético 0.05 M y se agregan 9 ml de agua y 2 ml de la disolución patrón de  $\text{Ni}^{2+}$  0.17035 M. Se ajusta el valor de pH de la disolución resultante, se trasvasa a un matraz aforado de 25 ml, se lava el electrodo y el vaso, se añade el agua de lavado al matraz, se afora y registra el valor de pH final.

2.4.4. - Disolución de  $\text{Ni}^{2+}$  0.102 M : El procedimiento es el mismo que en el descrito anteriormente, pero en este caso el alícuota de la disolución de  $\text{Ni}^{2+}$  0.17035 M es de 6 ml, el volumen empleado de la disolución de KCl 1M/ ácido cloroacético 0.05 M es de 3 ml, y el matraz aforado empleado es de 10 ml.

2.4.5.- Disolución de  $Ni^{2+}$   $8.52 \times 10^{-4}$  M. : para preparar esta disolución fue necesario tomar un alicuota de 1 ml de la disolución de  $Ni^{2+}$  0.17035 M y aforar en 100 ml. De la disolución resultante se toman 5 ml en un vaso de precipitados de 10 ml, se agregan 3 ml de la disolución de KCl 1M/ácido cloroacético 0.05M se ajusta el pH a un valor cercano al deseado, se trasvasa a un matraz aforado de 10 ml, se lava el electrodo y el vaso. El agua de lavado se añade al matraz, se afora y registra el valor final de pH.

En la tabla III se enlistan los valores finales de pH para las disoluciones preparadas.

En dicha tabla cada renglón presenta las cuatro disoluciones empleadas en cada pH para las reacciones de pseudo primer orden. El pH medido en la disolución de  $Fe(TPEN)^{2+}$  en cada serie es el que corresponde al pH de trabajo para esa serie; siendo entonces los valores de pH de trabajo : 2.21, 2.32, 2.45, 2.53, 2.66, 2.81 y 3.00.

Tabla III: Valores de pH en las disoluciones preparadas

	Fe(TPEN)	Blanco	Ni CO.013 MD	Ni CO.102 MD
1	2.21	2.19	2.22	2.18
2	2.31	2.29	2.31	2.29
3	2.45	2.46	2.44	2.43
4	2.53	2.53	2.52	2.55
5	2.66	2.65	2.67	2.67
6	2.81	2.83	2.83	2.81
7	3.00	2.98	3.00	———

Los valores de pH de las disoluciones de  $\text{Ni}^{2+}$   $8.52 \times 10^{-4}$  M son: 2.22, 2.33 y 2.45. estas disoluciones se emplearon para efectuar reacciones en condiciones de segundo orden.

Con el fin de averiguar el efecto de los iones  $\text{Cl}^-$  presentes en las disoluciones en la velocidad de reacción, se prepararon las siguientes disoluciones ajustando la fuerza iónica con  $\text{KNO}_3$ . ( la fuerza iónica es también 0.3 ):

- disolución de Blanco pH= 2.23
- disolución de  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  pH= 2.21
- disolución de  $\text{Ni}^{2+}$  0.102 M pH= 2.20

La concentración del buffer ácido cloroacético/ cloroacetato de potasio en estas disoluciones es la misma que en las disoluciones anteriores: 0.05 M.

### 3.- Las reacciones efectuadas:

Todas las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de  $25.0 \pm 0.1$  °C y fuerza iónica 0.3 M de KCl, ( a excepción de aquellas en las que se pretende determinar el efecto de ión  $\text{Cl}^-$  en la velocidad de reacción). La temperatura se mantuvo constante mediante el uso de un portaceldas conectado a un baño termostatado.

El procedimiento general para las reacciones de pseudo primer orden se describe a continuación:

En una celda de cuarzo de 1 cm. de paso óptico se vierten 2.5 ml de la disolución de trabajo de  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$ , se agrega un alícuota de la disolución denominada blanco y se permite que el sistema alcance el equilibrio térmico.

Posteriormente se añade el alicuota correspondiente de la disolución de  $Ni^{2+}$ , se agita vigorosamente. (el no hacerlo provoca errores en la lectura de absorbancia) y se registra la variación de la absorbancia con respecto al tiempo; la longitud de onda empleada para seguir las reacciones es 416 nm, la cual corresponde a el máximo de absorbancia de la especie  $Fe(TPEN)^{2+}$ .

Las disoluciones de blanco y  $Ni^{2+}$  se agregan de tal forma que el volumen total de la disolución resultante siempre es de 2.8 ml.

En la tabla IV se enlistan las alicuotas de las disoluciones empleadas para cada experimento.

Tabla IV: Alicuotas empleadas de las disoluciones de trabajo para cada pH. ( vol. en ml.)

# exp.	Fe(TPEN)	Blanco	Ni (0.102 MD)	Ni (0.013 MD)
1	2.50	0.05	0.25	-----
2	2.50	0.10	0.20	-----
3	2.50	0.20	0.10	-----
4	2.50	0.05	-----	0.25
5	2.50	0.10	-----	0.20
6	2.50	0.20	-----	0.10
7	2.50	0.25	-----	0.05

Los experimento 1 - 7 se efectuaron para las disoluciones de pH 2.21 a 2.81. Para las disoluciones de pH 3.00 solo se efectuaron los experimentos 4, 5, 6 y 7.

Para las disoluciones cuya fuerza iónica se ajustó con  $\text{KNO}_3$  los experimentos realizados corresponden a los marcados con el número 1, 2 y 3.

Como resultado de la adición de las alícuotas de  $\text{Ni}^{2+}$  y blanco la concentración inicial de la especie  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  es  $3.94 \times 10^{-5}$  M, y la concentración inicial de  $\text{Ni}^{2+}$  en celdas, respectivamente para los experimentos 1 a 7: 9.17 mM, 7.34 mM, 3.66 mM, 1.22 mM, 0.98 mM, 0.49 mM y 0.24 mM. Como se puede observar, en todos los casos la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  está en exceso respecto a la de  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$ , es decir, en condiciones de pseudo primer orden.

Algunos de los experimentos antes mencionados se llevaron a cabo en las mismas proporciones, pero con un volumen mayor, permitiendo medir el pH, con el fin de averiguar si éste variaba en el transcurso de la reacción. No se observó cambio en ninguna de las reacciones efectuadas.

En el caso de las reacciones en condiciones de segundo orden, los experimentos efectuados corresponden a los marcados con el número 1, (ó 4), en la tabla IV, la disolución de  $\text{Ni}^{2+}$  empleada es la de concentración  $8.52 \times 10^{-4}$  M. La concentración inicial de  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  es la misma que en las reacciones de pseudo primer orden y la concentración inicial de  $\text{Ni}^{2+}$  es  $7.61 \times 10^{-5}$  M.

## RESULTADOS

De cada experimento se obtiene una gráfica de la absorbancia como función del tiempo. A partir de ésta, para los experimentos en condiciones de pseudo primer orden, se genera la correspondiente gráfica del  $\ln(\text{Abs.})$  vs. tiempo, la cual es procesada mediante el ajuste de mínimos cuadrados, usando la relación propuesta por Guggenheim<sup>(22)</sup>:

$$kt_1 + \ln(A_1 - A'_1) + C = 0 \quad \text{----- (I)}$$

donde :

- $A_1$  = absorbancia al tiempo  $t_1$
- $A'_1$  = absorbancia al tiempo  $t_1 + \Delta t$
- $\Delta t$  = valor constante de tiempo
- $C$  = constante
- $k$  = constante de velocidad

A partir de esta ecuación se obtienen las constantes de velocidad observada ( $k_{obs}$ ) para cada reacción ( $k_{obs}$  es la pendiente de recta de la ecuación (I)).

La relación de Guggenheim es válida para reacciones de primer o pseudo primer orden irreversibles, y como se demostró en los antecedentes del presente trabajo, el valor de la constante de equilibrio para la reacción en estudio es lo suficientemente grande para poder considerar el proceso como irreversible. Dado que las condiciones de reacción son de pseudo primer orden, entonces, la ecuación de Guggenheim es válida en las condiciones de trabajo.

En la figura 5 se muestra un ejemplo típico de los valores obtenidos para las curvas Abs. vs. tiempo y en la figura 6 se presenta la transformación  $\ln(\text{Abs.})$  vs.  $t$  para el mismo experimento.

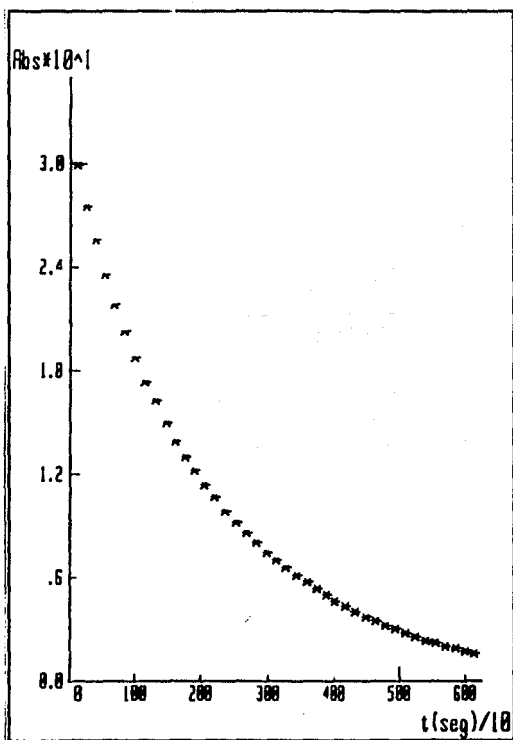


Fig 5: gráfica de Abs. vs tiempo de reacción para la reacción que involucra un alícuota de 0.25 ml de una disolución de  $\text{Ni}^{2+}$  0.013 M. a pH= 2.31



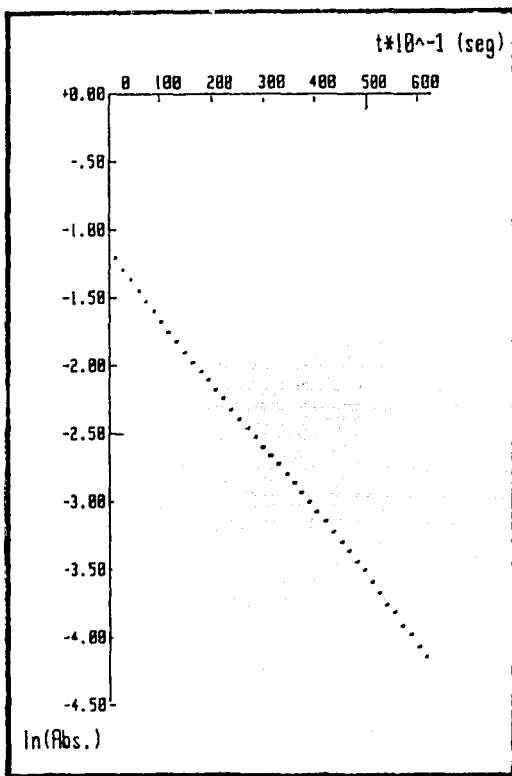


Fig 6: gráfica del  $\ln(\text{Abs.})$  vs tiempo de reacción para la reacción que involucra un alícuota de 0.25 ml de una disolución de  $\text{Ni}^{2+}$  0.013 M. a pH= 2.31

en la figura 7 se muestra un ejemplo del ajuste de mínimos cuadrados de los puntos generados por la ecuación de Guggenheim.

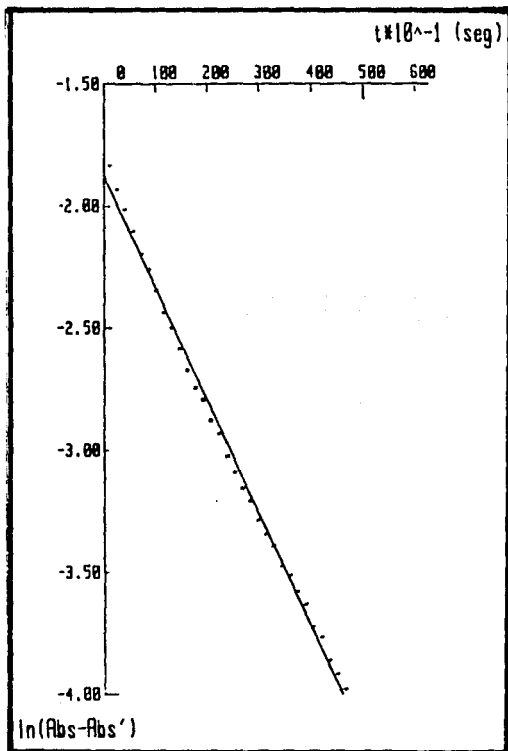


Fig 7: gráfica de la regresión para los puntos generados por la ecuación de Guggenheim para la reacción que involucra 0.25 ml de  $\text{Ni}^{2+}$  0.013 M a  $\text{pH} = 2.31$ .

Los valores de las constantes de velocidad de primer orden obtenidas por el método de Guggenheim se muestran en las tabla V a XI.

Tabla V: constantes de velocidad observadas para  $\text{pH} = 2.21$ . ( $k$  en  $\text{seg}^{-1}$ ).

# exp.	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{ini.}}$	$k_{\text{obs.}} \times 10^3$	corr
1	9.17 mM	4.78	.9952
2	7.34 mM	4.99	.9994
3	3.66 mM	4.07	.9945
4	1.22 mM	2.70	.9992
5	0.98 mM	2.33	.9997
6	0.49 mM	1.44	.9988
7	0.24 mM	0.99	.9992

Tabla VI: constantes de velocidad observadas para  
 $\text{pH} = 2.31$ . ( $k$  en  $\text{seg}^{-1}$ ).

# exp.	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{ini.}}$	$k_{\text{obs.}} \times 10^3$	corr
1	9.17 mM	2.87	.9993
2	7.34 mM	2.78	.9995
3	3.66 mM	2.41	.9988
4	1.22 mM	1.68	.9992
5	0.98 mM	1.52	.9990
6	0.49 mM	1.05	.9971
7	0.24 mM	0.678	.9987

Tabla VII: constantes de velocidad observadas para  
 $\text{pH} = 2.45$  ( $k$  en  $\text{seg}^{-1}$ ).

# exp.	$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{ini.}}$	$k_{\text{obs.}} \times 10^3$	corr
1	9.17 mM	1.33	.9939
2	7.34 mM	1.20	.9951
3	3.66 mM	1.167	.9918
4	1.22 mM	0.874	.9984
5	0.98 mM	0.855	.9967
6	0.49 mM	0.640	.9948
7	0.24 mM	0.481	.9774

Tabla VIII: constantes de velocidad observadas para  
 pH = 2.53. ( $k$  en  $\text{seg}^{-1}$ ).

# exp.	[Ni <sup>2+</sup> ]ini.	$k_{\text{obs.}} \times 10^3$	corr
1	9.17 mM	0.658	.9994
2	7.34 mM	0.651	.9988
3	3.66 mM	0.603	.9989
4	1.22 mM	0.461	.9981
5	0.98 mM	0.446	.9979
6	0.49 mM	0.371	.9967
7	0.24 mM	0.303	.9956

Tabla IX: constantes de velocidad observadas para  
 pH = 2.66. ( $k$  en  $\text{seg}^{-1}$ ).

# exp.	[Ni <sup>2+</sup> ]ini.	$k_{\text{obs.}} \times 10^3$	corr
1	9.17 mM	0.3168	.9972
2	7.34 mM	0.3297	.9913
3	3.66 mM	0.2870	.9973
4	1.22 mM	0.2435	.9932
5	0.98 mM	0.2212	.9979
6	0.49 mM	0.194	.9969
7	0.24 mM	0.2051	.9931

Tabla X: constantes de velocidad observadas para  
 pH = 2.81. ( $k$  en  $\text{seg}^{-1}$ ).

# exp.	[Ni <sup>2+</sup> ]ini.	$k_{\text{obs.}} \times 10^3$	corr
1	0.17 mM	0.0974	.9967
2	7.34 mM	0.1048	.9981
3	3.66 mM	0.1032	.9994
4	1.22 mM	0.0745	.9961
5	0.98 mM	0.0703	.9987
6	0.49 mM	0.0589	.9917
7	0.24 mM	0.0422	.9947

Tabla XI: constantes de velocidad observadas para  
 pH = 3.00. ( $k$  en  $\text{seg}^{-1}$ ).

# exp.	[Ni <sup>2+</sup> ]ini.	$k_{\text{obs.}} \times 10^3$	corr
1	1.22 mM	0.0283	.9961
2	0.98 mM	0.0293	.9964
3	0.49 mM	0.0233	.9944
4	0.24 mM	0.0181	.9932

Con objeto de determinar el comportamiento de la reacción frente al metal entrante, las constantes de primer orden fueron a su vez graficadas contra la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$ . En las figuras 8 a 14 se muestra el comportamiento de  $k_{\text{obs}}$  vs  $[\text{Ni}^{2+}]$ .

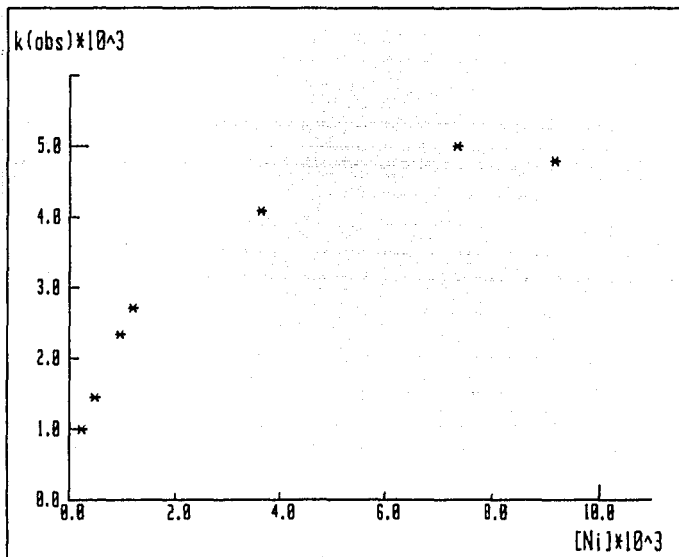


Fig 8: comportamiento de las constantes de primer orden frente a la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{pH} = 2.21$ .  
(  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$  y  $[\text{Ni}^{2+}]$  en  $\text{mol/l}$  )

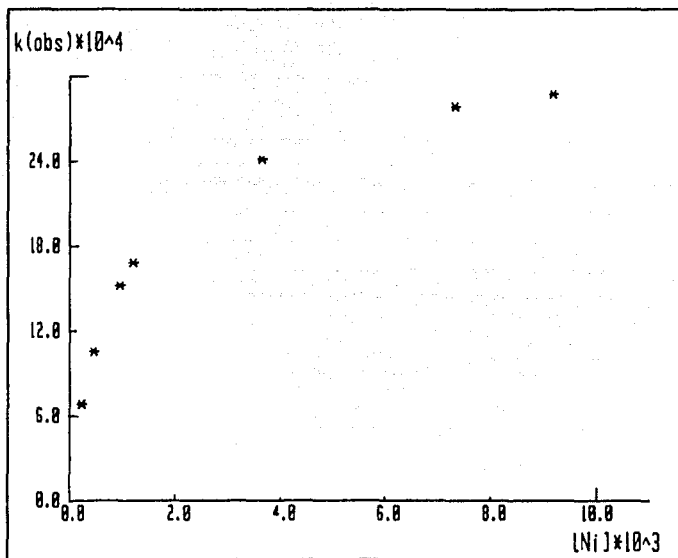


Fig 9: comportamiento de las constantes de primer orden frente a la concentración de  $Ni^{2+}$  para pH = 2.31. (  $k_{obs}$  en  $seg^{-1}$  y  $[Ni^{2+}]$  en mol/l )



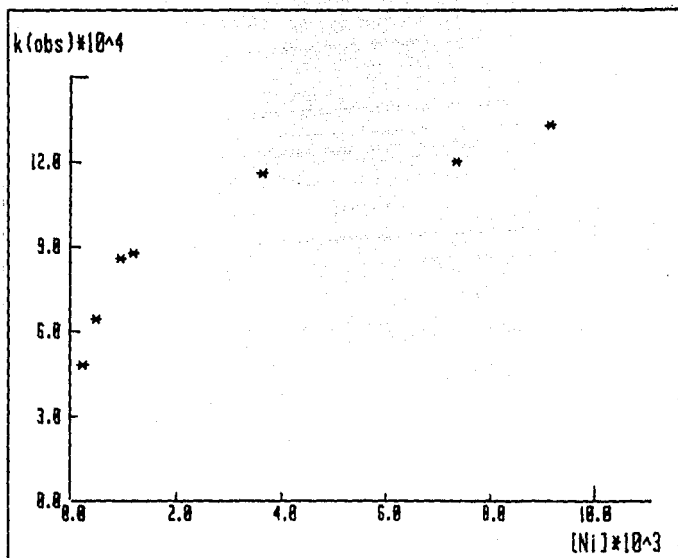


Fig 10 : comportamiento de las constantes de primer orden frente a la concentración de  $Ni^{2+}$  para  $pH = 2.45$  (  $k_{obs}$  en  $seg^{-1}$  y  $[Ni^{2+}]$  en  $mol/l$  )

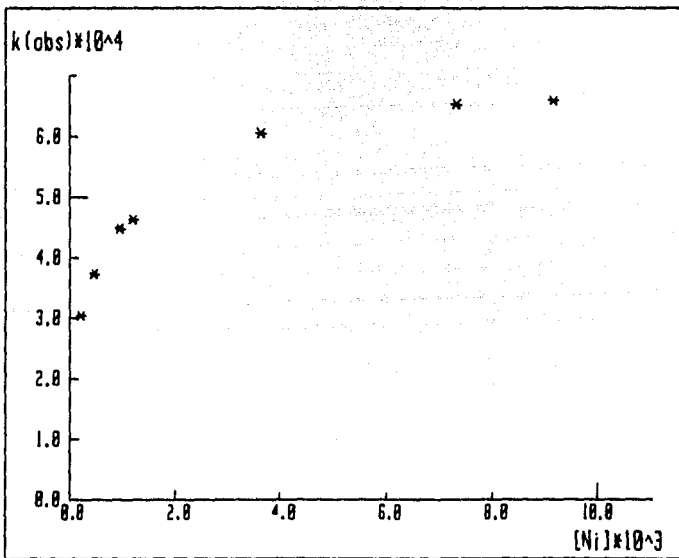


Fig 11: comportamiento de las constantes de primer orden frente a la concentración de  $Ni^{2+}$  para  $pH = 2.53$  ( $k_{obs}$  en  $seg^{-1}$  y  $[Ni^{2+}]$  en  $mol/l$ )

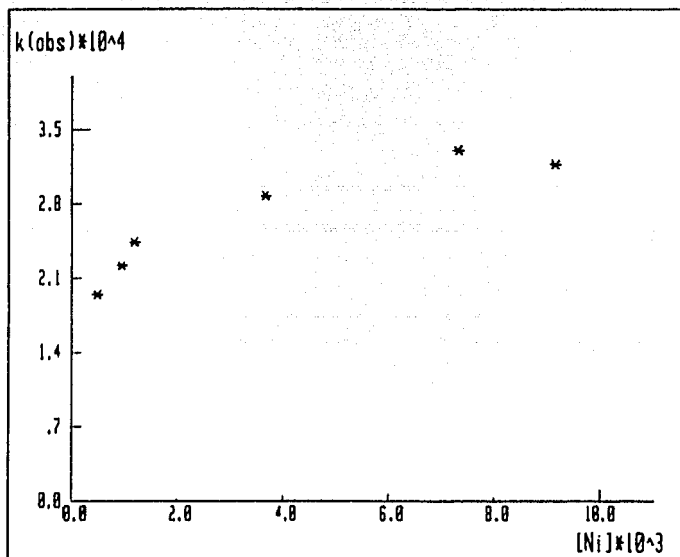


Fig 12: comportamiento de las constantes de primer orden frente a la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{pH} = 2.66$ .  
 (  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$  y  $[\text{Ni}^{2+}]$  en  $\text{mol/l}$  )

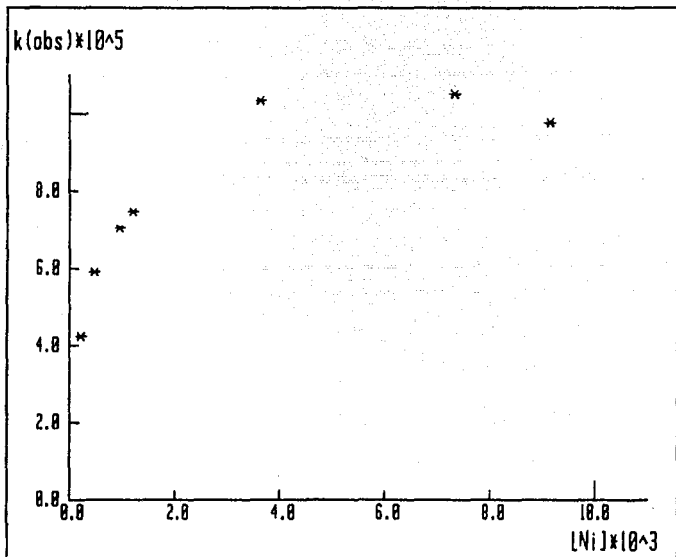


Fig 13: comportamiento de las constantes de primer orden frente a la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{pH} = 2.81$ .  
 (  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$  y  $[\text{Ni}^{2+}]$  en  $\text{mol/l}$  )

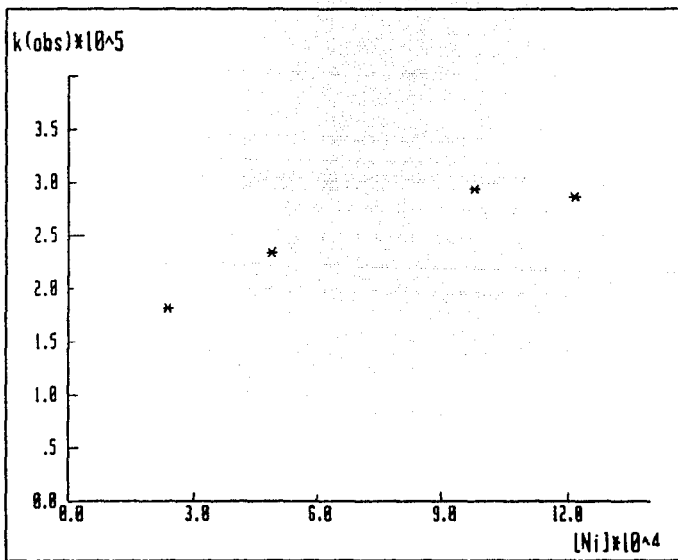


Fig 14: comportamiento de las constantes de primer orden frente a la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{pH} = 3.00$ .  
 (  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$  y  $[\text{Ni}^{2+}]$  en  $\text{mol/l}$  )

Como puede notarse en las figuras anteriores, cuando la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  es pequeña la relación con  $k_{obs}$  puede considerarse lineal, pero a medida que la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  aumenta, la  $k_{obs}$  se vuelve independiente de ésta permaneciendo constante, es decir, existe una transición en el orden de la reacción con respecto a la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$ , desde primer orden para concentraciones bajas de  $\text{Ni}^{2+}$ , hasta orden cero, para concentraciones altas del mismo. En la figura 15 se presenta la comparación de este comportamiento para algunos de los valores de pH estudiados.

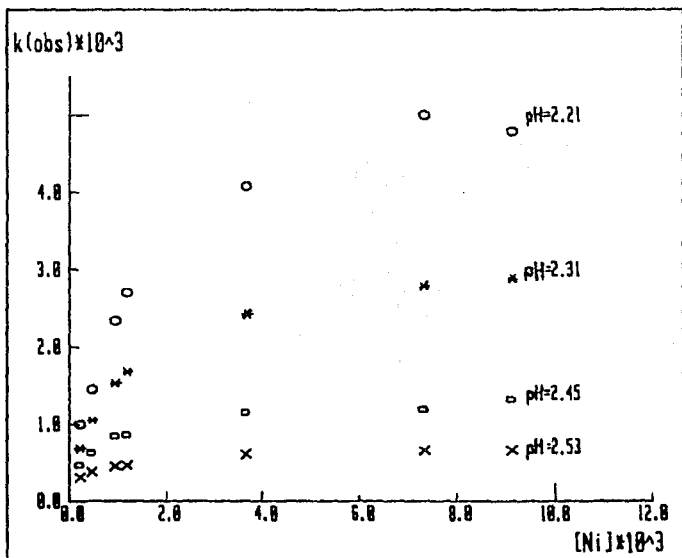


Fig. 15: comportamiento de las constantes de primer orden vs.  $[\text{Ni}^{2+}]$  a diversos valores de pH. (  $k_{obs}$  en  $\text{seg}^{-1}$  y  $[\text{Ni}^{2+}]$  en  $\text{mol/l}$  )

Como puede observarse de la fig 15, la cantidad de  $Ni^{2+}$  necesaria para provocar la transición en el orden de reacción respecto a éste ión depende de la concentración de  $H^+$ , de tal forma que para valores de pH altos, la cantidad necesaria de  $Ni^{2+}$  para causar ésta transición es pequeña y viceversa. Puede notarse que, p. ej. ésta transición ocurre alrededor de  $[Ni^{2+}] = 2 \text{ mM}$  para  $pH = 2.21$  y a  $[Ni^{2+}] = 1 \text{ mM}$  a  $pH = 2.31$ .

El valor límite que toma la constante de pseudo primer orden a altas concentraciones de  $Ni^{2+}$  consecuentemente también depende de pH. Los valores de estas constantes son para pH 2.21, 2.31, 2.45, 2.53, 2.66, 2.81, 3.00 respectivamente 4.88, 2.82, 1.26, 0.654, 0.323, 0.101 y  $0.0288 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ . (Estos valores se calcularon como el promedio de  $k_{obs}$  obtenidas de las dos concentraciones de  $Ni^{2+}$  mayores).

Anteriormente se mencionó que la relación entre  $k_{obs}$  y  $[Ni^{2+}]$  es lineal cuando la  $[Ni^{2+}]$  es pequeña, esto significa que la reacción en estas condiciones presenta un comportamiento de segundo orden, de primer orden con respecto a  $Fe(CPEN)^{2+}$  y de primer orden con respecto a  $Ni^{2+}$ .

A fin de determinar el valor de la constante de segundo orden, se emplearon varios métodos:

1.- Dado que cuando la concentración de  $Ni^{2+}$  es pequeña, el proceso tiene un comportamiento cinético de segundo orden, haciendo el ajuste de mínimos cuadrados de los puntos de bajas concentraciones de  $Ni^{2+}$  a una recta que pasa por el origen, el valor de la  $k_{20}$  se obtiene directamente de la pendiente de dicha recta. La figura 16 muestra un ejemplo de este método.

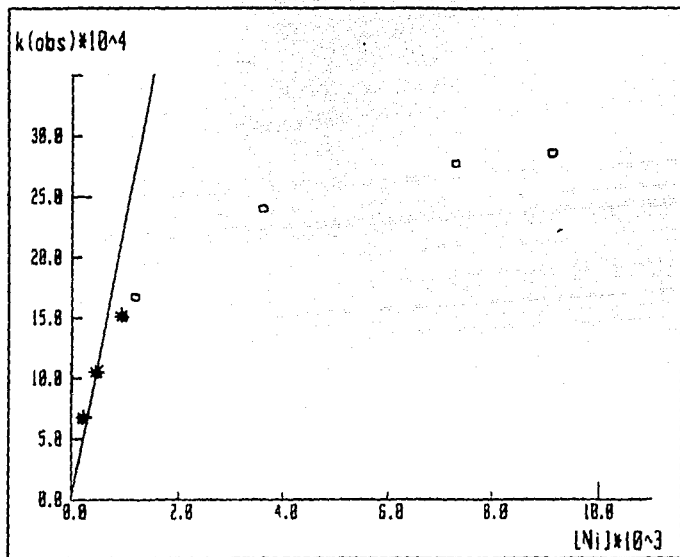


Fig 16: Ajuste de mínimos cuadrados de los primeros puntos de la grafica de  $k_{\text{obs}}$  vs  $[\text{Ni}^{2+}]$  (pH=2.31) a una recta que pasa por el origen. (  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$  y  $[\text{Ni}^{2+}]$  en  $\text{mol/l}$  )  
 ( \* ) puntos usados en la regresión )



En la tabla XII se presentan los valores de las constantes de segundo orden obtenidas por este método.

Tabla XII: constantes de segundo orden obtenidas mediante el ajuste de recta a las gráficas de  $k_{obs}$  vs  $[Ni^{2+}]$ . (  $k_{2o}$  en  $M^{-1}seg^{-1}$  ).

pH	$[H^+] \times 10^3$	$k_{2o}$
2.21	6.168	3.168
2.31	4.897	2.270
2.45	3.548	1.441
2.53	2.915	0.855
2.66	2.187	0.488
2.81	1.548	0.131
3.00	1.000	0.053

2.- La  $k_2$  puede obtenerse también a partir de los experimentos de pseudo primer orden en los que la concentración de  $Ni^{2+}$  es 0.24 mM, ésta es solo cinco veces mas que la concentración inicial de  $Fe(CTPEN)^{2+}$ , por tanto, puede suponerse que estas condiciones de reacción se aproximan al límite entre el segundo y pseudo primer orden. La  $k_2$  es determinada entonces a partir del ajuste de mínimos cuadrados a la siguiente expresión<sup>(2a)</sup>:

$$k_2 t + \frac{1}{[Ni^{2+}]_0 - [Fe(CTPEN)^{2+}]_0} \ln \left[ \frac{[Fe(CTPEN)^{2+}]_0 [Ni^{2+}]_t}{[Fe(CTPEN)^{2+}]_t [Ni^{2+}]_0} \right] \text{ ---(II)}$$

donde :

- $[Fe(CTPEN)^{2+}]_0$  = concentración inicial de  $Fe(CTPEN)^{2+}$
- $[Fe(CTPEN)^{2+}]_t$  = concentración de  $Fe(CTPEN)^{2+}$  al tiempo t
- $[Ni^{2+}]_0$  = concentración inicial de  $Ni^{2+}$
- $[Ni^{2+}]_t$  = concentración de  $Ni^{2+}$  al tiempo t

La constante de velocidad de segundo orden es la pendiente de la ecuación anterior. La concentración de  $Fe(CTPEN)^{2+}$  en cada punto se conoce a través de ley de Beer:

$$[Fe(CTPEN)^{2+}] = \frac{\text{Abs.}_{410}}{l \epsilon_{410}}$$

además, la concentración de  $Ni^{2+}$  está relacionada con la de  $Fe(CTPEN)^{2+}$  a través de la siguiente expresión<sup>(24)</sup> :

$$[Ni^{2+}] = [Ni^{2+}]_0 - [Fe(CTPEN)^{2+}]_0 + [Fe(CTPEN)^{2+}]_t$$

por tanto, es posible conocer todos los términos de la ecuación (II) en cada instante.

3.- La  $k_2$  se obtuvo también a partir de los experimentos efectuados en condiciones de segundo orden puro, usando la ecuación (II) en el proceso de datos.

En la tabla XIII se presentan las constantes de segundo orden obtenidas por los diferentes métodos.

Tabla XIII: Constantes de segundo orden  
obtenidas por diferentes métodos.

pH	método 1	método 2	método 3
2.21	3.188	3.189	2.79
2.31	2.270	2.743	2.18
2.45	1.441	1.368	1.44
2.53	0.855	1.001	----
2.66	0.485	0.515	----
2.81	0.131	0.195	----
3.00	0.053	0.088	----

método 1: ajuste de recta a la gráfica  
 $k_{obs}$  vs  $[Ni^{2+}]$

método 2: aproximación usando ecuación  
(II) para  $[Ni^{2+}] = 0.24$  mM

método 3: usando la ecuación (II) para las  
reacciones de 2<sup>o</sup> orden.

Puede notarse que los tres métodos conducen a valores  
semejantes de  $k_{zo}$ .

El comportamiento de la constante de segundo orden frente a  
pH y frente a  $H^+$  se muestra en la figura 17 y 18 respectivamente.  
(Los valores de  $k_{zo}$  en dichas figuras son los obtenidos por el  
método 1)

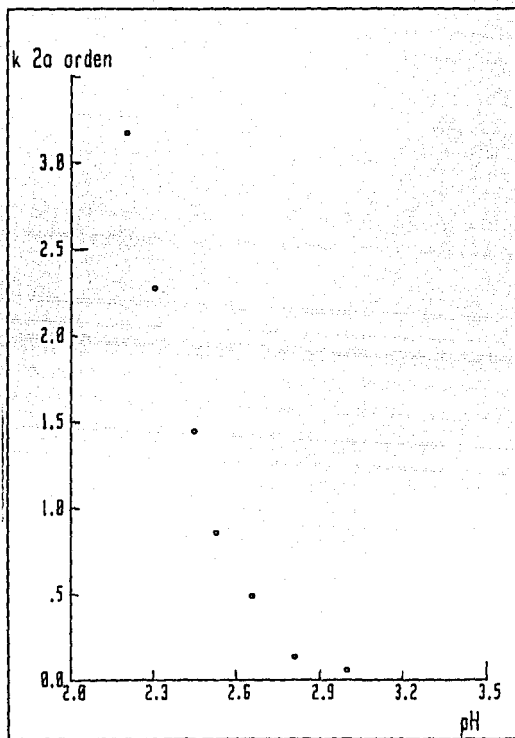


Fig. 17: gráfica de  $k_{2o}$  frente pH  
(  $k_{2o}$  en  $M^{-1} \text{seg}^{-1}$  ).

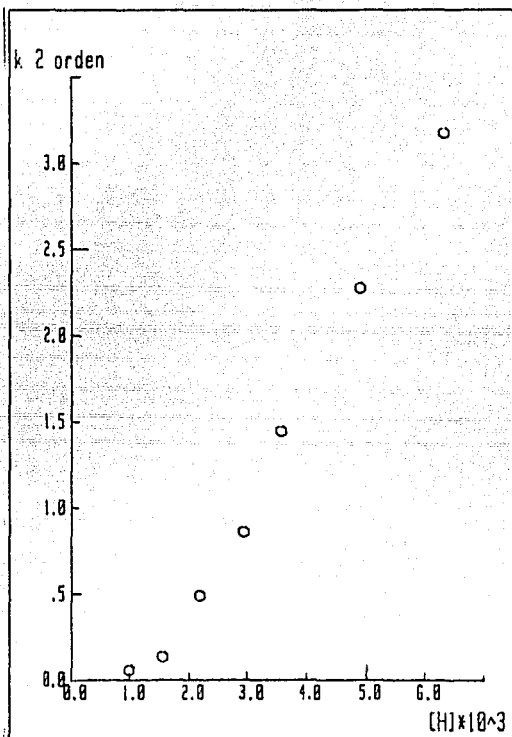


Fig 18: gráfica de  $k_2$  frente a la concentración de  $H^+$ . (  $k_2$  en  $M^{-1}seg^{-1}$  ).

Como puede observarse de las figuras 17 y 18 el comportamiento de  $k_{20}$  frente a pH y  $H^+$  es complicado. A fin de observar si la dependencia de  $k_{20}$  es respecto a  $[H^+]^2$ , se graficó  $k_{20}/[H^+]$  vs  $[H^+]$  obteniéndose la figura 19:

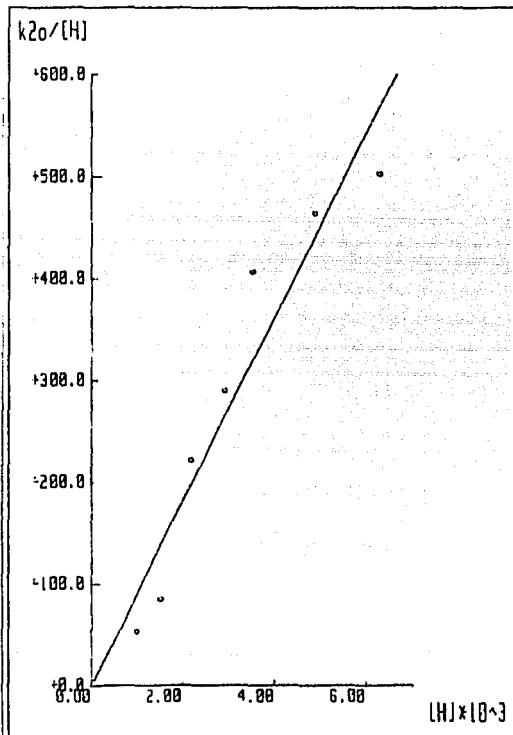


Fig 19: ajuste de recta a la función  $k_{20}/[H^+] = m[H^+] + c$

En lo que respecta a las reacciones efectuadas para observar la influencia de los iones  $\text{Cl}^-$  en la velocidad de reacción, las constantes de velocidad obtenidas para las disoluciones cuya fuerza iónica se ajustó con  $\text{KNO}_3$  son idénticas a aquellas ajustadas con  $\text{KCl}$ , por tanto se deduce que los iones  $\text{Cl}^-$  no se encuentran coordinados a los iones metálicos y consecuentemente no intervienen en la reacción. Lo anterior no es extraño, pues se sabe que aún en disoluciones que presentan altas concentraciones de  $\text{Cl}^-$ , es el  $\text{H}_2\text{O}$  quien normalmente se coordina a los iones metálicos.

En la tabla XIV se presenta la comparación de las constantes de pseudo primer orden obtenidas en las disoluciones cuya fuerza iónica se ajustó con  $\text{KNO}_3$ , con las correspondientes de  $\text{KCl}$ .

Tabla XIV: Comparación de las constantes de velocidad obtenidas en las disoluciones cuyo electrolito soporte es  $\text{KNO}_3$  con las correspondientes de  $\text{KCl}$ .

(  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$  )

$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{celd.}}$	$k_{\text{obs}} (\text{KNO}_3)$	$k_{\text{obs}} (\text{Cl}^-)$
9.17 mM	0.00479	0.00478
7.34 mM	0.00502	0.00499
3.66 mM	0.00398	0.00407

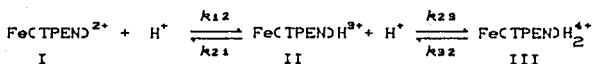


## ANALISIS DE RESULTADOS

Con base en los resultados generados es posible hacer las siguientes consideraciones:

a).- Como muestran las figuras 17 y 18, la constante de segundo orden presenta una clara dependencia de pH, además, en la figura 19 se puede observar que la dependencia de  $k_{20}/[H^+]$  respecto a  $[H^+]$  es lineal, esto se atribuye a la existencia de dos especies protonadas<sup>(25)</sup>:  $Fe(CTPEN)H^{3+}$  y  $Fe(CTPEN)_2H^{4+}$ .

por tanto es posible proponer que en las primeras etapas de la reacción, ésta es asistida por  $H^+$  según el siguiente esquema:



En donde la especie III es más reactiva ante la sustitución electrofílica que la especie II y ésta a su vez que la especie I; la velocidad observada a bajas concentraciones de  $Ni^{2+}$  y altas concentraciones de  $H^+$  depende de la velocidad con la que la especie III reacciona con  $Ni^{2+}$ .

La existencia de la especie  $Fe(CTPEN)H^{3+}$  ya ha sido propuesta<sup>(6)</sup> para explicar el comportamiento de la constante de 2° orden de la reacción:

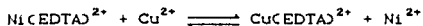


En el presente estudio los valores de pH son un poco menores a los empleados en la sustitución con  $\text{Cu}^{2+}$  y es por esto que la dependencia de la reacción con respecto a  $\text{H}^+$  es mayor, pues en el intervalo de pH estudiado la especie  $\text{Fe}(\text{TPEN})\text{H}^{3+}$  puede protonarse una vez mas para generar la especie  $\text{Fe}(\text{TPEN})_2\text{H}^{4+}$ .

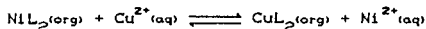
Como se mencionó en capítulos anteriores en el proceso de intercambio de  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$  en el quelato  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  no se observó cambio en el orden de reacción en el intervalo de pH y  $[\text{Cu}^{2+}]$  estudiado.

b).- Cuando se observa el comportamiento de las constantes de velocidad de pseudo primer orden frente a la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$ , (a pH constante), como se hizo notar anteriormente, existe un cambio en el orden de la reacción respecto a  $\text{Ni}^{2+}$ , desde primer orden en donde la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  presente, hasta orden cero, en donde un aumento en la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  no se refleja en la velocidad de la misma, es decir, la velocidad de reacción es independiente de la cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$  presente.

Este comportamiento de saturación ha sido ampliamente estudiado, p. ej. en las reacciones enzimáticas<sup>(20)</sup>. También se conocen ejemplos de este comportamiento para reacciones de intercambio metálico, como en el caso de la reacción<sup>(21)</sup>:

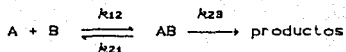


o en el proceso de extracción<sup>(27)</sup>:



donde L = 8- mercaptoquinoleína

En general el cambio en el orden de reacción se atribuye a la formación de un intermediario que involucra a ambos reactantes <sup>(28)</sup>:



en donde  $k_{23} \ll k_{12}$

El cambio en el orden de reacción implica un cambio en el paso determinante de reacción:

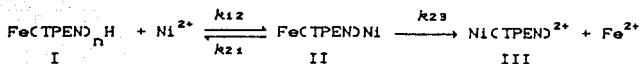
En condiciones de pseudo primer orden, p. ej. en exceso de B, cuando la cantidad de A presente es lo suficientemente pequeña, sucede que  $k_{12}[A][B] < k_{23}[AB]$ , en este punto, el paso determinante de la reacción es  $k_{12}$  y entonces la velocidad observada es proporcional a la cantidad de A presente.

Cuando se incrementa la concentración de A, llega un momento en que  $k_{12}[A][B] > k_{23}[AB]$ , y por tanto el paso determinante de reacción es  $k_{23}$ , consecuentemente la velocidad observada ya no depende de la concentración de A.

Este mecanismo ha sido propuesto por Margerum y colaboradores para la reacción de intercambio entre Ni(EDTA) y  $\text{Cu}^{2+}$  <sup>(15)</sup>, en el cual el intermediario AB corresponde al compuesto bimetalico NiEDTACu.

Puesto que la mayoría de las reacciones de intercambio metálico con ligantes multidentados proceden vía la formación de quelatos bimetalicos, y dado que se sabe que el TPEN puede formar este tipo de compuestos <sup>(16)</sup>, es posible plantear la existencia del intermediario  $\text{FeTPEN}(\text{Ni})$ .

Sin embargo, a diferencia de las reacciones antes mencionadas, en este caso el ión entrante es  $\text{Ni}^{2+}$ , entonces según el siguiente esquema:



donde  $n = 1$  o  $2$

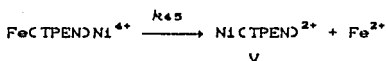
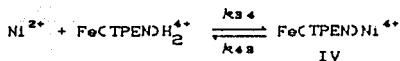
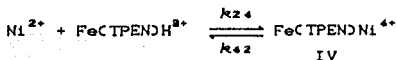
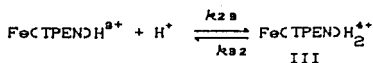
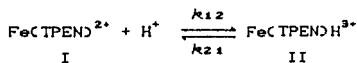
Es de esperarse que  $k_{23} \gg k_{12}$  puesto que el paso II a III involucra la salida de  $\text{Fe}^{2+}$ , y como se mencionó anteriormente, las reacciones que involucran al ión  $\text{Fe}^{2+}$  son mas veloces que las de  $\text{Ni}^{2+}$ . Por esto es razonable que el paso determinante de reacción cuando la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  es pequeña sea la formación del compuesto bimetalico, y cuando la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  aumenta, el paso determinante de reacción cambia a una etapa previa a la formación de éste, que es la protonación del compuesto  $\text{FeCTPEN)}$ .

Esto concuerda con el hecho de que la cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$  necesaria para causar el cambio en el orden de reacción dependa de pH: A medida que pH disminuye, el valor de  $k_p$  aumenta ( $k_p$ =constante de velocidad de protonación del complejo  $\text{FeCTPEN)}$ , esto implica que la cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$  necesaria para que :

$$k_p[\text{FeCTPEN}] = k_{12}[\text{FeCTPEN)}\text{H}^{2+n}][\text{Ni}^{2+}]$$

debe aumentar.

Con base en las consideraciones anteriores es posible proponer el siguiente mecanismo para la reacción estudiada:



En la tabla XV se presentan los números asociados a cada especie con el objeto de facilitar la lectura de las expresiones matemáticas que se desarrollan a continuación.

Tabla XV: números asociados a las especies involucradas en el mecanismo de reacción.

número	especie
I	$\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$
II	$\text{Fe}(\text{TPEN})\text{H}^{3+}$
III	$\text{Fe}(\text{TPEN})\text{H}_2^{4+}$
IV	$\text{Fe}(\text{TPEN})\text{Ni}^{4+}$
V	$\text{Ni}(\text{TPEN})^{2+}$

Puesto que tanto la especie II como la III cuando reaccionan con  $\text{Ni}^{2+}$ , se propone generan la especie IV, la expresión matemática para la constante de velocidad observada se complica enormemente si se considera que ambos procesos ocurren simultáneamente. Sin embargo, dependiendo de pH predominará alguna de las dos especies, a valores de pH de 2.81 y 3.00 se espera que la especie predominante sea  $\text{Fe}(\text{TPEN})\text{H}^{3+}$ , esto puede apreciarse en la figura 18, en donde  $k_{20}$  aparentemente presenta una relación lineal frente a  $[\text{H}^+]$  cuando  $\text{pH} = 2.81$  y  $3.00$ .

Con el fin de poder obtener información de las expresiones matemáticas, es que se plantean por separado los dos casos:

a).- Cuando  $\text{pH} < 2.8$  la especie predominante es  $\text{Fe}(\text{TPEN})\text{H}_2^{4+}$  y la reacción ocurre vía I II III IV y V.

b).- Cuando  $\text{pH} \geq 2.8$  la especie predominante es  $\text{Fe}(\text{TPEN})\text{H}^{3+}$  y la reacción ocurre vía I II IV y V.

En el apéndice 1 se desarrollan las expresiones matemáticas correspondientes a considerar que ambos procesos ocurren simultáneamente.

A partir del mecanismo de reacción propuesto y basándose en las aproximaciones anteriores es posible plantear las siguientes expresiones: (por simplicidad se expresan en términos del número anteriormente asociado a cada especie).

CASO 1:  $\text{pH} < 2.8$  :

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = -k_{12}[\text{I}] + k_{21}[\text{II}] = V_{\text{obs}} \quad \text{----- (1)}$$

$$\frac{d[\text{II}]}{dt} = k_{12}[\text{I}] - k_{21}[\text{II}] + k_{32}[\text{III}] - k_{23}[\text{II}] \quad \text{----- (2)}$$

$$\frac{d[\text{III}]}{dt} = k_{23}[\text{II}] - k_{32}[\text{III}] + k_{43}[\text{IV}] - k_{34}[\text{III}][\text{Ni}^{2+}] \quad \text{--- (3)}$$

$$\frac{d[\text{IV}]}{dt} = k_{34}[\text{III}][\text{Ni}^{2+}] - k_{43}[\text{IV}] - k_{45}[\text{IV}] \quad \text{----- (4)}$$

$$\frac{d[\text{V}]}{dt} = k_{45}[\text{IV}] \quad \text{----- (5)}$$

proponiendo la aproximación de estado estacionario para las especies II, III y IV entonces:

$$\frac{d[\text{II}]}{dt} = \frac{d[\text{III}]}{dt} = \frac{d[\text{IV}]}{dt} = 0 \quad \text{----- (6)}$$



y por lo tanto:

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{d[V]}{dt} = V_{obs} = k_{43}[IV] = k_{06}[I] \quad (7)$$

Esta aproximación es válida ya que no fue posible detectar la acumulación de ninguna especie diferente de Ni(CPEN),  $Fe^{2+}$  y  $Fe(CPEN)^{2+}$  en el transcurso de la reacción y por tanto las especies intermediarias propuestas están presentes en cantidades despreciables, cumpliendo entonces con las condiciones necesarias para proponer dicha aproximación<sup>(29)</sup>.

a partir de la ecuación (6) la ecuación (2) se puede plantear como:

$$k_{23}[II] + k_{21}[II] = k_{12}[I] + k_{22}[III] \quad (8)$$

despejando [II] de (8):

$$[II] = \frac{k_{12}[I] + k_{22}[III]}{k_{21} + k_{23}} \quad (9)$$

análogamente, de la ecuación (6), la ecuación (3) se puede escribir como:

$$[III](k_{22} + k_{24}[Ni^{2+}]) = k_{23}[II] + k_{43}[IV] \quad (10)$$

substituyendo <9> en <10>:

$$[\text{III}](k_{92} + k_{94}[\text{Ni}^{2+}]) = k_{29} \left[ \frac{k_{12}[\text{I}] + k_{92}[\text{III}]}{k_{21} + k_{29}} \right] + k_{94}[\text{IV}] \quad \text{--- (11)}$$

factorizando [III] :

$$[\text{III}] \left[ k_{92} + k_{94}[\text{Ni}^{2+}] - \frac{k_{29}k_{92}}{k_{21} + k_{29}} \right] = \frac{k_{12}k_{29}[\text{I}] + k_{94}(k_{29} + k_{21})[\text{IV}]}{k_{21} + k_{29}}$$

despejando [III] de la ecuación anterior:

$$[\text{III}] = \frac{k_{12}k_{29}[\text{I}] + k_{94}(k_{29} + k_{21})[\text{IV}]}{(k_{92} + k_{94}[\text{Ni}^{2+}])(k_{21} + k_{29}) - k_{29}k_{92}} \quad \text{---(12)}$$

de la ecuación <8> la ecuación <4> puede escribirse como:

$$[\text{IV}](k_{43} + k_{45}) = k_{94}[\text{III}][\text{Ni}^{2+}] \quad \text{---(13)}$$

substituyendo <12> en <13>:

$$[\text{IV}](k_{43} + k_{45}) = k_{94}[\text{Ni}^{2+}] \left[ \frac{k_{12}k_{29}[\text{I}] + k_{94}(k_{29} + k_{21})[\text{IV}]}{(k_{92} + k_{94}[\text{Ni}^{2+}])(k_{21} + k_{29}) - k_{29}k_{92}} \right] \quad \text{---(14)}$$

factorizando [IV] de la ecuación (14):

$$[IV] \left[ k_{43} + k_{45} - \frac{k_{34}k_{43}[Ni^{2+}](k_{21} + k_{23})}{k_{32} + k_{34}[Ni]}(k_{21} + k_{23}) - k_{32}k_{23} \right] = \frac{k_{12}k_{23}k_{34}[I][Ni^{2+}]}{k_{32} + k_{34}[Ni]}(k_{21} + k_{23}) \quad (15)$$

despejando [IV] de la ecuación (15) :

$$[IV] = \frac{k_{12}k_{23}k_{34}[I][Ni^{2+}]}{k_{43} + k_{45} - [k_{32} + k_{34}[Ni]](k_{21} + k_{23}) - k_{32}k_{23} - k_{34}k_{43}[Ni]}(k_{21} + k_{23})$$

cancelando términos, la expresión anterior se reduce a:

$$[IV] = \frac{k_{12}k_{23}k_{34}[I][Ni^{2+}]}{k_{32}k_{21}(k_{43} + k_{45}) + k_{45}k_{34}[Ni]}(k_{21} + k_{23}) \quad (16)$$

y según la ecuación (7),  $V_{obs} = k_{45}[IV] = k_{obs}[I]$  por lo tanto:

$$k_{obs} = \frac{k_{12}k_{23}k_{34}k_{45}[I][Ni^{2+}]}{k_{32}k_{21}(k_{43} + k_{45}) + k_{45}k_{34}[Ni]} \quad (17)$$

Que es la expresión de la constante de pseudo primer orden. Cuando la concentración de  $Ni^{2+}$  es pequeña, de tal forma que el segundo término del denominador es despreciable frente al primero, la expresión se simplifica a:

$$k_{obs} = \frac{k_{12}k_{23}k_{34}k_{45}[Ni^{2+}]}{k_{22}k_{21}(k_{43} + k_{45})} = k'[Ni^{2+}] = k_{20}[Ni^{2+}] \quad \text{--- (18)}$$

lo cual concuerda con el comportamiento observado a bajas concentraciones de  $Ni^{2+}$ . Cuando por el contrario la concentración de  $Ni^{2+}$  es grande, la expresión (17) se puede simplificar a:

$$k_{obs} = \frac{k_{12}k_{23}k_{34}k_{45}[I][Ni^{2+}]}{k_{45}k_{34}[Ni](k_{21} + k_{23})} = \frac{k_{12}k_{23}}{(k_{21} + k_{23})} \quad \text{--- (19)}$$

la expresión (19) es independiente de la concentración de  $Ni^{2+}$  lo cual concuerda con el comportamiento observado.

CASO 2:  $pH \geq 2.8$

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_{12}[I] + k_{21}[II] = V_{obs} \quad \text{--- (20)}$$

$$\frac{d[II]}{dt} = -k_{21}[II] - k_{24}[II][Ni^{2+}] + k_{12}[I] + k_{42}[IV] \quad \text{--- (21)}$$

$$\frac{d[III]}{dt} = -k_{34}[III] + k_{23}[II][Ni^{2+}] - k_{42}[III] \quad \text{--- (22)}$$

$$\frac{d[IV]}{dt} = k_{42}[III] \quad \text{--- (23)}$$

a partir de la ecuación (8) la ecuación (21) se puede expresar como:

$$k_{24}[III][Ni^{2+}] + k_{21}[III] = k_{12}[I] + k_{42}[IV] \text{ ----- (24)}$$

despejando [III] de (24) :

$$[III] = \frac{k_{12}[I] + k_{42}[IV]}{k_{21} + k_{24}[Ni^{2+}]} \text{ ----- (25)}$$

usando la ecuación (6), la ecuación (22) puede expresarse como:

$$k_{45}[IV] + k_{42}[IV] = k_{24}[III][Ni^{2+}] \text{ ----- (26)}$$

factorizando la ecuación (26):

$$(k_{45} + k_{42})[IV] = k_{24}[III][Ni^{2+}] \text{ ----- (27)}$$

substituyendo (25) en (27):

$$(k_{45} + k_{42})[IV] = k_{24}[Ni^{2+}] \left[ \frac{k_{12}[I] + k_{42}[IV]}{k_{21} + k_{24}[Ni^{2+}]} \right] \text{ ----- (28)}$$

reordenando (28) se obtiene:

$$\left[ k_{42} + k_{45} - \frac{k_{24}[Ni^{2+}]}{k_{21} + k_{24}[Ni^{2+}]} \right] [IV] = \frac{k_{12}k_{24}[Ni^{2+}][I]}{k_{21} + k_{24}[Ni^{2+}]} \quad (29)$$

o reordenando nuevamente:

$$\left[ \frac{Ck_{42} + k_{45} - Ck_{21} - k_{24}[Ni^{2+}] - k_{24}[Ni^{2+}]}{k_{21} + k_{24}[Ni^{2+}]} \right] [IV] = \frac{k_{12}k_{24}[Ni^{2+}][I]}{k_{21} + k_{24}[Ni^{2+}]} \quad (30)$$

despejando [IV] de (30):

$$[IV] = \frac{k_{12}k_{24}[I][Ni^{2+}]}{Ck_{42} + k_{45} - Ck_{21} - k_{24}[Ni^{2+}] - Ck_{24}k_{42}[Ni^{2+}]} \quad (31)$$

substituyendo (31) en (7) y cancelando términos semejantes:

$$V_{obs} = \frac{k_{12}k_{24}k_{45}[I][Ni^{2+}]}{k_{21}(Ck_{42} + k_{45}) + k_{45}k_{24}[Ni^{2+}]} \quad (32)$$

Dado que las condiciones de reacción son de pseudo primer orden entonces:

$$V_{obs} = k_{obs}[I] \quad \text{-----} \quad (33)$$

por lo tanto, la expresión de la constante de velocidad observada es :

$$k_{obs} = \frac{k_{12}k_{24}k_{45}[Ni^{2+}]}{k_{21}(k_{42}+k_{45}) + k_{45}k_{24}[Ni^{2+}]} \quad (34)$$

Cuando la concentración de  $Ni^{2+}$  es muy pequeña, entonces la expresión (34) se puede simplificar a:

$$k_{obs} = \frac{k_{12}k_{24}k_{45}[Ni^{2+}]}{k_{21}(k_{42} + k_{45})} = k''[Ni^{2+}] \quad \text{-----} \quad (35)$$

La expresión (35) corresponde a la constante de 2° orden para el proceso, lo cual concuerda con el comportamiento observado a bajas concentraciones de  $Ni^{2+}$ . Cuando la concentración de  $Ni^{2+}$  es alta, la expresión (34) se reduce a:

$$k_{obs} = \frac{k_{12}k_{24}k_{45}[Ni^{2+}]}{k_{45}k_{24}[Ni^{2+}]} = k_{12} \quad \text{-----} \quad (36)$$

que al igual que la expresión (19) es independiente de la concentración de  $Ni^{2+}$ .

Como puede notarse, en ambos casos  $pH \geq 2.8$  y  $pH < 2.8$ , la expresión de la velocidad observada es isomorfa y en ambos casos refleja el comportamiento observado.

Tanto la ecuación (34) como la ecuación (17) pueden ser ordenadas de tal forma que generen una expresión lineal respecto a la concentración de  $Ni^{2+}$ , usando como ejemplo la ecuación (34):

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{k_{21}(k_{42}+k_{45})}{k_{12}k_{24}k_{45}[Ni^{2+}]} + \frac{1}{k_{12}} \quad \text{----- (37)}$$

la ecuación (37) es tan solo el inverso de la ecuación (34). Multiplicando (37) por  $[Ni^{2+}]$ :

$$\frac{[Ni^{2+}]}{k_{obs}} = \frac{k_{21}(k_{42}+k_{45})}{k_{12}k_{24}k_{45}} + \frac{[Ni^{2+}]}{k_{12}} \quad \text{----- (38)}$$

que puede expresarse como:

$$\frac{[Ni^{2+}]}{k_{obs}} = \frac{1}{b} + \frac{[Ni^{2+}]}{a} \quad \text{----- (39)}$$

La expresión que se obtiene si se usa la ecuación (17) en lugar de la (34) es semejante a la ecuación anterior, en ambos casos  $b = k_{20}$ .

En las figuras 20 a 26 se muestra el ajuste de mínimos cuadrados de las diferentes  $k_{obs}$  empleando la ecuación (39). En



la tabla XVI se muestran los parámetros  $a$  y  $b$  obtenidos en la regresión lineal de dicha ecuación.

Tabla XVI: valores de los parámetros de la ecuación (39) obtenidos por la regresión lineal de la misma para los diferentes valores de pH.

(  $a$  en  $\text{seg}^{-1}$  y  $b$  en  $\text{M}^{-1}\text{seg}^{-1}$  ).

pH	$a$ $\times 10^3$	$b$	corr.
2.21	5.005	3.759	.9981
2.31	3.060	2.747	.9997
2.45	1.364	1.730	.9979
2.53	0.690	1.117	.9996
2.66	0.334	0.641	.9986
2.81	0.105	0.187	.9976
3.00	0.034	0.108	.9972

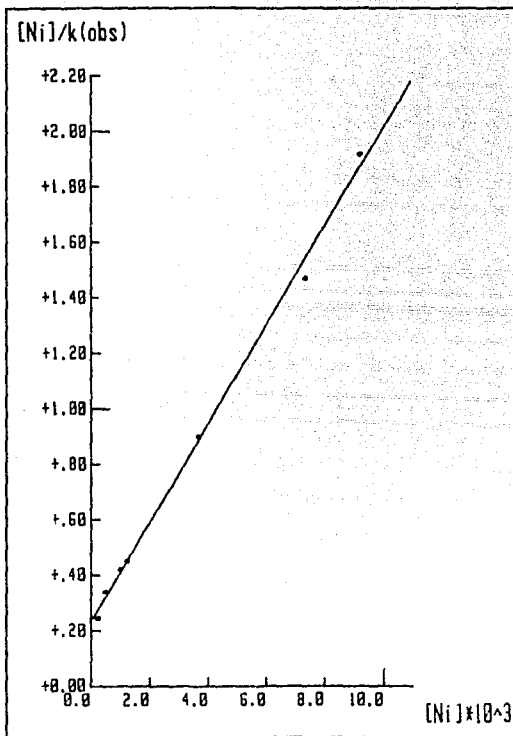


Fig 20: regresión lineal de los puntos generados por la ecuación (30). pH =2.21  
 (  $[Ni^{2+}]$  en mol/l y  $k_{obs}$  en  $\text{seg}^{-1}$  )

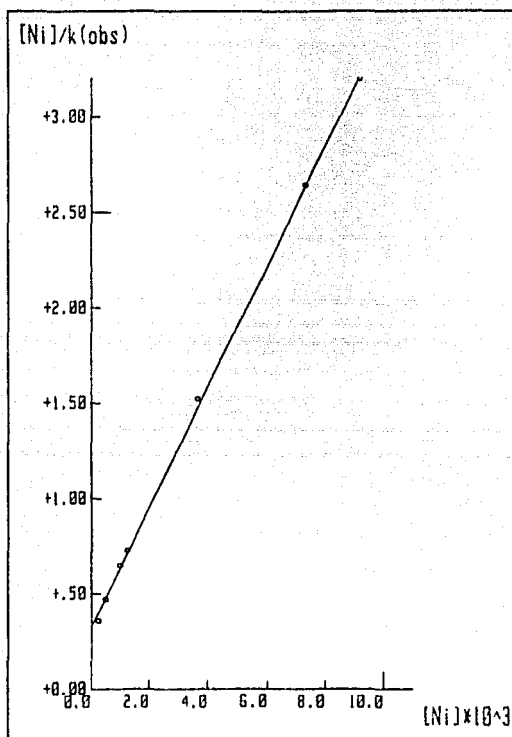


Fig 21: regresión lineal de los puntos generados por la ecuación (39). pH = 2.31.  
 $C$   $[\text{Ni}^{2+}]$  en mol/l y  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$

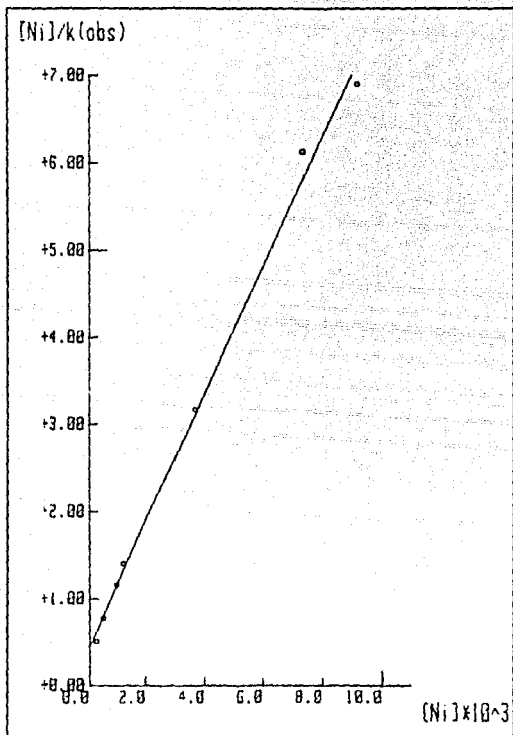


Fig 22: regresión lineal de los puntos generados por la ecuación (39). pH = 2.45  
 $[Ni^{2+}]$  en mol/l y  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$

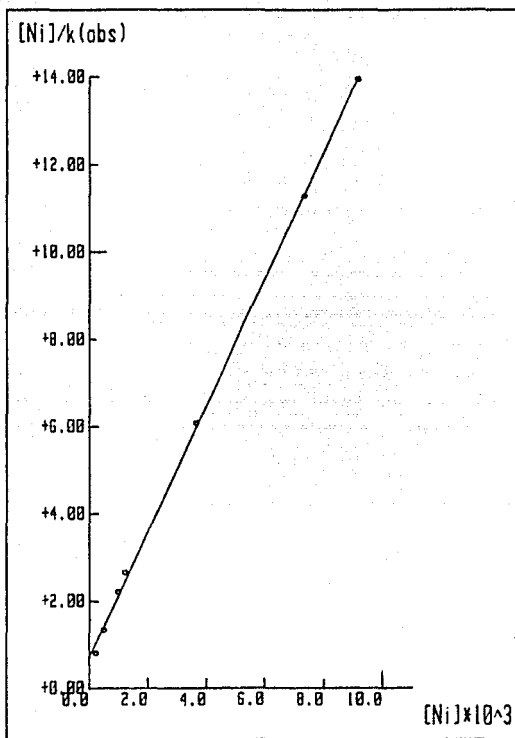


Fig 23: regresión lineal de los puntos generados por la ecuación (30). pH =2.53  
 C  $[Ni^{2+}]$  en mol/l y  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$

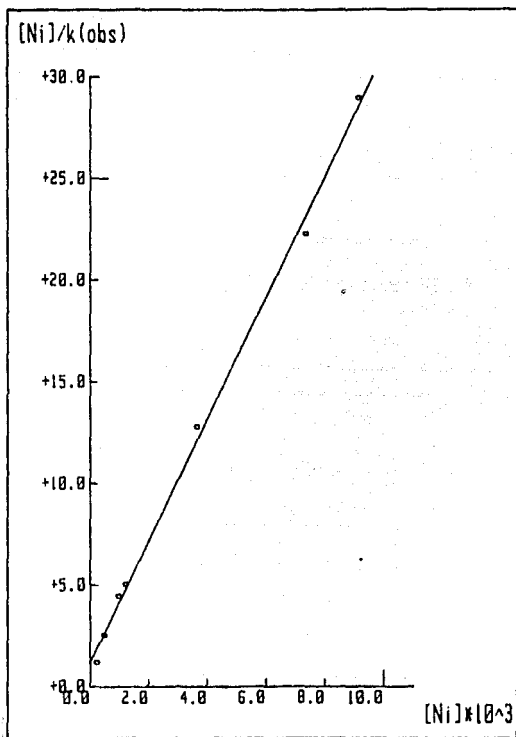


Fig 24: regresión lineal de los puntos generados por la ecuación (30). pH =2.66  
(  $[Ni^{2+}]$  en mol/l y  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$  )

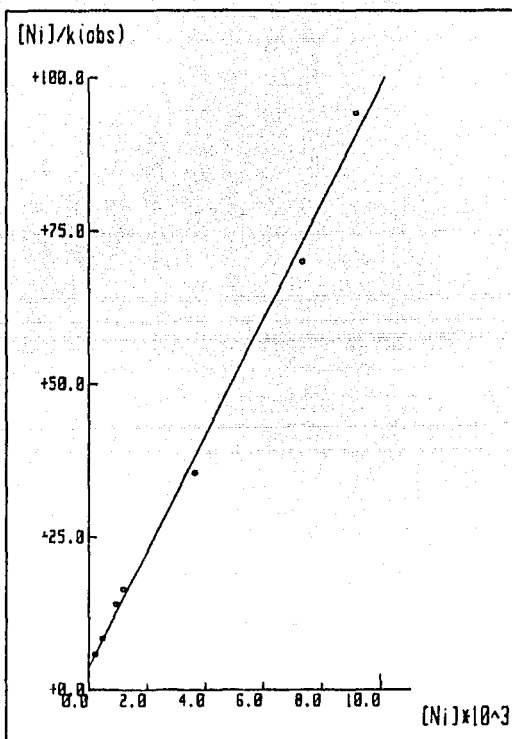


Fig 25: regresión lineal de los puntos generados por la ecuación (39). pH = 2.81  
 (  $[Ni^{2+}]$  en mol/l y  $k_{obs}$  en  $seg^{-1}$  )

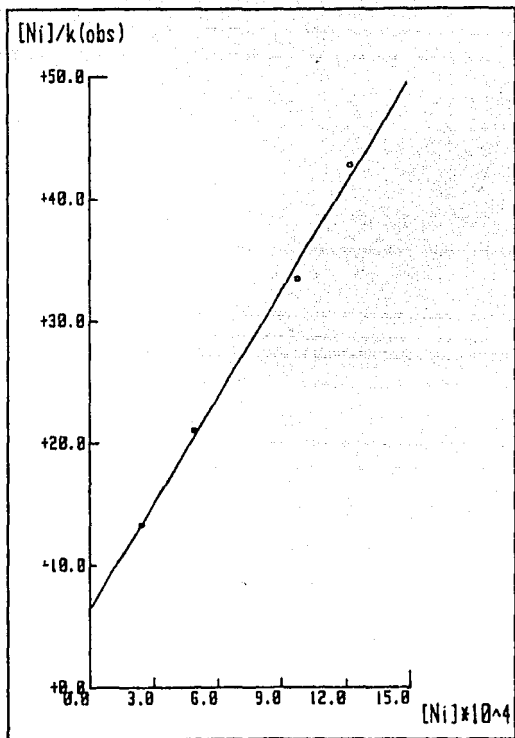


Fig 28: regresión lineal de los puntos generados por la ecuación (39). pH = 3.00  
 C ( $Ni^{2+}$ ) en mol/l y  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$ )



usando los valores de  $a$  y  $b$  presentados en la tabla XVI, en las figuras 27 y 28 se muestran las diferentes curvas generadas a partir de la ecuación :

$$k_{obs} = \frac{ab[Ni^{2+}]}{a + b[Ni^{2+}]} \quad \text{-----} \quad (40)$$

que es la expresión no lineal de la ecuación (39) y es equivalente a la ecuación (37) y (19).

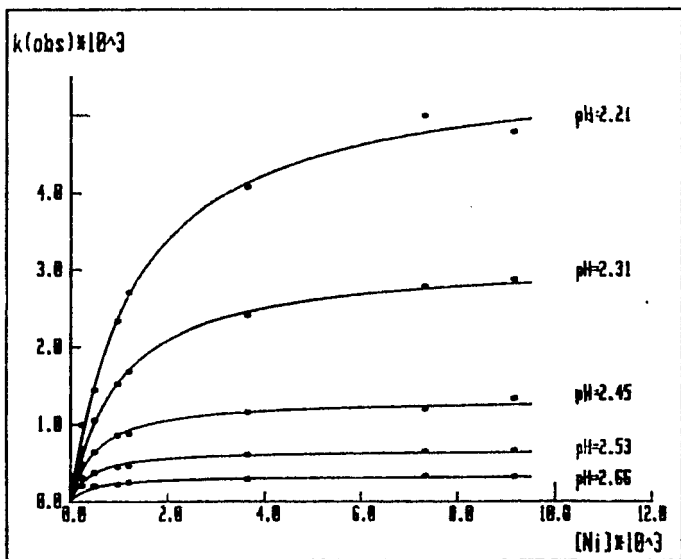


Fig 27: Gráfica de la ecuación (40) para algunos de los valores de pH en estudio.  
 $[Ni^{2+}]$  en mol/l y  $k_{obs}$  en  $seg^{-1}$

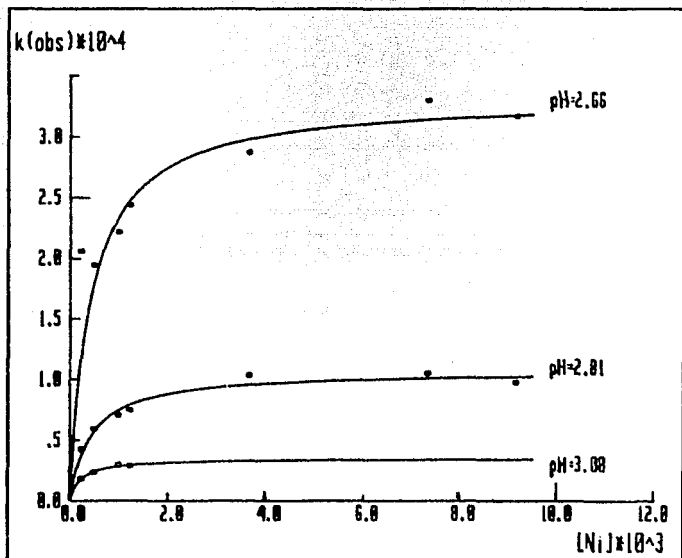


Fig 28: Grafica de la ecuación (40) para algunos de los valores de pH en estudio.  
 $C(\text{Ni}^{2+})$  en mol/l y  $k_{\text{obs}}$  en  $\text{seg}^{-1}$

En la tabla XVII se presenta la comparación de las de las constantes de 2° orden obtenidas por diversos métodos.

Tabla XVII: Constantes de segundo orden obtenidas por diferentes métodos: ( $k_{20}$  en  $M^{-1}seg^{-1}$ ).

pH	método 1	método 2	método 3	método 4
2.21	3.168	3.189	3.759	2.79
2.31	2.270	2.743	2.747	2.18
2.45	1.441	1.368	1.730	1.44
2.53	0.855	1.001	1.117	----
2.66	0.465	0.515	0.641	----
2.81	0.131	0.195	0.187	----
3.00	0.053	0.088	0.108	----

método 1: ajuste de recta a la gráfica  $k_{obs}$  vs  $[Ni^{2+}]$

método 2: aproximación usando ecuación (II) para  $[Ni^{2+}] = 0.24$  mM.

método 3: ajuste de recta de la ecuación (39).  
( $b = k_{20}$ ).

método 4: usando la ecuación (II) para las reacciones de 2° orden.

En la figura 29 se presenta la comparación de los valores de  $k_{20}$  obtenidos por los tres primeros métodos.

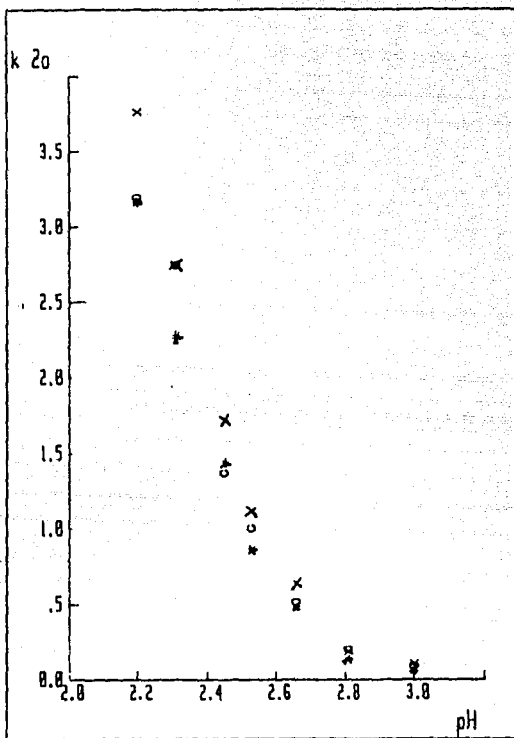


Fig 29: comparación de las constantes de segundo orden obtenidas por varios métodos. (  $k_{20}$  en  $M^{-1}seg^{-1}$  )  
 met.1 (\*): por ajuste de recta a la gráfica de  $k_{obs}$  vs  $[Ni^{2+}]$   
 met.2 (o): por ajuste de ec. de 2° orden para  $[Ni^{2+}] = 0.24$  mM  
 met.3 (x): extrapolado de la ordenada al origen de la ec. (39)

A pesar de que los valores de  $k_{obs}$  obtenidos por diferentes métodos no son idénticos, es claro que la tendencia es la misma.

Retomando la ecuación (40):

$$k_{obs} = \frac{ab[Ni^{2+}]}{a + b[Ni^{2+}]}$$

cuando la concentración de  $Ni^{2+}$  es grande entonces  $a \ll b[Ni^{2+}]$  y consecuentemente la ecuación anterior se simplifica a:

$$k_{obs} = a$$

En la tabla XVIII se presenta la comparación entre el valor límite de  $k_{obs}$ , calculado anteriormente, (pag 47) y el correspondiente valor de  $a$ .

Tabla XVIII: valores obtenidos para el límite de  $k_{obs}$  y el parámetro  $a$  de la ec. (40).

( $a$  y  $k_{obs}$  en  $seg^{-1}$ )

pH	$a$ $\times 10^3$	$k_{obs}(lim)$ $\times 10^3$
2.21	5.005	4.88
2.31	3.060	2.82
2.45	1.364	1.26
2.53	0.690	0.654
2.66	0.334	0.323
2.81	0.105	0.101
3.00	0.034	0.028

Como se puede observar de la tabla anterior los valores generados a través del mecanismo propuesto son muy cercanos a los calculados previamente.

## CONCLUSIONES

1.- En lo concerniente al análisis cinético diferencial, la velocidad observada para la reacción :



es considerablemente menor que la correspondiente a la reacción con  $\text{Cu}^{2+}$  :



p. ej. a pH = 3.00 la constante de segundo orden para la reacción con  $\text{Ni}^{2+}$  es de  $0.053 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$ , mientras que para la reacción con  $\text{Cu}^{2+}$  es de  $2.015^{10}$ . Esto permite que en una disolución que contiene  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  ( en concentraciones aproximadas de  $1 \times 10^{-8}$  M.), pueda cuantificarse la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  presente si se agrega a esta mezcla una pequeña cantidad de  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  (en concentración aproximada  $1 \times 10^{-4}$  M ), la velocidad de desaparición de la especie  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$  estará determinada, ( a pH= 3.2 ), por:

$$V_{\text{obs}} = 2.015 [\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}]$$

debido a que la contribución de la especie  $\text{Ni}^{2+}$  a la velocidad observada es despreciable.

Estudios posteriores de la sustitución de  $\text{Fe}^{2+}$  en el quelato  $\text{Fe}(\text{TPEN})$  por los iones  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$  permitirán determinar si es posible implementar éste método para éstos iones.



2. - El mecanismo de reacción propuesto:

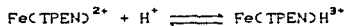
El mecanismo de reacción propuesto explica adecuadamente el comportamiento de ésta en varios puntos:

- Cuando la concentración de  $Ni^{2+}$  es pequeña, la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la cantidad de  $Ni^{2+}$  y  $Fe(PTEN)^{2+}$  presentes; es decir, el comportamiento cinético de la reacción es de segundo orden.
- Cuando la reacción presenta un comportamiento de segundo orden, la reacción es catalizada por la presencia de protones en el medio.
- El cambio en el orden de reacción con respecto a la concentración de  $Ni^{2+}$ , para generar un comportamiento cinético de orden cero con respecto a éste.
- La dependencia en la concentración de protones de la cantidad de  $Ni^{2+}$  necesaria para causar el cambio en el orden de reacción.
- Los valores obtenidos a partir del mecanismo propuesto para la constante de velocidad cuando la concentración de  $Ni^{2+}$  es alta, concuerdan con los experimentales.

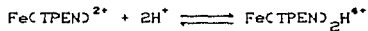
Sin embargo, puesto que existe incertidumbre en el valor de la constante de segundo orden para los diferentes valores de pH, y dado que dicha constante se determinó por métodos indirectos, (salvo en las tres reacciones que se efectuaron en condiciones de

segundo orden), es necesario corroborar el valor de esta constante a diversos pH, efectuando un estudio en condiciones de segundo orden.

Una vez ratificado el mecanismo de la reacción, es necesario evaluar tanto la constante de equilibrio como las de velocidad de los procesos:



y



Por lo tanto, este trabajo abre la puerta a estudios posteriores que permitan esclarecer las proposiciones que en el presente trabajo se sustentan.

## APENDICE 1



proponiendo la aproximación de estado estacionario para las especies II, III y IV entonces:

$$\frac{d[II]}{dt} = \frac{d[III]}{dt} = \frac{d[IV]}{dt} = 0 \quad \text{----- (6)}$$

y por lo tanto:

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{d[V]}{dt} = V_{obs} = k_{45}[IV] = k_{06}[I] \quad \text{---- (7)}$$

de la ecuación (6) y reorganizando (2):

$$[III](k_{21} + k_{23} + k_{24}[N1]) = k_{12}[I] + k_{32}[III] + k_{42}[IV] \quad \text{---- (8)}$$

despejando (2) de la ecuación (8):

$$[III] = \frac{k_{12}[I] + k_{32}[III] + k_{42}[IV]}{k_{21} + k_{23} + k_{24}[N1]} \quad \text{----- (9)}$$

de la ecuación (6) y reordenando la ecuación (3):

$$[III](k_{32} + k_{34}[N1]) = k_{23}[II] + k_{43}[IV] \quad \text{----- (10)}$$

substituyendo (9) en (10):

$$[III](k_{32} + k_{34}[N1]) = k_{23} \left[ \frac{k_{12}[I] + k_{32}[III] + k_{42}[IV]}{k_{21} + k_{23} + k_{24}[N1]} \right] + k_{43}[IV] \quad (11)$$

reagrupando términos en la ecuación (11):

$$\begin{aligned}
 \text{[III]} \left[ k_{32} + k_{34}[N_1] - \frac{k_{23}k_{32}}{k_{21} + k_{23} + k_{24}[N_1]} \right] &= \\
 = \frac{k_{23}(k_{12}[I] + k_{42}[IV]) + k_{43}[IV](k_{21} + k_{23} + k_{24}[N_1])}{(k_{32} + k_{34}[N_1])(k_{21} + k_{23} + k_{24}[N_1]) - k_{23}k_{32}} &\text{--- (12)}
 \end{aligned}$$

despejando [III] de la ecuación (12):

$$\text{[III]} = \frac{k_{23}(k_{12}[I] + k_{42}[IV]) + k_{43}[IV](k_{21} + k_{23} + k_{24}[N_1])}{(k_{43}[IV] + k_{34}[N_1])(k_{21} + k_{23} + k_{24}[N_1]) - k_{23}k_{32}} \text{--- (13)}$$

a partir de la ecuación (8), la ecuación (4) se puede expresar como:

$$\text{[IV]}(k_{42} + k_{43} + k_{45}) = k_{34}[\text{III}][N_1] + k_{24}[\text{II}][N_1] \text{----- (14)}$$

substituyendo (9) en (14):

$$\text{[IV]}(k_{42} + k_{43} + k_{45}) = k_{34}[\text{III}][N_1] + k_{24}[N_1] \left[ \frac{k_{12}[I] + k_{32}[\text{III}] + k_{42}[IV]}{k_{21} + k_{23} + k_{24}[N_1]} \right]$$

(15)

reagrupando términos en la ecuación anterior:

$$\text{[IV]} \left[ \frac{(k_{42} + k_{43} + k_{45})(k_{21} + k_{23} + k_{24}[N_1]) - k_{24}k_{42}[N_1]}{k_{21} + k_{23} + k_{24}[N_1]} \right] =$$

$$\text{[III]} \left[ \frac{k_{34}[N_1]Ck_{21}+k_{23}+k_{24}[N_1] + k_{24}k_{32}[N_1]}{k_{21} + k_{23} + k_{24}[N_1]} \right] + \frac{k_{12}k_{24}[I][N_1]}{k_{21}+k_{23}+k_{24}[N_1]}$$

(16)

multiplicando la expresión anterior por  $k_{21}+k_{23}+k_{24}[N_1]$ :

$$\text{[IV]} \left[ Ck_{42}+k_{43}+k_{45} \right] Ck_{21}+k_{23}+k_{24}[N_1] - k_{24}k_{42}[N_1] = k_{12}k_{24}[I][N_1]$$

$$+ \text{[III]} \left[ k_{34}[N_1]Ck_{21}+k_{23}+k_{24}[N_1] + k_{24}k_{32}[N_1] \right] \text{-----} \quad (17)$$

substituyendo (13) en (17):

$$\begin{aligned} \text{[IV]} \left[ Ck_{42}+k_{43}+k_{45} \right] Ck_{21}+k_{23}+k_{24}[N_1] - k_{24}k_{42}[N_1] &= k_{12}k_{24}[I][N_1] \\ + \left[ \left[ k_{23}Ck_{12}[I]+k_{42}[IV] \right] + k_{43}[IV]Ck_{21}+k_{23}+k_{24}[N_1] \right] &\left[ k_{34}[N_1]Ck_{21} + \right. \\ k_{23}+k_{24}[N_1] + k_{24}k_{32}[N_1] \left. \right] &\left[ Ck_{32} + k_{34}[N_1] \right] Ck_{21} + k_{23} + k_{24}[N_1] \\ - k_{23}k_{32} & \left. \right]^{-1} \text{-----} \quad (18) \end{aligned}$$

Agrupando términos del lado derecho de la ecuación (18):

$$\begin{aligned}
 & \text{[IV]} \left[ (k_{42} + k_{43} + k_{45})(k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) - k_{24}k_{42}[Ni] \right] = \\
 & \left[ \text{[IV]} \left[ k_{23}k_{34}k_{43}[Ni](k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) + k_{23}k_{32}k_{24}k_{42}[Ni] + \right. \right. \\
 & + k_{24}k_{32}k_{43}[Ni](k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) + k_{34}k_{43}[Ni](k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni])^2 \left. \right] \\
 & + \text{[I]} \left[ k_{12}k_{24}[Ni](k_{32} + k_{34}[Ni])(k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) - k_{23}k_{32} \right. \\
 & + k_{12}k_{23}k_{34}[Ni](k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) + k_{12}k_{23}k_{24}k_{32}[Ni] \left. \right] \left[ (k_{32} + \right. \\
 & \left. k_{34}[Ni])(k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) - k_{23}k_{32} \right]^{-1} \quad \text{----- (19)}
 \end{aligned}$$

agrupando términos en la ecuación (19):

$$\begin{aligned}
 & \text{[IV]} \left[ \left[ (k_{42} + k_{43} + k_{45})(k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) - k_{24}k_{42}[Ni] \right] \left[ (k_{32} + \right. \right. \\
 & \left. k_{34}[Ni])(k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) - k_{23}k_{32} \right] - k_{23}k_{34}k_{42}[Ni](k_{21} + \\
 & k_{23} + k_{24}[Ni]) - k_{23}k_{32}k_{42}k_{24}[Ni] - k_{24}k_{32}k_{43}[Ni](k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) \\
 & \left. - k_{34}k_{43}[Ni](k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni])^2 \right] = \\
 & \text{[I]} \left[ k_{12}k_{24}[Ni](k_{32} + k_{34}[Ni])(k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) - k_{23}k_{32} \right. \\
 & \left. + k_{12}k_{23}k_{34}[Ni](k_{21} + k_{23} + k_{24}[Ni]) + k_{12}k_{23}k_{24}k_{32}[Ni] \right] \quad \text{--- (20)}
 \end{aligned}$$

despejando [IV] de la ecuación (20) y reordenando:



$$\begin{aligned}
 [IV] = & \left[ [I] \left[ k_{12}k_{24}k_{32}[Ni](k_{21}+k_{23}+k_{24}[Ni]) + k_{12}k_{24}k_{34}[Ni]^2 \right] \right. \\
 & \left. (k_{21}+k_{23}+k_{24}[Ni]) - k_{32}k_{23} + k_{12}k_{23}k_{34}[Ni](k_{21} + k_{23} \right. \\
 & \left. + k_{24}[Ni]) + k_{12}k_{23}k_{32}k_{24}[Ni] \right] \left[ (k_{42}+k_{45})(k_{32}+k_{34}[Ni]) + \right. \\
 & \left. k_{43}k_{32} \right] (k_{21}+k_{23}+k_{24}[Ni])^2 - \left[ k_{42}k_{23}k_{32} + k_{32}k_{24}[Ni] + \right. \\
 & \left. k_{24}k_{34}[Ni]^2 + k_{34}k_{23}[Ni]) + k_{43}(k_{23}k_{32} + k_{24}k_{32}[Ni]) + \right. \\
 & \left. k_{45}k_{23}k_{32} \right] (k_{21}+k_{23}+k_{24}[Ni])^{-1} \quad \text{-----} \quad (21)
 \end{aligned}$$

y puesto que  $V_{obs} = k_{45}[IV] = k_{obs}[I]$ , entonces:

$$k_{obs} = \frac{k_{45}}{[I]} \quad \text{---} \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
 k_{obs} = & \left[ k_{12}k_{24}k_{32}k_{45}[Ni](k_{21}+k_{23}+k_{24}[Ni]) + k_{12}k_{24}k_{34}k_{45}[Ni]^2 \right] \times \\
 & (k_{21}+k_{23}+k_{24}[Ni]) - k_{32}k_{23}k_{45} + k_{12}k_{23}k_{34}k_{45}[Ni](k_{21} + k_{23} \\
 & + k_{24}[Ni]) + k_{12}k_{23}k_{32}k_{24}k_{45}[Ni] \left[ (k_{42}+k_{45})(k_{32}+k_{34}[Ni]) + \right. \\
 & \left. k_{43}k_{32} \right] (k_{21}+k_{23}+k_{24}[Ni])^2 - \left[ k_{42}k_{23}k_{32} + k_{32}k_{24}[Ni] + \right. \\
 & \left. k_{24}k_{34}[Ni]^2 + k_{34}k_{23}[Ni]) + k_{43}(k_{23}k_{32} + k_{24}k_{32}[Ni]) + \right. \\
 & \left. k_{45}k_{23}k_{32} \right] (k_{21}+k_{23}+k_{24}[Ni])^{-1}
 \end{aligned}$$

que es la expresión de la constante de velocidad de pseudo primer orden.

## BIBLIOGRAFIA

- (1)- Pausch, J. B. and Margerum, D. W. *Anal. Chem.* (1968), 41, [2], 226.
- (2)- Margerum, D. W.; Pausch, J. B. and Nyssen, G. A. *Anal. Chem.* (1969), 41, [2], 233.
- (3)- Anderegg, G. und Wenk, F. *Helv. Chim. A.* (1967), 68, [1], 2330.
- (4)- Schwarzenbach, G. *Helv. Chim. A.* (1953), 36, 581.
- (5)- Moreno-Esparza, R.; Ruiz-Ramirez, L.; Solans, X. y Marin-Becerra A. *Acta Cristalografica.* en prensa
- (6)- Moreno Esparza R. Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM, México, 1985.
- (7)- Anderegg, G.; Hubmann, E.; Podder, N. und Wenk, W. *Helv. Chim. A.* (1977), 60, [1], 123.
- (8)- Toftlund, H. and Yde-Andersen, S. A. *Chem. Sca.* (1981), A35, 575.
- (9)- Irving, H. and Williams, R. J. P. *J. Chem. Soc.* (1953), 3192.
- (10)- Boggess, R. K.; Hughes, J. W.; and Chew, C. W. *J. Inorg. Nuc. Chem.* (1981), 43, 939.
- (11)- Droshow, J. H. *Biochem. and Biophys. Res. Comm.* (1986), 139, [1], 330.
- (12)- Gagné, R. R.; Krew, R. P.; Dodge, J. A.; Marsh, R. E. and McCool, M. *Inorg. Chem.* (1982), 21, 254.
- (13)- Gagné, R. R.; Krew, R. P. and Dodge, J. *Adv. Chem. Ser.* (1982), [201], 139.
- (14)- Cook, C. M. and Long, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* (1958), 80, [5], 33.
- (15)- Bydaley, T. J. and Margerum, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* (1961), 83, 4326.
- (16)- Margerum, D. W. *J. Phys. Chem.* (1959), 63, 336.

- (17)- Margerum, D. W. et al. *Inorg. Chem.* (1962), 1, [4], 852.
- (18)- Margerum, D. W. et al. *Inorg. Chem.* (1963), 2, [4], 667.
- (19)- Margerum, D. W.; Menardi P. J. and Janes D. L. *Inorg. Chem.* (1967), 2, [6], 283.
- (20)- Smith, G. F. and Margerum, D. W. *Inorg. Chem.* (1969), 8, [1], 235.
- (21)- Margerum, D. W.; Janes, D. L. and Rosen, H. N. *J. Am. Chem. Soc.* (1965), 87, [20], 4463.
- (22)- Frost, A. A. and Pearson R. G. "Kinetics and Mechanism" 2<sup>nd</sup> ed. Chap. 3 pp 49. John Wiley & Sons N.Y. (1961).
- (23)- *ibid.* Chap. 2 pp.16.
- (24)- *ibid.* Chap. 2 pp.15.
- (25)- Gupta, K. S. and Gupta, Y. K. *J. Chem. Educ.* (1984), 61, [11], 972.
- (26)- Leninger L. "Bioquímica", 2<sup>a</sup> ed. pag. 216. Ed. Reverté, Barcelona (1981).
- (27)- Haraguchi, K. and Freiser, H. *Inorg. Chem.* (1983), 22, 653.
- (28)- Wilkins, R. G. "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes". 1<sup>st</sup> ed. Chap.1 pp. 26. Allin & Bacon. Inc. Boston (1976).
- (29)- Eduards, J. O.; Greene, E. F. and Ross, J. J., *J. Chem. Educ.* (1960), 45, [6], 381.