

Departamento de Química Física
Facultad de Química
Universidad de Sevilla



**ESTUDIO TERMODINÁMICO DE INTERACCIONES NO
COVALENTES. EFECTOS SOBRE LA REACTIVIDAD QUÍMICA.**

Memoria de Tesis Doctoral realizada por
María José Marchena Barriento
para optar al título de Doctor por la *Universidad de Sevilla*.

Trabajo dirigido por el profesor *D. Francisco Sánchez Burgos*.

SEVILLA, 2010

Tesis Doctoral
en Química
(Química Física)

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'M. J. Marchena Barriento', written in a cursive style.

Fdo.: María José Marchena Barriento

FRANCISCO SÁNCHEZ BURGOS

CERTIFICA:

Que el presente trabajo se ha realizado bajo su dirección en el
Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.



Fdo.: Francisco Sánchez Burgos
Catedrático del Departamento de
Química Física de la Universidad
de Sevilla

ALFREDO MAESTRE ÁLVAREZ, profesor titular y director del
Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral titulada “**Estudio Termodinámico de Interacciones No Covalentes. Efectos sobre la Reactividad Química**”, presentada por D^a María José Marchena Barriento para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Sevilla, se ha realizado en los laboratorios del Departamento de Química física de dicha universidad, bajo la dirección del profesor D. Francisco Sánchez Burgos.

Sevilla, 14 de Septiembre de 2010.



The image shows a handwritten signature in blue ink that reads "Alfredo Maestre Álvarez". To the right of the signature is a circular blue stamp. The stamp contains the text "UNIVERSIDAD DE SEVILLA" around the top edge and "DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA" around the bottom edge. In the center of the stamp is a stylized logo featuring a bird and a shield.

Fdo.: Alfredo Maestre Álvarez

Agradecimientos

El mayor esfuerzo que ha realizado D. Francisco durante estos cuatro años ha sido intentar contagiarme su ilusión por la ciencia –y por la vida–. El esfuerzo realizado no ha sido en vano, aunque, muy a su pesar, no he llegado a dar saltos de alegría. Esta ilusión está plasmada de forma más evidente en el primer capítulo de la tesis. Este capítulo ya tenía título antes del septiembre de 2006 y he de admitir que cuando lo leí me pareció –y me sigue pareciendo– atrevido y original. Y quizás fuese esa forma de sentir la ciencia la culpable de que me quedara por estos parajes. Creo que es la persona que más confianza ha depositado en mí durante mis 27 años y le estoy profundamente agradecida.

Al resto de profesores del grupo de investigación –Pilar López, Pilar Pérez y Rafael Prado– he de agradecerles su ayuda con todo lo relacionado con el laboratorio, su cariño y su comprensión. A mi antigua compañera, Elia, y a mi nueva compañera, Eva, les agradezco que siempre hayan estado dispuestas a ayudarme y que me hayan brindado su amistad.

Con los recientes y futuros doctores del Departamento –Antonio, Elsa, Emilio, Jose, Nany, Noelia, Rocío y Roger– he compartido muchos almuerzos y algunas noches de diversión. Reconozco aquí el valor de su compañía.

A todos los miembros del Departamento de Química Física les agradezco la ayuda prestada cuando la necesitaba. No lo dejaron “para otro día”.

En relación con las dificultades en las síntesis de los compuestos, he de agradecer la ayuda prestada por Rafael Jiménez, Salvador Conejero y el profesor Ernesto Carmona.

Durante mi estancia en Toledo tuve la suerte de encontrarme con un grupo de personas –el profesor Abderrazzak Douhal, Juan Ángel, Cristina, y Michal–

trabajadoras y afectuosa que me facilitaron mucho la estancia. Les agradezco su gran disposición a ayudarme y el cariño que me brindaron.

También le agradezco al Ministerio de Educación la concesión de la beca que me ha permitido realizar esta tesis y participar en labores docentes.

Fuera del ámbito científico, agradezco la paciencia de mis amigos para ayudarme en algunos momentos difíciles.

Y, por supuesto, agradezco la generosidad y la confianza que han depositado en mí mis padres.

Presentación.

Hace ya algunos años que, bien doblado el cabo de los sesenta, puedo permitirme –y me permito– hacer la investigación que me interesa, la que me gusta, sin preocuparme en absoluto de si gustará o no a los demás. Quiero decir, a los *referees* que dan el visto bueno a la publicación de los trabajos y a la concesión de los fondos para el desarrollo de proyectos. Esta investigación se origina siempre a partir de un intento de resolver alguna duda, de una pregunta (*¿por qué tal sistema se comporta de tal manera?*) surgida en trabajos previos o consecuencia de la lectura de trabajos de otros. Personas como María me ayudan a permitirme este lujo.

En septiembre de 2006, cuando ella se puso en contacto conmigo para que trabajáramos juntos, yo había decidido que sólo dirigiría una tesis más. Es decir, que esta tesis sería la última*. María había sido alumna mía y yo conocía sus capacidades; de manera que decidí abordar en su tesis un proyecto que me rondaba la cabeza desde hacía años. Estuve seguro desde el principio de que era la persona ideal para desarrollarlo. Este proyecto, fruto de mi manía de integrar lo que sé en formulaciones comunes, consistía en desarrollar un formalismo único para todos los procesos que se producen en fase condensada, desde los efectos salinos a los procesos electródicos, pasando por los fenómenos de catálisis y los efectos de los sustituyentes.

Cuando empezamos María y yo esta tesis, yo ya tenía desarrollado el tema para la catálisis micelar y los efectos salinos. Su participación fue decisiva en el resto de lo que constituye el primer capítulo de esta memoria.

Los capítulos dos, tres y cuatro son las comprobaciones experimentales de las ecuaciones obtenidas en el primer capítulo y/o extensiones de las mismas. Esas extensiones, por otra parte, demuestran la flexibilidad de la formulación desarrollada.

* Pero el hombre propone y Dios dispone, y después de ésta vendrán dos tesis más, si Él quiere.

El capítulo cinco no se relaciona directamente con los anteriores. Pero tiene que ver con un tema que me entusiasma: el de los procesos de transferencia electrónica. Para esos procesos, la formidable formulación de Marcus y Hush establece: *a*) una forma explícita de la energía libre de activación y *b*) una conexión directa, simple y elegante entre los procesos de transferencia electrónica ópticos y térmicos. Combinando esos dos puntos hemos desarrollado un procedimiento que nos ha permitido determinar los componentes de la energía libre de activación para reacciones de transferencia electrónica entre reactivos que se encuentran en condiciones de geometría restringida.

Creo que es de justicia agradecer la tenacidad de uno de los *referees* del trabajo, buen conocedor del tema (cuyo nombre, obviamente, ignoramos) con el que mantuvimos discusiones que duraron varios meses y que, sin duda, enriquecieron esta parte de la tesis. Gracias a esas discusiones, admirablemente moderadas por la editora del *J. Phys. Chem.* (la profesora Sharon Hammes-Schiffer), hemos desarrollado, además del primer objetivo que nos habíamos propuesto, un método para determinar la adiabaticidad de las reacciones, no sólo de las de transferencia electrónica (véase la nota de la página 137). Creo que este capítulo (y la publicación que ha producido) harán reflexionar a quienes interpretan, quizás a la ligera, los parámetros de activación. En relación con esta cuestión recuerdo que una tarde, sentados ante el ordenador, creí que había resuelto la cuestión. María se puso en plan *chocante* y eso nos llevó a la verdadera solución.

Para mí, la tesis podría haber terminado aquí. Pero María se interesó en la reactividad de las especies excitadas en condiciones de geometría restringida. Fruto de ese interés fue la segunda parte de esta tesis: los capítulos seis, siete y ocho.

Dos de esos capítulos son, respectivamente, el fruto de mi sugerencia de revisar el estado del arte en esta materia (capítulo seis) y de mi consejo de aprender a manejarse en esta cuestión, haciendo una estancia de varios meses en los laboratorios del profesor Douhal (capítulo siete). El capítulo ocho es mi propuesta, que María aceptó, de comprobar experimentalmente la parte del capítulo seis que es original. Esa parte da respuesta a una pregunta que el profesor Bunton nos formuló hace unos años: ¿Cómo es posible que el modelo de dos estados (pseudofase) se cumpla en el caso de los procesos fotoquímicos en que participan especies excitadas de vida corta? (esa vida corta no permite que se cumpla la condición de equilibrio entre especies libres y ligadas a receptores, que es crucial en el modelo de dos estados). Tras varios meses de trabajo conseguimos dar respuesta a esa cuestión. La comprobación experimental de nuestro tratamiento teórico es, como ya se ha dicho, el objetivo del capítulo ocho. Debo señalar, porque es de justicia, que mi participación en esta parte del trabajo, se limitó a sugerirle a María que usara como receptor una ciclodextrina. Todo lo demás es de ella, desde la planificación de los experimentos hasta la forma de elaborar los resultados experimentales. En el desarrollo de este capítulo, la rigurosidad de María fue fundamental.

Pero María no sólo ha hecho un buen trabajo en este capítulo. Su aportación a los demás capítulos (me refiero a la planificación) ha sido fundamental. Además, ha hecho gala de la que, a mi juicio, es la cualidad fundamental de un científico: la capacidad crítica y, sobre todo, de autocrítica. Creo que María ha adquirido una buena formación en el tiempo que ha estado desarrollando este trabajo. Aunque aún hay que pulir un par de cosas –ella sabe cuales son esas cosas– creo que ha pasado de ser una promesa a ser una realidad.

Los que me conocen, y en especial mis colaboradores, saben que no soy persona dada a las alabanzas. Pero en este caso, no me resisto a consignar en esta presentación, del trabajo y de la autora, lo siguiente: creo que la Universidad no puede permitirse el lujo de prescindir de personas como María. Y esto, que sería cierto en cualesquiera circunstancias, lo es especialmente en esta época de “*banalización de la Academia y de gestión de la nada*”.

F. Sánchez Burgos

Septiembre 2010.

Abreviaturas

AOT	Bis[2-etilhexil]sulfosuccinato sódico
<i>b</i>	Hace referencia a las especies asociadas a los receptores (o en la pseudofase dispersa).
<i>f</i>	Hace referencia a las especies libres (o en la pseudofase continua).
c.g.r	Condiciones de geometría restringida
c.m.c.	Concentración micelar crítica
CD	Ciclodextrina
H β CD	2-hidroxiopropil- β -ciclodextrina
M β CD	Metil- β -ciclodextrina
I.R.F.	Función de respuesta del instrumento
PyCHO	1-pirenocarboxialdehído
SDS	Dodecil sulfato de sodio
TAL	N,N',N''-(aminopropil)-tris(2-aminoetil)amina
T.E.T.	Teoría del Estado de Transición
TCSPC	Time correlated single photon counting
u.a.	Unidades arbitrarias

Anglicismos

Bulk	Seno de la disolución
Quenching	Desactivación
Quencher	Desactivador
Cluster	Grupo de moléculas
Time correlated single photon counting	Recuento de fotones individuales correlacionados temporalmente

Anotaciones

- $[i]_j$ Concentración de i en la pseudofase j referida al volumen de la pseudofase j .
- $[i_j]$ Concentración de i en la pseudofase j referida al volumen total de la disolución.

Índice

Parte I: Reacciones con participación de reactivos sólo en estado fundamental

1. La ecuación de Brønsted: ¿la ecuación universal?.....	1
2. Una formulación común de los efectos cinéticos en disoluciones salinas, micelares y en microemulsiones.....	43
3. Interpretación del carácter no aditivo de los efectos catalíticos en mezclas de ciclodextrinas a partir de la ecuación de Brønsted.....	79
4. Análisis de los efectos cinéticos del receptor ditópico N,N',N''-(aminopropil)-tris(2-aminoetil)amina a partir de la ecuación de Brønsted.....	99
5. Desarrollo de métodos para la obtención de las energías de reacción y de reorganización de procesos de transferencia electrónica en condiciones de geometría restringida.....	123

Parte II: Reacciones con participación de reactivos en estado excitado

6. Cinética de reacciones fotoquímicas en condiciones de geometría restringida.	149
7. Estudio fotodinámico de las estructuras del lumicromo en agua y en presencia de receptores químicos y biológicos.....	221
8. Comprobación experimental de las ecuaciones de procesos de <i>quenching</i> en condiciones de geometría restringida en situación de intercambio lento de la especie excitada.....	261

Conclusiones	285
---------------------------	-----

Apéndices

1. Obtención de la expresión del coeficiente de actividad para las especies que interaccionan con <i>un</i> receptor.....	287
2. Obtención de la expresión del coeficiente de actividad para el caso en el que una misma especie puede interaccionar con <i>dos</i> receptores. Generalización a <i>n</i> receptores.....	291
3. El caso de los dos caminos de reacción.....	295
4. El caso de los cuatro caminos de reacción.....	299
5. Correcciones de $(E_{op})_{exp}$	303
6. Representaciones gráficas de diferentes escenarios contemplados por Infelta, Almgren y Quina en los estudios de la cinética de procesos fotoquímicos en sistemas micelares y análogos.....	305

 **Parte I**

Reacciones con participación de
reactivos sólo en estado fundamental

Capítulo 1

La ecuación de Brönsted: ¿la ecuación universal?

Este capítulo corresponde a la revisión "The Brönsted Equation, the Universal Equation?" publicada en: *Progr. React. Kinet. Mech.* **31**, 221 (2006).

1.1.	Introducción.....	5
1.2.	El diagrama de Livingston.....	10
1.3.	La ecuación de Olson y Simonson.....	12
1.4.	Reactividad en sistemas micelares: el modelo de pseudofase.....	16
1.5.	Efecto del disolvente: modelo del dieléctrico continuo.....	20
1.6.	Catálisis.....	21
1.7.	Electrocatalisis.....	30
1.8.	Efecto de los sustituyentes y reconsideración de los efectos del disolvente....	34
1.9.	Comentarios finales.....	38
1.10.	Referencias.....	40

1.1. Introducción.

En 1922 Brønsted publicó un artículo¹ titulado “Zur Theorie der Chemischen Reaktionsgeschwindigkeit” (Teoría de las Velocidades de las Reacciones Químicas). En el resumen del trabajo² se lee: *“Chemical reactions between neutral molecules or between neutral molecules and ions are normal, i.e., they obey very closely the ordinary concentration-mass action law and are insensitive, or slightly sensitive to the addition of a neutral salt. On the other hand, reactions between ions are abnormal, i.e., the velocity constant is dependent to a marked degree on the concentration of the added neutral salt. From thermodynamical considerations, it is shown that activities should be substituted for concentrations in the ordinary kinetic equations. The equations obtained in this way are valid only if the activities are changed. The reaction which determines the velocity of a chemical change consists in*

the formation of unstable critical complexes, in the sense of Marcelin (cf. C.A. 9, 1710). The electric charges of the complexes are the algebraic sums of the charges of the reacting molecular species. The anomalies exhibited when the ions interact are explained on the assumption that the velocities are inversely proportional to the activity coefficients of the critical complexes, and that these complexes are affected in the same manner by changes in salt concentration as ordinary ions...On this basis the following theoretical results have been reached: 1) The salts effect in reactions between ions of the same sign is positive, i.e., the reaction is accelerated by increase in the salt concentration. 2) On the other hand, the salt effect is negative if the reacting ions are of opposite sign, i.e., the reaction is retarded by increase in the salt concentration..."

Es importante tener claro que los *complejos críticos* a los que se refiere Brønsted no son los estados de transición de la teoría de ese nombre, que apareció como tal unos diez años más tarde que el trabajo de Brønsted que venimos considerando. Más bien el *complejo crítico* debería identificarse con el complejo precursor o el complejo de encuentro, que se forma por difusión mutua de los reactivos. No obstante, la sustitución formal del *complejo crítico* por el estado de transición puede llevarse a cabo fácilmente.

En efecto, de acuerdo con las ideas de Brønsted, la velocidad de reacción viene dada por:

$$v = k_1 [cc] \quad (1)$$

donde *cc* es el complejo crítico. Pero este complejo crítico está en equilibrio con los reactivos y estos últimos están en equilibrio con el estado de transición (de acuerdo con la Teoría del Estado de Transición, T.E.T.). Por lo tanto, a partir de la Ley Cero de la Termodinámica se tiene que el complejo crítico, *cc*, está en equilibrio con el estado de transición, ‡, de manera que:

$$[\ddagger] = (\kappa_{\ddagger})_1 [cc] \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que k_l viene dada por:

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} (\kappa_{\ddagger})_1 \quad (3)$$

la Ecuación 1 puede escribirse como:

$$v = \frac{k_B T}{h} (\kappa_{\ddagger})_1 [cc] \quad (4)$$

Por su parte, $(\kappa_{\ddagger})_1$, una constante de equilibrio de concentraciones, puede expresarse en términos de la constante de equilibrio termodinámica, $(\kappa_{\ddagger}^o)_1$:

$$(\kappa_{\ddagger})_1 = (\kappa_{\ddagger}^o)_1 \frac{\gamma_{cc}}{\gamma_{\ddagger}} \quad (5)$$

de manera que:

$$v = \frac{k_B T}{h} (\kappa_{\ddagger}^o)_1 \frac{\gamma_{cc}}{\gamma_{\ddagger}} [cc] \quad (6)$$

Por otro lado, el complejo crítico, está en equilibrio con los reactivos (R_1 y R_2) y su concentración viene dada por:

$$[cc] = \kappa [R_1] [R_2] = \frac{\kappa^o}{C^o} \frac{\gamma_{R1} \gamma_{R2}}{\gamma_{cc}} [R_1] [R_2] \quad (7)$$

Así que:

$$v = \frac{k_B T}{h} (\kappa_{\ddagger}^o)_1 \frac{\kappa^o}{C^o} \frac{\gamma_{R1} \gamma_{R2}}{\gamma_{\ddagger}} [R_1] [R_2] \quad (8)$$

Por tanto, la constante de velocidad, k_2 , para el proceso $R_1 + R_2 \rightarrow \text{productos}$:

$$v = k_2 [R_1] [R_2] \quad (9)$$

vendrá dada por:

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} (\kappa_{\ddagger}^o)_1 \frac{\kappa^o}{C^o} \frac{\gamma_{R1} \gamma_{R2}}{\gamma_{\ddagger}} \quad (10a)$$

O también:

$$k_2 = \frac{k_B T}{h C^o} (\kappa_{\ddagger}^o)_2 \frac{\gamma_{R1} \gamma_{R2}}{\gamma_{\ddagger}} \quad (11a)$$

$$(\kappa_{\ddagger}^o)_2 = (\kappa_{\ddagger}^o)_1 \kappa^o \quad (11b)$$

Y, finalmente:

$$k_2 = k_2^o \frac{\gamma_{R1} \gamma_{R2}}{\gamma_{\ddagger}} \quad (12a)$$

$$k_2^o = \frac{k_B T}{h C^o} (\kappa_{\ddagger}^o)_2 \quad (12b)$$

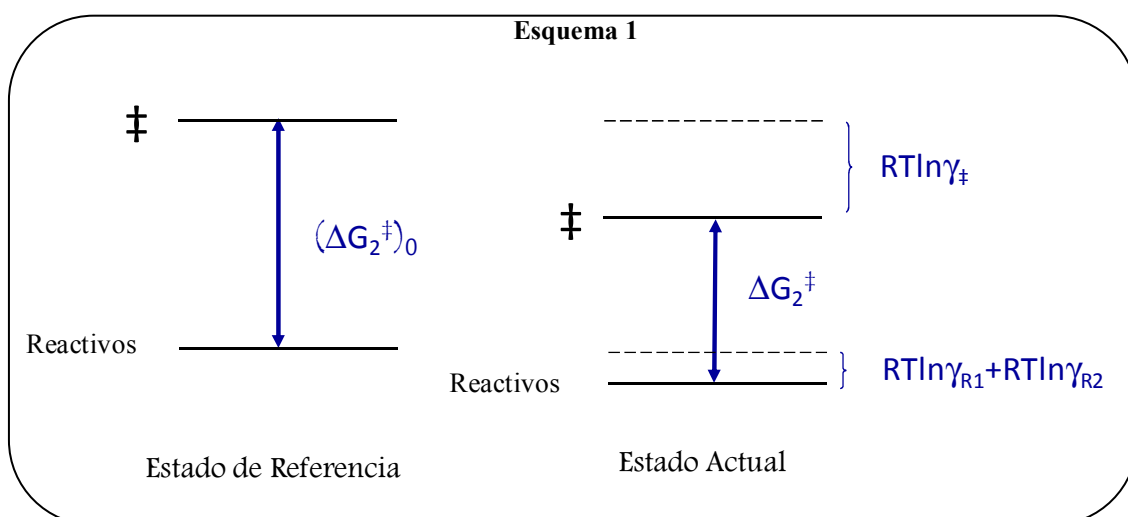
La Ecuación 12a es la ecuación que normalmente aparece en los libros de texto y es la que hoy se conoce como ecuación de Brønsted. Su deducción completa a partir de la ecuación original de Brønsted se ha realizado con la intención de dejar claro que el estado de transición no es el complejo crítico de Brønsted y, por tanto, los coeficientes de actividad de uno y otro no han de ser iguales. De hecho, el proceso de activación, que transforma el complejo crítico en estado de transición, supone cambios de distribución de cargas y de tamaño, factores que pueden ser decisivos a la hora de configurar la magnitud del coeficiente de actividad.

En cierto modo, la ecuación de Brønsted describe lo obvio. Esto se ve claramente si se escribe:

$$-RT \ln k_2 = -RT \ln k_2^o - RT \ln \gamma_{R1} - RT \ln \gamma_{R2} + RT \ln \gamma_{\ddagger} \quad (13a)$$

$$\Delta G_2^\ddagger = (\Delta G_2^\ddagger)^o - RT \ln \gamma_{R1} - RT \ln \gamma_{R2} + RT \ln \gamma_\ddagger \quad (13b)$$

Si k_2^o es la constante de velocidad en un estado de referencia, $RT \ln \gamma_i$ representa la variación de energía libre de la especie i al pasar de ese estado de referencia al estado actual, en el que la constante de velocidad es k_2 . Así pues, las Ecuaciones 13 se leen: la diferencia de energía libre entre reactivos y estado de transición en el estado actual es igual a dicha la diferencia de energía libre en el estado de referencia más lo que varía la energía libre del estado de transición, menos lo que varía la energía libre de los reactivos (Esquema 1).



Pese a su obviedad, la fórmula de Brönsted (que, en contra de lo que él creía, no se aplica sólo a reacciones entre iones, sino a cualquier clase de reacción) es, probablemente, la ecuación fundamental de la Cinética, como se tratará de demostrar en lo que sigue.

1.2. El diagrama de Livingston.

La ecuación de Brønsted fue ilustrada elegantemente por Livingston³ en un artículo cuyo título vale la pena mencionar: *“Introduction to Chemical Catalysis in Homogeneous Systems”*. El interés del título deriva del hecho de que relaciona la ecuación de Brønsted con el fenómeno de la catálisis. Por lo demás, el trabajo se ocupa del efecto salino en una serie de reacciones entre iones, hasta fuerza iónica ~ 0.1 M. En ese intervalo de concentraciones la ley límite de Debye y Hückel es una aproximación razonable para calcular los coeficientes de actividad. Así, γ_i ($i = R_1, R_2$ o \ddagger) puede escribirse como:

$$\log \gamma_i = -\frac{A_{DH} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (14)$$

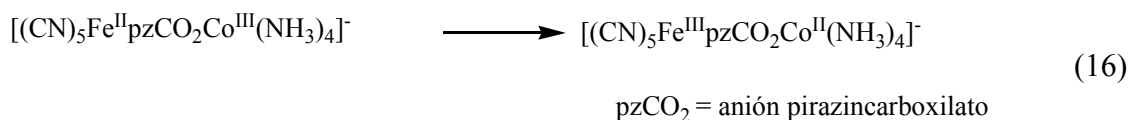
Teniendo en cuenta que $z_{\ddagger} = z_{R1} + z_{R2}$, de la Ecuación 12a se deduce que:

$$\log k = \log k_o + \frac{2A_{DH} z_{R1} z_{R2} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (15)$$

Como A_{DH} es próximo a 0.5 en agua, la Ecuación 15 implica que la representación de $\log k$ frente a $(\sqrt{I}/1 + \sqrt{I})$ ha de ser una recta de pendiente $z_{R1} z_{R2}$. Esta predicción es verificada e ilustrada en el famoso diagrama de Livingston.

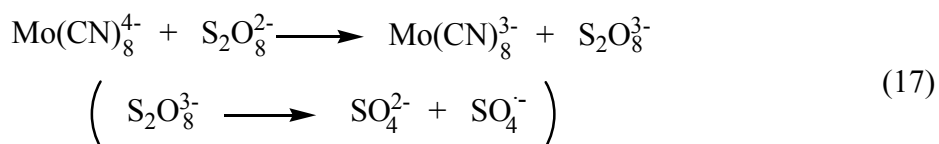
Es importante destacar que la aplicación de la Ley Límite de Debye y Hückel caracteriza a los reactivos y al estado de transición sólo por sus cargas: los iones se consideran cargas puntuales y por tanto no hay efectos de distribución de carga, ni de tamaño sobre los coeficientes de actividad. Esto implica que el estado de transición y el complejo de encuentro tienen el mismo coeficiente de actividad y, por lo tanto, no hay efecto salino en el proceso de activación. Esta hipótesis se cumple cuando las disoluciones salinas son diluidas. Sin embargo, se observan efectos salinos sobre procesos unimoleculares en disoluciones salinas concentradas (cuando la ley de Debye-

Hückel no puede aplicarse), como ocurre en el proceso de transferencia electrónica intramolecular:⁴



Nótese que en este caso el reactivo y el complejo crítico son la misma entidad. Por tanto, si se cumpliera el hecho de que los coeficientes de actividad del complejo crítico y del estado de transición son iguales, se llegaría a la conclusión de que no debería existir efecto salino alguno sobre esta reacción. Sin embargo en esta reacción se observa un efecto salino negativo.

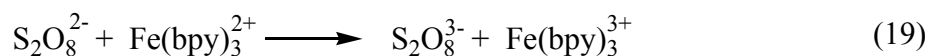
También es importante tener en cuenta que las conclusiones derivadas de la Ecuación 15 (y de Brønsted), referentes a que para reacciones entre iones del mismo signo es de esperar un efecto salino positivo y un efecto salino negativo para reacciones entre iones de signo opuesto, tampoco pueden generalizarse para disoluciones más concentradas de electrolito de fondo. Así, en la reacción:



se observa un efecto salino negativo⁵ y un efecto salino positivo se da en las reacciones:⁶



y



Es importante, no obstante, dejar claro que estos casos, que pueden explicarse haciendo uso de la Teoría de Marcus⁷ (veáanse los trabajos originales) para los procesos

de transferencia electrónica, no son un fallo de la ecuación de Brønsted, sino simplemente que la Ecuación 15 no puede emplearse para disoluciones salinas concentradas. De hecho, estas reacciones se comportan de forma “normal”, es decir, de acuerdo con la Ecuación 15, en disoluciones diluidas, en las que el paso de activación no se afecta por la presencia de sal.

1.3. La ecuación de Olson y Simonson.

En 1949 Olson y Simonson enfocaron los efectos salinos en reacciones entre iones desde otro punto de vista.⁸ Consideraron el caso de una reacción unimolecular en la que un reactivo R se transforma en un producto P



en presencia de un electrolito en gran exceso sobre el reactivo R . Si este reactivo puede asociarse con uno de los iones de la sal de fondo, X , las concentraciones de R libre y asociado a X vienen dadas por:

$$[R_f] = \frac{1}{1 + K_R[X]} [R] \quad (21a)$$

$$[R_b] = \frac{K_R[X]}{1 + K_R[X]} [R] \quad (21b)$$

siendo K_R la constante del equilibrio correspondiente al proceso de asociación:



y $[R]$ es la concentración total (libre + asociada) de R .

Si los iones libres y asociados reaccionan con constantes de velocidad k_f y k_b respectivamente, la constante de velocidad observada, k , viene dada por:

$$k = \frac{k_f + k_b K_R [X]}{1 + K_R [X]} \quad (23)$$

que es la ecuación de Olson y Simonson. Esta ecuación también es válida para procesos iónicos bimoleculares del tipo:



si uno de los iones, R_2 por ejemplo, no se asocia con ninguno de los iones del electrolito de fondo.

Es interesante señalar que la ecuación de Olson y Simonson es formalmente idéntica a la ecuación que dedujeron Menger y Portnoy para explicar la reactividad en sistemas micelares.⁹ También coincide con la ecuación correspondiente a reacciones catalizadas, si X corresponde al catalizador.

Analizaremos seguidamente la relación que existe entre la ecuación de Olson y Simonson y la ecuación de Brønsted.* Considérese una disolución que contiene los iones A y los iones X que pueden asociarse. La contribución de A a la energía libre de la disolución viene dada por:

$$G_A = n_A \mu_A \quad (25)$$

siendo n_A el número total de moles de A en la disolución y μ_A su potencial químico.

Teniendo en cuenta la asociación iónica AX , G_A puede escribirse como:

$$G_A = n_A (1 - \theta) \mu_A^* + n_A \theta \mu_{AX}^* \quad (26)$$

En esta ecuación μ_{AX}^* es el potencial químico de A asociado a X . Igualando los segundos miembros de las Ecuaciones 25 y 26 se deduce que:

* El principal resultado de esta sección es la obtención de una expresión del coeficiente de actividad de una especie en condiciones de geometría restringida. Una deducción algo diferente se da en el Apéndice 1. Aunque esta segunda deducción es más completa, se ha preferido mantener aquí la que aparece en la publicación original {Marchena, M.; Sanchez, F. *Prog. React. Kinet. Mech.* **31**, 221 (2006)}.

$$\mu_A = (1 - \theta)\mu_A^* + \theta\mu_{AX}^* \quad (27)$$

Pero $\mu_A^* = \mu_{AX}^*$ y, por tanto:

$$\mu_A = \mu_A^* \quad (28)$$

Esto es:

$$\mu_A^o + RT \ln(\gamma_A[A]) = \mu_A^{*o} + RT \ln(\gamma_A^*(1 - \theta)[A]) \quad (29)$$

Es claro que $\mu_A^o = \mu_A^{*o}$ y, por tanto,

$$\gamma_A[A] = \gamma_A^*(1 - \theta)[A] \quad (30)$$

$$\gamma_A = \gamma_A^*(1 - \theta) \quad (31)$$

Es decir, el coeficiente de actividad que se mediría en la disolución, γ_A , sería el coeficiente de actividad de los iones libres, γ_A^* , multiplicado por el grado de disociación $(1 - \theta)$. Si se toma como estado de referencia los iones libres ($\gamma_A^* = 1$) se tiene:

$$\gamma_A = 1 - \theta = \frac{1}{1 + K_A[X]} \quad (32)$$

Considérese ahora el proceso que aparece en la Ecuación 20. Para esa reacción, de acuerdo con la ecuación de Brönsted y la Ecuación 32:

$$k = k_f \frac{\gamma_R}{\gamma_{\ddagger}} = k_f \frac{1 + K_{\ddagger}[X]}{1 + K_R[X]} \quad (33)$$

donde K_{\ddagger} es la constante de asociación del estado de transición con los iones X . Nótese que esta ecuación coincide con la de Olson y Simonson si:

$$k_f K_{\ddagger} = k_b K_R \quad (34)$$

Pero esta ecuación es una identidad¹⁰ porque:

$$k_f = A \exp\left(-\frac{\mu^{o'}(\ddagger_f) - \mu^{o'}(R_f)}{RT}\right) \quad (35a)$$

$$K_{\ddagger} = B \exp\left(-\frac{\mu^{o'}(\ddagger_b) - \mu^{o'}(\ddagger_f)}{RT}\right) \quad (35b)$$

($\mu^{o'}(i)$ es el potencial químico estándar formal de i). Por tanto,

$$k_f K_{\ddagger} = AB \exp\left(-\frac{\mu^{o'}(\ddagger_b) - \mu^{o'}(R_f)}{RT}\right) \quad (36)$$

Por su parte:

$$k_b = A \exp\left(-\frac{\mu^{o'}(\ddagger_b) - \mu^{o'}(R_b)}{RT}\right) \quad (37a)$$

$$K_R = B \exp\left(-\frac{\mu^{o'}(R_b) - \mu^{o'}(R_f)}{RT}\right) \quad (37b)$$

y por tanto:

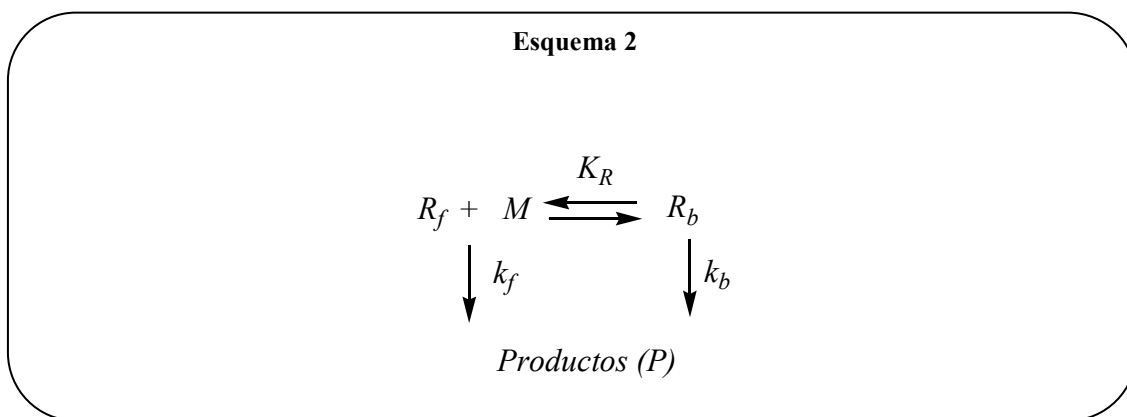
$$k_b K_R = AB \exp\left(-\frac{\mu^{o'}(\ddagger_b) - \mu^{o'}(R_f)}{RT}\right) \quad (38)$$

Los segundos miembros de las Ecuaciones 36 y 38 son iguales y, por tanto, se verifica la Ecuación 34.

Así pues, las ecuaciones de Olson y Simonson y de Brönsted son equivalentes siempre que se tome como estado de referencia, para aplicar esta última, los iones libres en la disolución actual en lugar de una disolución infinitamente diluida, como implica la Ecuación 15.

1.4. Reactividad en sistemas micelares: el Modelo de Pseudofase.

El incremento (o disminución) de la velocidad de reacción que se observa con frecuencia cuando muchos procesos se desarrollan en presencia de micelas se ha denominado catálisis micelar. La explicación cuantitativa de este tipo de comportamiento puede llevarse a cabo considerando el denominado Modelo de Pseudofase desarrollado por Menger y Portnoy.⁹ Este modelo considera que el conjunto de micelas presentes en la disolución micelar constituye una fase (o pseudofase) distinta de la correspondiente al disolvente que rodea a dichas micelas. Para un proceso unimolecular (que es el tipo de proceso para el que inicialmente se desarrolló el modelo) se supone que el reactivo R se distribuye entre la pseudofase acuosa y la micelar (M). Se considera que el proceso de distribución es rápido en comparación con la escala de tiempo característica de la reacción. En esas circunstancias, el proceso de distribución puede considerarse en equilibrio (véase el Esquema 2).



Si las concentraciones de las distintas especies se refieren al volumen total del sistema se tiene:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{d[P_f]}{dt} + \frac{d[P_b]}{dt} \quad (39)$$

ó

$$v = k_f [R_f] + k_b [R_b] \quad (40)$$

En esta ecuación, según se ha indicado:

$$[R_f] = \frac{\text{moles de } R \text{ en la pseudofase acuosa}}{\text{volumen total del sistema}} \quad (41a)$$

$$[R_b] = \frac{\text{moles de } R \text{ en la pseudofase micelar}}{\text{volumen total del sistema}} \quad (41b)$$

$[R_f]$ y $[R_b]$ pueden expresarse en función de $[R]$:

$$[R] = \frac{\text{moles de } R \text{ en el sistema}}{\text{volumen total del sistema}} \quad (42)$$

Siendo

$$[R_f] = \frac{[R]}{1 + K_R [M]} \quad (43a)$$

$$[R_b] = \frac{K_R [M] [R]}{1 + K_R [M]} \quad (43b)$$

En esta ecuación $[M]$ es la concentración de micelas en el sistema.

Por supuesto, la constante de velocidad experimental, k , viene dada por:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k[R] \quad (44)$$

Se sigue de las Ecuaciones 40, 43 y 44 que:

$$k = \frac{k_f + k_b K_R [M]}{1 + K_R [M]} \quad (45)$$

Como puede verse, la Ecuación 45 coincide con la de Olson y Simonson (Ecuación 23) y, por consiguiente, es posible deducirla directamente de la ecuación de

Brönsted siguiendo los mismos argumentos que se dieron en el apartado anterior, es decir, considerando:

$$\gamma_R = \frac{1}{1 + K_R[M]} \quad (46a)$$

$$\gamma_{\ddagger} = \frac{1}{1 + K_{\ddagger}[M]} \quad (46b)$$

Como se mencionó en el caso de la ecuación de Olson y Simonson, estos coeficientes de actividad corresponden a un estado de referencia diferente del habitual: los iones libres en la *disolución actual*. Puesto que la disolución actual está cambiando cuando se le añade sal (o tensioactivo) al sistema, la constante de velocidad en este estado de referencia (k_f) no es estrictamente una constante, porque la energía libre de los iones libres cambiará como consecuencia de la adición de sal (o tensioactivo). Es más, es importante observar que k_f es la constante de velocidad correspondiente a la reacción en el disolvente en contacto con las micelas. Esta constante no es la misma que la que se tiene cuando la reacción tiene lugar en disolvente en ausencia de micelas, porque la pseudofase acuosa contiene monómeros de tensioactivos (a la concentración micelar crítica) y esos monómeros pueden modificar la constante de velocidad de reacción.¹¹

Como ya se ha indicado, la Ecuación 45 correspondiente al Modelo de Pseudofase (o su análoga, la Ecuación 23, de Olson y Simonson) se aplican, estrictamente hablando, a procesos unimoleculares. Para un proceso bimolecular:



las ecuaciones deben modificarse. Dicha modificación puede llevarse a cabo a través de la ecuación de Brönsted y de la expresión de los coeficientes de actividad. De esta forma se obtiene:

$$k = k_f \frac{\gamma_{R1}\gamma_{R2}}{\gamma_{\ddagger}} = k_f \frac{1 + K_{\ddagger}[M]}{(1 + K_{R1}[M])(1 + K_{R2}[M])} \quad (48)$$

Sin embargo, en algunos procesos bimoleculares, la Ecuación 45 puede aplicarse. Esto sucede cuando sólo uno de los reactivos se une a las micelas, por ejemplo el reactivo R_1 . En ese caso $K_{R2} = 0$, y por tanto puede escribirse:

$$k = k_f \frac{1 + K_{\ddagger}[M]}{1 + K_{R1}[M]} = \frac{k_f + k_b K_{R1}[M]}{1 + K_{R1}[M]} \quad (49)$$

Para el caso general en que los dos reactivos se asocien con la micela (o con algún ion del electrolito de fondo) la Ecuación 48 toma la forma:¹²

$$k = \frac{k_f + k'_b K_{R1}K_{R2}[M]}{1 + (K_{R1} + K_{R2})[M] + K_{R1}K_{R2}[M]^2} \quad (50)$$

Esta ecuación describe bien el efecto de dilución de Bunton,¹³ que se observa en disoluciones micelares o de polielectrolitos para reacciones entre iones del mismo signo que, a su vez tienen signo opuesto al de la micela o polielectrolito.^{10,14} En estos casos se observa que al ir aumentando la concentración de la fase dispersa, aumenta la velocidad de reacción. No obstante, este aumento no es indefinido: a una determinada concentración se alcanza un máximo, de tal manera que al sobrepasarla se produce una disminución de la velocidad de reacción. La explicación de este fenómeno es la siguiente: Cuando la concentración de micelas es pequeña es de esperar que los dos reactivos se unan a la misma micela, lo que favorece su encuentro y por tanto la velocidad de reacción. No obstante, para altas concentraciones de micelas es de esperar que los reactivos se dispersen, uniéndose a distintas micelas, lo que dificulta su encuentro y, por consiguiente, se produce una disminución de la velocidad de reacción.

Es de destacar que el efecto de dilución fue propuesto también por Scatchard¹⁵ para el caso de efectos salinos (con reactivos y/o electrolitos de fondo de alta carga), haciendo uso del tratamiento de Mayer de las disoluciones de electrolitos.¹⁶

1.5. Efecto del disolvente: modelo del dieléctrico continuo.

El efecto del disolvente sobre la cinética de las reacciones químicas se ha abordado, generalmente, desde dos puntos de vista. Uno de ellos se basa en la consideración del medio de reacción como un dieléctrico continuo, caracterizado por una constante dieléctrica.¹⁷ El otro, en cambio, se basa en la descripción de las propiedades del disolvente mediante determinados parámetros (parámetros de polaridad) que tratan de describir las propiedades del disolvente mediante las llamadas relaciones lineales de energía libre.¹⁸

En este apartado se obtendrá, a partir de la ecuación de Brønsted, la ecuación que aborda los efectos del disolvente con el modelo del dieléctrico continuo. Para ello considérese de nuevo el caso de una reacción entre dos iones R_1 y R_2 de cargas z_{R1} y z_{R2} y radios r_{R1} y r_{R2} . El estado de transición se correspondería con un ion de carga $z_{\ddagger} = z_{R1} + z_{R2}$ y de radio r_{\ddagger} . Si se toma como estado de referencia los reactivos en fase gas, los coeficientes de actividad vendrían dados por:

$$RT \ln \gamma_i = (\Delta G_{solv})_i \quad i = R_1, R_2, \ddagger \quad (51)$$

donde ΔG_{solv} representa la energía libre de solvatación. Haciendo uso de la ecuación de Born:¹⁹

$$(\Delta G_{solv})_i = -\frac{z_i^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (52)$$

y teniendo en cuenta las Ecuaciones 51 y 52, la ecuación de Brønsted conduce a:

$$\ln k = \ln k_o + \frac{1}{2} \left\{ \frac{(z_{R1} + z_{R2})^2}{RT r_{\ddagger}} - \frac{z_{R1}^2}{RT r_{R1}} - \frac{z_{R2}^2}{RT r_{R2}} \right\} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (53)$$

Esta ecuación difiere de la que normalmente aparece en los libros de texto para los efectos del disolvente,²⁰ debido a que en éstos se suele tomar como estado de referencia los reactivos en un disolvente con constante dieléctrica infinita. Para un disolvente de estas características, la constante de velocidad k_{∞} , vendría dada por:

$$\ln k_{\infty} = \ln k_o + \left\{ \frac{(z_{R1} + z_{R2})^2}{r_{\ddagger}} - \frac{z_{R1}^2}{r_{R1}} - \frac{z_{R2}^2}{r_{R2}} \right\} \frac{1}{2RT} \quad (54)$$

De esta ecuación y de la 53 se deduce:

$$\ln k = \ln k_{\infty} - \frac{1}{2\epsilon RT} \left\{ \frac{(z_1 + z_2)^2}{r_{\ddagger}} - \frac{z_{R1}^2}{r_{R1}} - \frac{z_{R2}^2}{r_{R2}} \right\} \quad (55)$$

que es la ecuación normalmente usada para describir los efectos del disolvente en el contexto del dieléctrico continuo.

1.6. Catálisis.

En este apartado se demostrará que las ecuaciones clásicas de la catálisis pueden deducirse también a partir de la ecuación de Brønsted, tanto en el caso de la catálisis heterogénea como en el caso de la homogénea. Comenzaremos considerando esta última que, naturalmente, corresponde a una situación en la que el catalizador y el sustrato se encuentran en la misma fase.²¹

El punto de vista normalmente aceptado para los procesos catalíticos unimoleculares es que la unión del reactivo, R , al catalizador, C , produce un complejo reactivo/catalizador, R/C , que da lugar al producto de la reacción, P , más rápidamente que lo hace el reactivo libre. Esa mayor velocidad de reacción, obviamente, tiene su

origen en una disminución de la energía libre de activación, hecho que puede deberse a los siguientes motivos:

- a) Que tanto el sustrato como el estado de transición se estabilicen al unirse al catalizador, pero que el estado de transición se estabilice más.
- b) Que la unión sustrato-catalizador produzca una desestabilización del primero y no cambie o disminuya la energía libre del estado de transición.
- c) Que tanto el sustrato como el estado de transición se desestabilicen como consecuencia de su unión con el catalizador, pero la desestabilización del reactivo sea mayor que la del estado de transición.

Aunque en principio los tres casos pueden darse, nos referiremos al caso **a**. En los otros dos casos la energía libre del complejo R/C es mayor que la del sustrato libre y la constante del equilibrio mostrado en la Ecuación 56 será pequeña.



El caso óptimo para un proceso de catálisis sería aquel en el que el catalizador mostrara una gran afinidad tanto para el reactivo como para el estado de transición, pero mayor por este último (caso **a**).

En relación con la cuestión que nos ocupa, es de destacar la semejanza formal entre la Ecuación 56 y el equilibrio que aparece en el Esquema 2. Dicha semejanza ya nos indica claramente la posibilidad de deducir las ecuaciones de la catálisis a partir de la ecuación de Brönsted.

En efecto, siguiendo los mismos pasos que en el caso de los sistemas micelares (y suponiendo que la formación del complejo R/C es suficientemente rápida en relación con los procesos reactivos para considerar que los procesos de la Ecuación 56 están en equilibrio) es fácil demostrar que la velocidad de reacción viene dada por:

$$v = \left\{ \frac{k_{nc} + k_c K_R [C]}{1 + K_R [C]} \right\} [R] \quad (57)$$

(suponiendo que el catalizador no se satura con el reactivo).

La Ecuación 57 se deduce a partir de de la de Brønsted si escribimos ésta como se indica en la Ecuación 58:

$$k = k_{nc} \frac{\gamma_R}{\gamma_{\ddagger}} \quad (58)$$

Si se tiene en cuenta que:

$$\gamma_R = \frac{1}{1 + K_R [C]} \quad (59a)$$

$$\gamma_{\ddagger} = \frac{1}{1 + K_{\ddagger} [C]} \quad (59b)$$

$$K_R k_c = K_{\ddagger} k_{nc} \quad (59c)$$

En el caso de reacciones enzimáticas $k_{nc} \ll k_c$, de manera que la Ecuación 57 se convierte en:

$$v = \frac{k_c K_R [C][R]}{1 + K_R [R]} \quad (60)$$

La máxima velocidad se obtiene cuando todo el sustrato está ligado al catalizador:

$$v_{\max} = k_c [R] \quad (61)$$

Si se define $K_m = 1/K_R$, la ecuación que resulta es:

$$v = \frac{v_{\max} [C]}{K_m + [C]} \quad (62)$$

Esta ecuación es similar a la de Michaelis-Menten y, como se ha demostrado, procede de la ecuación de Brønsted. Sin embargo, la Ecuación 62 (y 60) se aplica cuando el catalizador está en exceso sobre el reactivo, mientras que la de Michaelis-Menten corresponde a un exceso de sustrato.

Así pues, en las reacciones enzimáticas $[R] \gg [C]$. En este caso la ecuación de Brønsted se simplifica a:

$$k = k_{nc} \frac{1}{\gamma_{\ddagger}} \quad (63)$$

Es decir, se ha considerado que $\gamma_R \approx \gamma_{Rf} = 1$, ya que casi todo el sustrato se encuentra en su estado libre, esto es, en su estado de referencia. En este caso el catalizador no se encuentra en exceso sobre el sustrato y la expresión del coeficiente de actividad para el estado de transición vendrá dado por:

$$\gamma_{\ddagger} = \frac{1}{1 + K_{\ddagger}[C_f]} \quad (64)$$

(En este caso se ha tenido en cuenta que la concentración total de catalizador no coincide con la de catalizador libre, $[C_f]$, como sucede si dicho catalizador está en exceso.)

Así pues, introduciendo la Ecuación 64 en la 63 y teniendo en cuenta que $k_{nc} \ll k_c$ y que $k_{nc}K_{\ddagger} = k_cK_R$, se llega a:

$$k = k_c K_R [C_f] \quad (65)$$

Puesto que $[C_f]$ viene dada por:

$$[C_f] = \frac{1}{1 + K_R[R]} [C] \quad (66)$$

se tiene que:

$$k = k_c K_R \frac{1}{1 + K_R [R]} [C] \quad (67)$$

Y por tanto:

$$v = k[R] = \frac{k_c K_R [C][R]}{1 + K_R [R]} \quad (68)$$

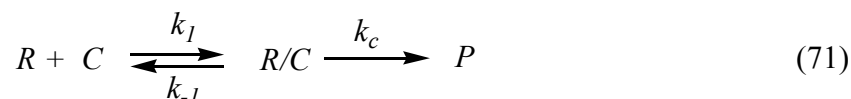
En este caso, la máxima velocidad se obtiene cuando todo el catalizador está ligado al sustrato ($K_R [R] \gg 1$):

$$v_{\max} = k_c [C] \quad (69)$$

Y si se define, al igual que en el caso anterior, $K_m = 1/K_R$ se llega a la ecuación de Michaelis-Menten:

$$v = \frac{v_{\max} [R]}{K_m + [R]} \quad (70)$$

Hay que tener en cuenta que, a veces, en el caso de las reacciones enzimáticas no puede mantenerse la condición de que la unión catalizador/reactivo sea rápida en relación con el proceso catalizado. En ese caso, la aproximación del equilibrio para el proceso 56 no es aplicable. Normalmente, en ese caso no puede aplicarse la ecuación de Brønsted al proceso global:



ya que el primer paso, aunque reversible, no está en equilibrio. En otras palabras, aunque el complejo crítico de Brønsted (R/C en este caso) está en equilibrio con el estado de transición del proceso catalizado (k_c) no está en equilibrio con los reactivos (lo que implica, naturalmente que éstos no están en equilibrio con el estado de transición del proceso catalizado). No obstante, la ecuación de Michaelis-Menten sigue

siendo aplicable, siempre que se pueda aplicar la aproximación del estado estacionario al complejo R/C . En ese caso, K_m viene dada por:²²

$$K_m = \frac{k_c + k_{-1}}{k_1} \quad (72)$$

Consideraremos ahora el caso de la catálisis heterogénea de una reacción en la que un reactivo gaseoso se absorbe en un sólido. Para simplificar el tratamiento, supondremos que sólo el gas adsorbido reacciona a una velocidad medible a través de un proceso unimolecular. Y supondremos también que se dan las condiciones de aplicación de la ecuación de Brønsted, esto es, que el equilibrio de adsorción/desorción del gas es rápido en relación con la velocidad del proceso catalizado.

Siguiendo una línea de razonamiento similar a la empleada en el caso de los efectos del disolvente, se tiene, para los coeficientes de actividad de las especies adsorbidas:

$$RT \ln \gamma'_i = \Delta G_{ads}(i) \quad i = R, \ddagger \quad (73)$$

Estas ecuaciones, naturalmente, corresponden a un estado de referencia en el que el reactivo y el estado de transición se encuentran en la fase gas. Si K_R y K_{\ddagger} son las constantes de equilibrio de adsorción de reactivo y del estado de transición es claro que:

$$\Delta G_{ads}(i) = -RT \ln K_i \quad (74)$$

Y se cumplirá:

$$\gamma'_R = \frac{1}{K_R} \quad (75a)$$

$$\gamma'_{\ddagger} = \frac{1}{K_{\ddagger}} \quad (75b)$$

Según la fórmula de Brönsted, la constante de velocidad del proceso catalizado, k'_c , esto es, *la constante de la reacción del reactivo adsorbido*, será:

$$k'_c = k_g \frac{\gamma'_R}{\gamma'_{\ddagger}} = k_g \frac{K_{\ddagger}}{K_R} \quad (76)$$

En esta ecuación k_g es la constante de velocidad para la reacción en la que participa el reactivo no-adsorbido, es decir, el reactivo en el estado de referencia, en fase gaseosa.

De la Ecuación 76 se tiene:

$$k_g K_{\ddagger} = k'_c K_R \quad (77)$$

Consideraremos ahora un sistema de volumen constante, de manera que la concentración y el número de moles de cada especie son proporcionales. Este volumen contiene un gas (el reactivo R) que puede adsorberse superficialmente en un catalizador con N sitios. Bajo estas circunstancias, hay un equilibrio:



R_g representa el reactivo en fase gas y R_{ads} el reactivo adsorbido. S_F representa un sitio libre, esto es, un sitio en el que no se ha adsorbido ninguna molécula de gas. Es claro que:

$$K_R = \frac{[R_{ads}]}{[R_g][S_F]} \quad (79)$$

La velocidad de reacción puede expresarse como

$$v = k_{obs} [R] \quad (80a)$$

ó

$$v = k_g[R_g] + k'_c[R_{ads}] \quad (80b)$$

$$[R] = [R_g] + [R_{ads}] \quad (81)$$

De las Ecuaciones 79 y 81 se sigue que:

$$[R_g] = [R] \frac{1}{1 + K_R[S_F]} \quad (82a)$$

$$[R_{ads}] = [R] \frac{K_R[S_F]}{1 + K_R[S_F]} \quad (82b)$$

y de estas Ecuaciones y de la 80b se tiene:

$$v = \frac{k_g + k'_c K_R[S_F]}{1 + K_R[S_F]} [R] \quad (83)$$

Comparando esta ecuación con la 80a se llega a:

$$k = \frac{k_g + k'_c K_R[S_F]}{1 + K_R[S_F]} \quad (84)$$

Esta ecuación puede obtenerse directamente a partir de la ecuación de Brönsted, teniendo en cuenta que los coeficientes de actividad de R y \ddagger en el sistema (no en la fase adsorbida, que son los dados por las Ecuaciones 75) son (véase Ecuación 32):

$$\gamma_R = \frac{1}{1 + K_R[S_F]} \quad (85a)$$

$$\gamma_{\ddagger} = \frac{1}{1 + K_{\ddagger}[S_F]} \quad (85b)$$

con lo cual:

$$k = k_g \frac{\gamma_R}{\gamma_{\ddagger}} = \frac{k_g + k_g K_{\ddagger} [S_F]}{1 + K_R [S_F]} \quad (86)$$

que, teniendo en cuenta la Ecuación 77, coincide con la 84.

Por otro lado, en la Ecuación 83 aparece la concentración de reactivo, que es el número de moléculas (o moles) de reactivo (libre + adsorbido) dividido por el volumen del sistema. Esta forma de dar la velocidad de reacción es diferente de la habitual, la cual proporciona v en función de la presión del gas. Es más, normalmente se supone que la velocidad del proceso no-catalizado es despreciable; en ese caso se tiene:

$$v = \frac{k'_c K_R [S_F]}{1 + K_R [S_F]} [R] \quad (87)$$

O, teniendo en cuenta la Ecuación 82b:

$$v = k'_c [R_{ads}] \quad (88)$$

Por supuesto, la concentración de reactivo adsorbido es la misma que la concentración de sitios ocupados, $[S_{oc}]$, si cada molécula de reactivo ocupa un sólo sitio. Esto es:

$$v = k'_c [S_{oc}] \quad (89)$$

Pero

$$\frac{V[S_{oc}]}{N} = \theta \quad (90)$$

siendo θ la fracción de superficie cubierta. En consecuencia:

$$v = k'_c [S_{oc}] = \frac{k'_c N}{V} \theta = k_c \theta \quad (91a)$$

$$k_c = \frac{k'_c N}{V} \quad (91b)$$

Supuesto que el gas se adsorba siguiendo un comportamiento Langmuir, θ viene dado por:²³

$$\theta = \frac{K_R P}{1 + K_R P} \quad (92)$$

siendo P la presión del gas en el sistema. Por tanto:

$$v = k_c \frac{K_R P}{1 + K_R P} \quad (93)$$

que es la ecuación (para un comportamiento tipo Langmuir) de la velocidad de reacción para un proceso de catálisis heterogénea gas/sólido.

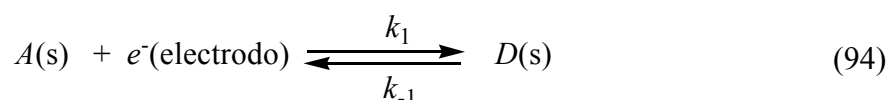
Se ha demostrado, por tanto, que las ecuaciones que describen la catálisis homogénea y heterogénea pueden deducirse de la ecuación de Brönsted. En otras palabras, el efecto de un catalizador puede tratarse como un efecto del medio, como los efectos salinos o del disolvente.

1.7. Electrocatálisis.

Éste es el nombre frecuente usado por muchos electroquímicos para designar el efecto de la diferencia de potencial en la interfase electrodo-disolución sobre la cinética de las reacciones electródicas. La velocidad de estas reacciones se mide a partir de la densidad de corriente, es decir, de la corriente por unidad de área del electrodo.

Se considerará a continuación esta cuestión y se demostrará que la ecuación básica de la cinética electródica, la ecuación de Butler-Volmer, es, en realidad, un caso particular de la ecuación de Brönsted.

Para ello considérese un proceso electródico simple y reversible en el que un aceptor electrónico, en la disolución, recibe un electrón del electrodo y se transforma en un dador:



D representa la forma reducida de A . Para simplificar, se han omitido las cargas de A y D que, por supuesto, se diferencian en una unidad. La velocidad *net*a de este proceso (considerando positiva la corriente anódica) expresada como densidad de corriente, viene dada por:

$$i = F\{k_{-1}[D] - k_1[A]\} \quad (95)$$

donde F es la constante de Faraday.

Tomando como referencia para A y D , un estado en que la diferencia de potencial metal-disolución es cero, los potenciales químicos de estas especies cuando la disolución cambia de potencial vienen dados por:

$$\mu_A = \mu_A^o + z_A F \varphi_S \quad (96a)$$

$$\mu_D = \mu_D^o + z_D F \varphi_S \quad (96b)$$

Suponiendo que el estado de transición tiene una carga intermedia entre la de A y la de D , esto es, una carga $z_D + \beta$, con $\beta < 1$, el potencial químico del estado de transición será:

$$\mu_{\ddagger} = \mu_{\ddagger}^o + (z_D + \beta) F \varphi_S \quad (97)$$

Es claro que, para el estado de referencia elegido, los coeficientes de actividad vienen dados por:

$$RT \ln \gamma'_i = z_i F \varphi_S \quad i = A, D, \ddagger \quad (98)$$

De acuerdo con esto, la variación de φ_S implicará un cambio en la energía libre de activación y, por lo tanto, un cambio en la constante de velocidad. Según la ecuación de Brönsted, estos cambios vendrán dados por:

$$k_{-1} = k_{-1}^o \frac{\gamma'_D}{\gamma'_{\ddagger}} \quad (99a)$$

$$k_1 = k_1^o \frac{\gamma'_A}{\gamma'_{\ddagger}} \quad (99b)$$

k_1^o y k_{-1}^o son las constantes de velocidad cuando $\varphi_S = \varphi_M$, de acuerdo con lo indicado anteriormente. Haciendo uso de las Ecuaciones 96-99 se llega a:

$$k_1 = k_1^o e^{(1-\beta)F\varphi_S / RT} \quad (100a)$$

$$k_{-1} = k_{-1}^o e^{-\beta F\varphi_S / RT} \quad (100b)$$

De esta forma, la Ecuación 95 se convierte en:

$$i = F \left\{ k_{-1}^o e^{-\beta F\varphi_S / RT} [D] - k_1^o e^{(1-\beta)F\varphi_S / RT} [A] \right\} \quad (101)$$

Eliminando la condición de que φ_M sea constante, esta ecuación puede escribirse en función de $\Delta\varphi' = \varphi_S - \varphi_M$ como sigue:

$$i = F \left\{ k_{-1}^o e^{-\beta F\Delta\varphi' / RT} [D] - k_1^o e^{(1-\beta)F\Delta\varphi' / RT} [A] \right\} \quad (102)$$

O, como más frecuente se hace en el campo de la electroquímica:

$$i = F \left\{ k_{-1}^o e^{\beta F\Delta\varphi' / RT} [D] - k_1^o e^{-(1-\beta)F\Delta\varphi' / RT} [A] \right\} \quad (103)$$

con $\Delta\varphi = -\Delta\varphi' = \varphi_M - \varphi_S$.

Cuando no pasa corriente neta por el electrodo, esto es, cuando $\Delta\varphi$ tiene su valor de equilibrio, $\Delta\varphi_e$, se cumple:

$$i_o = F \{ k_{-1}^{o'} e^{\beta F \Delta \phi_e / RT} [D] \} = F \{ k_1^{o'} e^{-(1-\beta) F \Delta \phi_e / RT} [A] \} \quad (104)$$

i_o es la llamada densidad de corriente de intercambio. En función de ésta y del sobrepotencial $\eta = \Delta \phi - \Delta \phi_e$, la Ecuación 103 se escribe:

$$i = i_o \{ e^{\beta F \eta / RT} - e^{-(1-\beta) F \eta / RT} \} \quad (105)$$

que es la ecuación de Butler-Volmer.²⁴

Nótese que la Ecuación 104 permite obtener $\Delta \phi_e$, es decir, el potencial de equilibrio dado por la ecuación de Nernst, en función de $k_1^{o'}$ y $k_{-1}^{o'}$:

$$\Delta \phi_e = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1^{o'}}{k_{-1}^{o'}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[A]}{[D]} \quad (106)$$

Es más, como se ha establecido anteriormente, $k_1^{o'}$ y $k_{-1}^{o'}$ corresponden a un estado de referencia distinto del habitual, ya que corresponden a la disolución actual cuando $\Delta \phi = 0$. Estas constantes pueden escribirse como:

$$k_1^{o'} = k_1^o \frac{\gamma_A}{\gamma_{\ddagger}} \quad (107a)$$

$$k_{-1}^{o'} = k_{-1}^o \frac{\gamma_D}{\gamma_{\ddagger}} \quad (107b)$$

haciendo uso, de nuevo, de la ecuación de Brönsted para referirlas al estado de referencia habitual (dilución infinita). De las ecuaciones 106 y 107 resulta:

$$\Delta \phi_e = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1^o}{k_{-1}^o} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_A}{a_D} \quad (108)$$

o

$$\Delta \phi_e = \Delta \phi_e^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_A}{a_D} \quad (109)$$

En las ecuaciones anteriores, $\Delta\phi_e^o = (RT/F) \ln(k_1^o / k_{-1}^o)$ y a_A y a_D son las actividades del aceptor y dador respectivamente. Restando en ambos miembros el potencial de un electrodo de referencia y llamando $E = \Delta\phi_e - \Delta\phi_{ref}$ queda finalmente:

$$E = E^o + RT \ln \frac{a_A}{a_D} \quad (110)$$

que es la forma habitual de la ecuación de Nerst, donde $E = \Delta\phi_e - \Delta\phi_{ref}$ y $E^o = \Delta\phi_e^o - \Delta\phi_{ref}$.

Se ha demostrado, pues, que tanto la ecuación de Butler-Volmer como la de Nerst pueden deducirse tomando como punto de partida la ecuación de Brönsted.

1.8. Efecto de los sustituyentes y reconsideración de los efectos del disolvente.

Una información importante acerca de los efectos de los sustituyentes en la velocidad de reacción puede obtenerse gracias al conocimiento de muchas series de reacciones homólogas. Una serie de reacciones homólogas puede representarse mediante la ecuación:



A_i representa uno de los miembros de la familia, con sustituyente i , y k_i es la constante de velocidad para la reacción de A_i con un reactivo fijado R .

La constante de velocidad (o de equilibrio) para una serie homóloga puede describirse a través de relaciones lineales de energía libre, como la de Hammett²⁵ (para sustituyentes en *para* y *meta* respecto al grupo reactivo) y Taft²⁶ (para sustituyentes en *orto* respecto del grupo reactivo). Esas ecuaciones tienen la siguiente forma:

$$\log k_i = \log k'_o + \rho_R \sigma_i \quad (112)$$

k'_o es la constante de velocidad para el sustituyente de referencia (hidrógeno, normalmente). σ_i es la llamada constante del sustituyente que depende del sustituyente y de su posición. ρ_R depende de la reacción, esto es, de la naturaleza de R .

Para una serie dada del tipo que aparece en la Ecuación 111, la ecuación de Brönsted se escribe:

$$\log k_i = \log k_o + \log \frac{\gamma_{Ai} \gamma_R}{\gamma_{\ddagger i}} \quad (113)$$

Pero, R no cambia, ni lo hace el medio de reacción, por lo que γ_R es una constante y la Ecuación 113 puede convertirse en:

$$\log k_i = \log k'_o + \log \frac{\gamma_{Ai}}{\gamma_{\ddagger i}} \quad (114)$$

con

$$\log k'_o = \log k_o + \log \gamma_R \quad (115)$$

Si se define ahora un nuevo parámetro ρ'_R :

$$\rho'_R = 1 - \rho_R \quad (116)$$

se tiene que la Ecuación 112 se convierte en:

$$\log k_i = \log k'_o + \sigma_i - \rho'_R \sigma_i \quad (117)$$

Comparando esta ecuación con la 114 es claro que:

$$\log \gamma_{Ai} = \sigma_i \quad (118a)$$

$$\log \gamma_{\ddagger i} = \rho'_R \sigma_i \quad (118b)$$

De acuerdo con esto σ_i representa el cambio en la energía libre de A_i (debido a los efectos electrónicos inducidos por el sustituyente i sobre el reactivo) y $\rho'_R \sigma_i$ lo mismo

para el estado de transición. Por supuesto, si $\rho'_R > 1$ (esto es, si $\rho_R < 0$), la energía libre del estado de transición crecerá más que la del estado inicial y, por tanto, la presencia del sustituyente hará más lenta la reacción, y viceversa. Es de destacar que γ_{Ai} sólo depende del sustituyente i , pero $\gamma_{\ddagger i}$ también depende de R (a través de ρ'_R) puesto que el segundo reactivo también se incorpora al estado de transición.

En conclusión, las Ecuaciones 118 permiten describir los efectos de los sustituyentes a partir de la ecuación de Brönsted.

A partir de esta formulación se puede abordar de nuevo el efecto del disolvente, desde un punto de vista diferente al tratado en la sección 1.5. Se trata ahora de describir los efectos del disolvente a partir de las llamadas relaciones lineales de energía libre. En relación con esta cuestión es de interés señalar que los efectos de los sustituyentes y del disolvente, a pesar de sus aparentes diferencias, han sido puestos con anterioridad en el mismo contexto por otros autores.^{27,28}

La interpretación de los efectos del disolvente a través de las relaciones lineales de energía libre tiene la ventaja, sobre el modelo basado en el dieléctrico continuo (sección 1.5), de que puede explicar los llamados *efectos específicos del disolvente*, cosa que el segundo modelo, obviamente, no puede hacer. Para emplear este procedimiento, se introducen diferentes parámetros que describen la capacidad del disolvente de actuar como donador y/o aceptor de enlaces de hidrógeno, su polaridad, polarizabilidad, *etc.*

Una ecuación general para los efectos del disolvente sobre la cinética sería:

$$\log k = \log k_o + \sum_j A^j \alpha^j \quad (119)$$

En esta ecuación α^j es el parámetro que describe la capacidad del disolvente para interaccionar con los solutos de acuerdo con su propiedad j , y A^j la sensibilidad de la energía libre de activación a la propiedad j del disolvente.

Si se procede en forma análoga a la llevada a cabo en el caso de los sustituyentes, para la reacción:



A^j puede escribirse como:

$$A^j = A_{R_1}^j + A_{R_2}^j - A_{\ddagger}^j \quad (121)$$

donde A_i^j ($i=R_1, R_2, \ddagger$) representa la sensibilidad de i a la propiedad del disolvente descrita por α^j . De esta manera se tiene:

$$\log k = \log k_o + \sum_j (A_{R_1}^j + A_{R_2}^j) \alpha^j - \sum_j A_{\ddagger}^j \alpha^j \quad (122)$$

que coincide con la ecuación de Brönsted si se identifica:

$$\ln \gamma_i = \sum_j A_i^j \alpha^j \quad (123)$$

Esto demuestra que también la Ecuación 119 puede deducirse a partir de la ecuación de Brönsted. De hecho, las Ecuaciones 52 y 53 del modelo del dieléctrico continuo ponen de relieve que esta forma de describir el efecto del disolvente es un caso particular de la Ecuación 123 si:

$$A_i^j = \frac{-z_i^2}{2RT r_i} \quad (124a)$$

$$\alpha^j = \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (124b)$$

1.9. Comentarios finales.

De lo que antecede, se deduce que la ecuación de Brønsted es capaz de dar cuenta de cualquier efecto que el entorno pueda ejercer sobre la cinética de una reacción. Esta capacidad se extiende desde la interpretación de los efectos salinos (la idea original de Brønsted) a los efectos de catalizadores, del potencial del electrodo (electrocatalisis), de los efectos micelares (y de polielectrolitos), etc.

En realidad la ecuación de Brønsted debe cumplirse en cualquier proceso cinético, siempre que se den las condiciones que hacen aplicable la Teoría del Estado de Transición. En ese supuesto, la ecuación de Brønsted es una identidad pues establece que ΔG^\ddagger en el estado actual se diferencia de su valor en el estado de referencia en una medida que depende de la variación de la energía libre de los reactivos (y del estado de transición) cuando éstos se transfieren desde el estado de referencia al nuevo entorno. Esas variaciones de energía libre se expresan en función de los coeficientes de actividad. La forma de éstos depende, naturalmente, de cual sea el estado que se tome como estado de referencia (que en principio, es arbitrario), del tipo de reactivos que participan (ion, molécula, etc.) y del entorno con el que éstos interaccionan. Nótese que el carácter de la interacción (“física” o “química”) es irrelevante, entre otras cosas porque la clasificación de las interacciones como físicas o químicas contiene siempre una dosis de arbitrariedad.

Con esta perspectiva es de destacar que no hay diferencias esenciales entre los efectos salinos y los efectos de un catalizador. De hecho, el título del trabajo citado en la referencia 3, un estudio sobre los efectos salinos en una serie de reacciones, es, como ya se dijo: *“Introduction to Chemical Catalysis in Homogeneous Systems”*. También hemos indicado que el efecto del potencial de un electrodo sobre los procesos de transferencia electrónica, se describe con frecuencia como electrocatalisis. Igualmente

se habla de catálisis micelar. Enfocando así las cosas se pueden establecer analogías interesantes. Así, la catálisis clásica, cuando el catalizador y el reactivo se unen mediante un proceso de adsorción química, estableciéndose entre ellos un enlace covalente, no difiere esencialmente del efecto de los sustituyentes, que también se unen covalentemente con la porción de molécula que no cambia. Por su parte, la catálisis con adsorción física no se diferencia de los efectos micelares o de los efectos salinos derivados de la formación de pares iónicos entre la sal de fondo y los reactivos, como queda claro a partir de la identidad formal de las ecuaciones que describen todos los casos.

Por todo lo que antecede, es claro que puede afirmarse que la ecuación de Brønsted es, ciertamente, la ecuación universal.

1.10. Referencias.

1. Brønsted, J.N. *Physik Chem.* **102**, 169 (1922).
2. *Chem. Abs.* 4113 (1922).
3. Livingston, R. *J. Chem. Ed.* **7**, 2887 (1930).
4. Galan, M.; Dominguez, M.; Andreu, R.; Moya, M.L.; Burguess, J.; Sanchez, F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 397 (1990).
5. Dennis, C.R.; Leipoldt, J.C.; Banon, S.S.; Van Wyk, A.J. *Inorganic Chem.* **25**, 1268 (1987).
6. a) Garcia-Fernandez, E.; Prado-Gotor, R.; Sanchez, F. *J. Phys. Chem. B* **109**, 15087 (2005). b) Muñoz, E.; Graciani, M.M.; Jimenez, R.; Rodríguez, A.; Moya, M.L.; Sanchez, F. *Int. J. Chem. Kinet.* **26**, 299 (1994).
7. Marcus, R.A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964).
8. Olson, A.R.; Simonson, T.R. *J. Chem. Phys.* **17**, 1167 (1949).
9. Menger, F.M.; Portnoy, C.E. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4698 (1917).
10. Muriel-Delgado, F.; Jiménez, R.; Gomez-Herrera, C.; Sanchez, F. *Langmuir*, **15**, 4344 (1999).
11. Sanchez, M.; Moya, M.L.; Jiménez, R.; Gomez-Herrera, C.; Carmona, M.C.; Lopez-Cornejo, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2181 (1997).
12. Gomez-Herrera, C.; Jimenez, R.; Perez-Tejeda, P.; Lopez-Cornejo, P.; Prado-Gotor, R.; Sanchez, F. *Progr. React. Kinet. Mech.* **29**, 289 (2004).
13. Bunton, C.A.; Nome, F.H.; Quina, F.M.; Romsted, L.S. *Acc. Chem. Res.* **24**, 357 (1991).
14. Secco, F.; Venturi, M.; López, M.; Pérez, P.; Prado, R.; Sanchez, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4412 (2001).
15. Scatchard, G. *Natl. Bur. Standar U. S. Circ.* 1953, n° 524, 185.
16. Mayer, J.E. *J. Chem. Phys.* **18**, 1426 (1950).
17. Laidler, K. J. *Chemical Kinetics*, MacGraw Hill, London (1965) p.209 y siguientes.
18. Reichardt, C. *Solvent effects on Chemical Phenomena*, Weinheim, 2ª ed., Wiley-VCH (1988).
19. Born, M. *Z. Physik* **1**, 45 (1920).
20. Laidler, K.J. *Chemical Kinetics*, p. 219. McGraw Hill, London (1965).

21. Las diferencias entre las catálisis homogénea y heterogénea no están siempre claras. En sistemas microheterogéneos como micelas y sistemas relacionados, los cuales pueden influir en las velocidades de reacción, la distinción no es fácil. De algún modo, la distinción depende del punto de vista del observador. Si se considera el sistema como monofásico, y los reactivos y las micelas se consideran solutos, los efectos micelares pueden considerarse como un caso especial de catálisis homogénea. Sin embargo, si se considera que el sistema tiene dos fases, la fase micelar y la fase disolvente, los efectos micelares se considerarían como catálisis heterogénea.
22. Laidler, K.J. *Chemical Kinetics*, p. 476. McGraw Hill, London (1965).
23. a) Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2221 (1916) .b) Idem **40**, 1361 (1918).
24. a) Butler, J.A.V. *Trans. Faraday Soc.* **19**, 729 (1924) .b) Erdey-Gruz, T.; Volmer, M. *Z. Physik Chem (Leipzig)* **150**, 203 (1930).
25. Hammet, L.P. *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill. New York, 1940, p. 184 y siguientes.
26. a) Taft, R.W. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2729 (1952). b) Idem **74**, 3120 (1952). c) Idem **75**, 4231 (1953).
27. Hoffmann, R.; Shaik, S.; Hubert, P.C. *Acc. Chem. Res.* **36**, 750 (2003).
28. Kaim, W.; Klein, A.; Glöckle, M. *Acc. Chem. Res.* **33**, 755 (2000).

Capítulo 2

Una formulación común de los efectos cinéticos en disoluciones salinas, micelares y en microemulsiones.

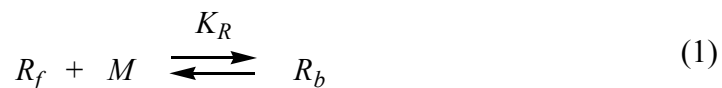
Los resultados de este capítulo corresponde al artículo "A General Formulation Encompassing the Effects of Salts and Micelles (Direct and Reverse) on Ionic Reactions" *J. Sol. Chem.* **XXX**, XXX (2010).

2.1.	Introducción.....	47
2.2.	Parte experimental.....	50
	2.2.1. Reactivos.....	50
	2.2.1.1. Síntesis de $[Ru(NH_3)_5py](ClO_4)_2$	50
	2.2.1.2. Síntesis de $[Co(NH_3)_4pzCO_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	51
	2.2.1.3. Otros reactivos empleados.....	53
	2.2.2. Medidas cinéticas.....	53
	2.2.2.1. Disoluciones micelares.....	54
	2.2.2.2. Microemulsiones.....	55
	2.2.2.3. Disoluciones salinas.....	56
2.3.	Resultados y discusión.....	57
	2.3.1. General.....	57
	2.3.2. Efectos cinéticos de sales, micelas y microemulsiones en la reacción entre $[Ru(NH_3)_5py]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_4pzCO_2]^{2+}$	58
	2.3.3. Efectos cinéticos de las microemulsiones en la reacción entre I^- y $IrCl_6^{2-}$	70
	2.3.4. Efectos cinéticos de las microemulsiones en la reacción entre $[Ru(NH_3)_5py]^{2+}$ y $S_2O_8^{2-}$	72
2.4.	Generalización y comentarios finales.....	75
2.5.	Referencias.....	77

2.1. Introducción.

Cada vez son más numerosos los estudios de reactividad en las denominadas *condiciones de geometría restringida* (c.g.r.) es decir, en condiciones en las que los reactivos son forzados a permanecer en la superficie de una micela, o en las cavidades de algunos receptores, como las ciclodextrinas, o en la superficie de polímeros, etc.

Como ya se ha indicado en el capítulo anterior, la interpretación de los cambios de reactividad en c.g.r. se basa en la idea de que, en estas condiciones, hay dos poblaciones de reactivos que se encuentran en equilibrio: la población de reactivo libre, R_f , y la población de reactivo unido, R_b , al receptor, M :



Estas poblaciones reaccionan a diferentes velocidades y se observa, por tanto, un efecto cinético de la concentración de M .¹ Existen diversos motivos por los que la unión al receptor puede aumentar (o disminuir) la velocidad de una reacción. Así, en reacciones bimoleculares si ambos reactivos se encuentran, preferentemente, unidos al receptor M (o a una pseudofase dada), se producirá un aumento de sus concentraciones locales. Este efecto de concentración dará lugar a un aumento de la velocidad de reacción.²

Sin embargo, los cambios de reactividad observados en reacciones unimoleculares no pueden explicarse a partir de este efecto de concentración. Para este tipo de reacciones, las diferencias en reactividad deben explicarse atendiendo a las diferencias de los medios locales: cerca del receptor, donde se sitúa R_b , y lejos de él, donde se encuentra R_f . Así por ejemplo, en el caso de micelas cargadas, aparecen intensos campos eléctricos. Estos campos afectan a las propiedades locales del medio y, por tanto, a las velocidades de reacción. Así, en las reacciones de transferencia electrónica (como las reacciones estudiadas en este capítulo) la energía de reorganización del disolvente depende de las características del medio,³ y los campos eléctricos modifican estas características a través de los efectos de saturación dieléctrica del disolvente.⁴

Por otro lado, la energía libre de reacción depende del campo, porque en general las energías libres de los reactivos y de los productos también dependen de la constante dieléctrica del medio. Además, el campo puede cambiar la adiabaticidad de las reacciones a través de la polarización de los orbitales de los reactivos implicados en la transferencia electrónica.⁵ La dinámica del disolvente, y por tanto el factor pre-exponencial de la constante de velocidad, también varían con el campo.^{6,7} Más aún, los coeficientes de difusión local de las especies que intervienen son sensibles a la presencia de un campo eléctrico.^{7,8} Así, tanto las correlaciones de equilibrio como las funciones de correlación directa, en presencia del campo pueden ser bastante diferentes

de aquellas que se dan en ausencia de campo.⁹ Finalmente, se ha sugerido que los teoremas de fluctuación-disipación, y otros teoremas importantes de la mecánica estadística, pueden dejar de ser válidos en presencia de un fuerte campo eléctrico.¹⁰

Todos los efectos mencionados anteriormente pueden producir cambios importantes en las velocidades y características de las reacciones de transferencia electrónica en c.g.r. Así, la velocidad de la transferencia electrónica en el complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ cambia en un factor de 10^8 en presencia de micelas de hexadeciltrimetilamonio.¹¹

Evidentemente, las reacciones de transferencia electrónica no son el único tipo de reacciones influenciadas por las c.g.r. En el campo de la Química Inorgánica, las c.g.r. también influyen en las reacciones de sustitución de ligando,^{12,13} así como en las reacciones orgánicas.^{14,15}

Desde otro punto de vista el estudio de la reactividad en c.g.r tiene interés debido a que puede obtenerse información estructural de los receptores que generan estas condiciones,¹⁶ de las propiedades locales del medio,¹⁵ o, en el caso de receptores cargados, de la diferencia de potencial en sus proximidades.¹⁷

Una característica interesante de los cambios de reactividad producidos al cambiar la concentración de los receptores en los estudios de reactividad en c.g.r. (incluyendo las disoluciones salinas) es que dichos cambios siguen un comportamiento común¹⁸ (véase las Figuras 2-4). Por ello, es interesante desarrollar una formulación general para explicar las tendencias de reactividad en c.g.r.¹⁹ Dicho tratamiento general se basa en la ecuación de Brönsted.²⁰

Este capítulo se centra en los cambios de reactividad originados por sales, micelas y microemulsiones. La similitud en las tendencias de las reactividades en esos medios

será ilustrada con el estudio (y con datos procedentes de algunos artículos previos) de tres reacciones de transferencia electrónica: una reacción catión-catión, (la oxidación de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ por $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$) una reacción anión-anión (la oxidación de Γ^- por IrCl_6^{2-}) y una reacción catión-anión (la oxidación de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ por $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

2.2. Experimental.

2.2.1. Reactivos.

2.2.1.1. Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}](\text{ClO}_4)_2$.

El complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, utilizado en la preparación del compuesto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$, es un producto comercial de la marca Alfa Aesar y se usó sin ninguna purificación posterior.

El complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ se sintetizó como perclorato de acuerdo con el procedimiento empleado por Ford *et al.*²¹ y que se describe a continuación:

Se mezclan 0.8 g de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ con 16 ml de agua que contienen 1.24 g de trifluoroacetato de plata y se agita durante 4 minutos aproximadamente. Seguidamente, se filtra la suspensión para eliminar el cloruro de plata resultante. El complejo de rutenio (III) obtenido se reduce con 4 g de amalgama de zinc en presencia de 4 ml de piridina (~4 g, ~30 veces en exceso). Esta mezcla se mantiene con agitación durante 30 minutos en ausencia de luz. Transcurrido este tiempo se filtra para eliminar la amalgama y a la disolución obtenida se le añade NaClO_4 en proporción estequiométrica para obtener un precipitado amarillo-marrón. El precipitado se filtra y se lava con una mezcla muy fría de agua:metanol (1:1) (v/v). Se seca con éter etílico y se deja secar a vacío sobre P_2O_5 y en oscuridad. La pureza del reactivo fue comprobada

espectrofotométricamente: se obtuvo un coeficiente de extinción molar de $7511 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que coincide bien con el valor que aparece en la bibliografía ($7762 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).²¹

2.2.1.2. Síntesis del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La síntesis de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ consta de varias etapas:

a) Síntesis de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La síntesis de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se realizó con un procedimiento similar al empleado por Schlessinger^{22a} y se describe a continuación:

Se disuelven 12 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ en 36 ml de agua y se añaden 36 ml de amoníaco acuoso (aproximadamente del 20%). Sin dejar de agitar se añade esta disolución a otra que contiene 8.43 g (0.03 moles) de CoSO_4 en 18 ml de agua. Lentamente se adicionan 6 ml de H_2O_2 al 30%.

Esta disolución se concentra hasta 60 ml con ayuda de un rotavapor manteniendo la temperatura entre 70 y 80 °C. Durante el proceso de evaporación se añaden, en pequeñas porciones, 3 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Se filtra en caliente y se enfría en un baño de agua con hielo. Una vez que el producto ha precipitado, se filtra de nuevo y se separan los cristales rojos formados.

b) Síntesis de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3](\text{ClO}_4)_3$

El precipitado anterior de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se disuelve en la mínima cantidad de agua posible y se satura la disolución con NaClO_4 . Se enfría de nuevo en un baño de agua con hielo y precipita el perclorato. Se filtra y se seca con éter.

c) Síntesis de *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$

Se siguió un procedimiento similar al que aparece en la referencia 22b y se describe a continuación:

Se toman 6 g de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3](\text{ClO}_4)_3$ y se disuelven con agitación en unos 30 ml de HClO_4 3 M. Se observa que el complejo se disuelve con expulsión de CO_2 . Tras cinco minutos, la disolución es filtrada y luego enfriada con hielo. Aparece un precipitado que se filtra y se desecha (corresponde al aquopentaminocobalto (III)). La disolución fría (5 °C) se adiciona sobre 14 ml de una disolución de HClO_4 concentrada (del 60%) con agitación. El complejo precipita casi instantáneamente. Se filtra y se lava con etanol y éter.

d) Síntesis del 2-pirazincaboxilato sódico.

Se parte de 2 g de ácido 2-pirazincaboxílico y se le añaden unos 40 ml de H_2O . Se calienta a 70-80 °C en un baño de agua y entonces se le añade una cantidad equimolecular de Na_2CO_3 , hasta que todo el sólido se disuelve. Se deja evaporar la disolución totalmente en un baño de vapor hasta que se obtiene un sólido blanco. El sólido se lava con 10 ml de etanol y después se filtra.

e) Síntesis de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^{22c}

Se calienta a 85 °C 3 g del sólido de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ en 8 ml de agua con 0.96 g de pzCO_2Na durante 40 minutos. Terminado ese tiempo, se retira la disolución, de color marrón-anaranjado, resultante y se trata con 5 ml de disolución saturada con NaClO_4 . Después de evaporar el disolvente durante unos minutos en un baño, los cristales empiezan a formarse. El precipitado de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se recoge después enfriando en un baño de hielo durante varias horas. Se recristaliza en HClO_4 diluido (1M). La pureza del complejo se determina espectrofotométricamente, obteniéndose un coeficiente de extinción molar de $72.1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, siendo $70.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ el que proporciona la bibliografía.^{22d} También se determinó la constante de velocidad para la transferencia electrónica entre este complejo y el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Se obtuvo una

constante de velocidad de $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ que se diferencia en un 7% con el que se proporciona en la referencia 22d.

2.2.1.3. Otros reactivos empleados.

Los compuestos KI y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ utilizados son de Aldrich. El Na_2IrCl_6 procede de Alfa Aesar. Na_2SO_4 , SDS (docecil sulfato de sodio) y NaCl son de la marca Merck P.A. El AOT (bis[2-etilhexil]sulfosuccinato) sódico empleado fue de Fluka. El agua empleada para preparar las disoluciones se obtuvo con un sistema Millipore Milli-Q Water System. La conductividad del agua fue siempre menor de 10^{-6} S m^{-1} .

2.2.2. Medidas cinéticas.

Los experimentos cinéticos se realizaron en un espectrofotómetro Hitachi modelo U-2000 o en un sistema de flujo detenido de Applied Photophysics, para las reacciones rápidas. Las reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pZCO}_2]^{2+}$ y la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ fueron seguidas midiendo la absorbancia a 407 nm. En el caso de la reacción entre I^- y IrCl_6^{2-} , la longitud de onda elegida para seguir la reacción fue 488 nm. Dichas longitudes de onda (407 y 488 nm) corresponden a los máximos de absorbancia en disolución acuosa de los complejos de rutenio y de iridio, respectivamente. Las disoluciones de los reactivos fueron preparadas inmediatamente antes de cada experiencia cinética.

En todos los experimentos uno de los reactivos se encontraba en exceso, para conseguir condiciones de pseudoprimer orden. Las mejores condiciones obtenidas en cada medio se describen en los siguientes apartados.

2.2.2.1. Disoluciones micelares.

En el caso de las disoluciones micelares, las concentraciones de los reactivos en el sistema fueron $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}] = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Se intentó trabajar con una relación de 10 entre las concentraciones, pero surgieron problemas de precipitación en la disolución micelar que contenía al complejo de cobalto, o bien, la absorbancia del complejo de rutenio era insuficiente para seguir la cinética. Estos problemas de precipitación se solventaron mediante 4 vías:

- Se disminuyó de 10 a 7 la relación de las concentraciones de los reactivos. Se comprobó que se seguía manteniendo las condiciones de pseudoprimer orden.
- Se evitó la preparación de disoluciones micelares con una concentración de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2^{2+}] > 10^{-4} \text{ M}$.
- Se añadió NaCl 0.5 M para disminuir la interacción entre el complejo de cobalto y el tensioactivo.
- Se aumentó la temperatura de trabajo a $303.2 \pm 0.1 \text{ K}$.

La preparación de las disoluciones se realizó como sigue:

En el matraz de reacción se añadieron los sólidos (SDS y NaCl) y posteriormente se añadió un volumen adecuado de una disolución concentrada de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$ para obtener una concentración de 10^{-4} M . Tras la estabilización del sistema, se añadió 1 ml de una disolución de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ de concentración adecuada para que la disolución final correspondiera a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}] = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Se agitó el matraz y rápidamente se tomó un volumen para seguir la reacción.

La c.m.c. del SDS en nuestras condiciones de trabajo ($4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) fue obtenida previamente por Umlong e Ismail.²³

2.2.2.2. *Microemulsiones.*

En el caso de las microemulsiones, las concentraciones de los reactivos fueron: a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}] = 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ para el estudio de la reacción catión-catión. b) $[\text{I}^-] = 8.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{IrCl}_6^{2-}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ para el estudio de la reacción anión-anión. c) $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 6.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}] = 6.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ para la reacción catión-anión. Todas estas cinéticas se realizaron a una temperatura de $298.2 \pm 0.1 \text{ K}$.

Las microemulsiones preparadas constaban de tres componentes: disolución acuosa, AOT y heptano.

En todas las microemulsiones la concentración de agua, referida al volumen total del sistema, se mantuvo constante. De esta forma, los cambios en ω ($\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$) se debieron a los cambios producidos por las distintas concentraciones de tensioactivo empleadas. Los valores de la concentración de agua fueron: 4.1 M en el estudio de la reacción cation-cation y 2.8 M en los estudios de las reacciones cation-anión y anion-anion.

Se eligió el heptano como fase continua por ser el alcano que permite una mayor solubilización de agua.²⁴

En el rango de ω estudiado se obtuvieron siempre microemulsiones transparentes. Dicho rango depende, entre otras propiedades, de la fuerza iónica de la pseudofase acuosa,²⁵ por ello es diferente para cada tipo de reacción. El máximo valor de ω conseguido fue de $\omega \sim 58$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 4.1 \text{ M}$, $[\text{AOT}] = 7.1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, en el estudio de la reacción catión-catión), que es un valor próximo al máximo valor de ω para el que se observan gotas esféricas monodispersas: a partir de $\omega = 60$ el tensioactivo pasa a adquirir una estructura laminar.²⁶ El valor de ω más pequeño empleado fue $\omega \sim 10$ ($[\text{H}_2\text{O}] = 2.8 \text{ M}$, $[\text{AOT}] = 0.28 \text{ M}$, en el estudio de la reacción anión-anión). Dicho valor coincide con

el mínimo valor de ω para el que se encuentra agua no enlazada a la cabeza polar del tensioactivo.²⁵

A continuación se describe brevemente cómo se prepararon las microemulsiones:

Conocida la concentración de agua a la que se quiere trabajar, y el volumen del matraz en el que se prepara la microemulsión, se sabe el volumen de disolución acuosa que se tiene que añadir. Dicha disolución acuosa debe contener el complejo de cobalto (o el de rutenio) con la concentración adecuada para proporcionar microemulsiones al doble de concentración ($4 \cdot 10^{-4}$ M del complejo de cobalto y $5.6 \cdot 10^{-5}$ M del complejo de rutenio) de la mezcla final. Por otro lado, también se conoce la concentración de AOT que debe contener cada microemulsión. Así pues, en primer lugar se prepararon las disoluciones concentradas de los reactivos. A continuación se pesó la cantidad deseada de AOT en el matraz y se añadió heptano para disolverlo. Seguidamente se añadió el volumen calculado de la disolución acuosa correspondiente y finalmente se enrasó con heptano. Para determinar la constante de velocidad de la reacción, se tomaron volúmenes iguales de las dos microemulsiones y se mezclaron. De dicha mezcla se tomó una muestra para seguir la cinética de reacción.

El valor de la c.m.c. del sistema agua/AOT/heptano a 25°C ($2.2 \cdot 10^{-3}$ M) fue obtenido previamente por Binks.²⁷

2.2.2.3. Disoluciones salinas.

En los estudios de los efectos salinos, en disoluciones de Na_2SO_4 , las concentraciones de los reactivos en el sistema fueron: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2^{2+}] = 10^{-3}$ M y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M. Estas disoluciones también contenían Na_2EDTA en una concentración de 10^{-4} M. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 298.2 ± 0.1 K.

2.3. Resultados y discusión.

2.3.1. General.

Como se indicó en la Introducción, el objetivo de este capítulo es demostrar que los resultados de los experimentos cinéticos llevados a cabo en disoluciones micelares, microemulsiones y disoluciones salinas pueden explicarse, con independencia de la naturaleza de los receptores, a través de una formulación general basada en la ecuación de Brönsted.²⁰

$$k = k_o \frac{\gamma_{R1}\gamma_{R2}}{\gamma_{\ddagger}} \quad (2)$$

En esta ecuación, k es la constante de velocidad en el estado actual, k_o es la constante de velocidad en un estado de referencia *arbitrario* y γ_i ($i = R_1, R_2, \ddagger$) representa el coeficiente de actividad de los reactivos (R_1, R_2) y del estado de transición (\ddagger).

Para aplicar la ecuación de Brönsted es necesario que se cumpla la Teoría del Estado de Transición (T.E.T.). En este caso particular de sistemas reactivos se requiere una condición adicional: que se mantenga el equilibrio que aparece en la Ecuación 1 (pág. 47) durante el transcurso de la reacción.

Como ya se indicó, para aplicar de ecuación de Brönsted debe seleccionarse un estado de referencia. Para sistemas en c.g.r., un estado de referencia adecuado para una determinada especie es dicha especie en estado libre en la disolución actual. Con esta selección, el coeficiente de actividad para la especie i viene dado por (véase el Apéndice 1):

$$\gamma_i = \frac{1}{1 + K_i[M]} \quad (3)$$

En esta ecuación $[M]$ es la concentración del receptor y K_i se define en la Ecuación 7.

Esta formulación también puede generalizarse al caso en el que más de un receptor esté presente en el medio de reacción. Así, si varios receptores, M_α , están presentes en el medio de reacción, puede demostrarse (véase el Apéndice 2) que:²⁸

$$\gamma_i = \frac{1}{1 + \sum_{\alpha} K_i^{\alpha} [M_{\alpha}]} \quad (4)$$

Además, esta formulación también puede ampliarse para casos en los que, en presencia de un receptor, son posibles más de dos caminos de reacción.

2.3.2. Efectos cinéticos de sales, micelas y microemulsiones en la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$.

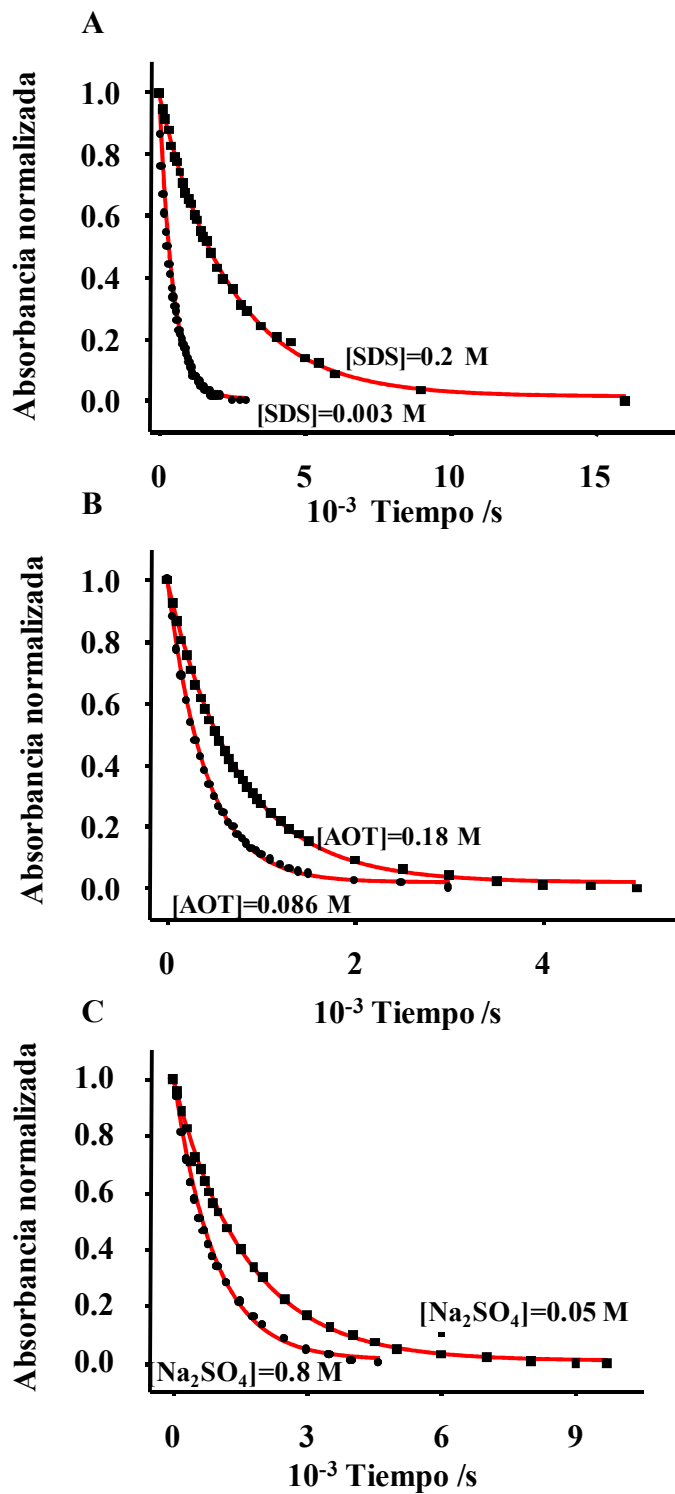
En las Figuras 1A-C se presentan algunos ejemplos de los ajustes realizados para la obtención de los valores de k_{exp} para esta reacción en disoluciones micelares, microemulsiones y disoluciones salinas.

Todos los valores de k obtenidos en estos medios dan en las Tablas 1-3. En estas tablas las constantes de velocidad están expresadas como constantes de segundo orden, obtenidas a partir de las constantes experimentales, k_{exp} , como:

$$k = \frac{k_{exp}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2^{2+}]} \quad (5)$$

(el complejo de cobalto es el reactivo en exceso). En la ecuación anterior la concentración del complejo de cobalto está referida al volumen total del sistema, al igual que todas las concentraciones en este capítulo.

Figura 1. Representación de la absorbancia normalizada de las disoluciones que contienen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$ frente al tiempo. Dichas disoluciones también contienen: a) SDS a concentraciones 0.003 M y 0.2 M, b) AOT a concentraciones 0.086 M y 0.18 M c) Na_2SO_4 a concentraciones 0.05 M y 0.8 M. Los puntos (●, ■) son los datos experimentales y las líneas continuas (—) son los mejores ajustes de los datos a la ecuación $A = A_\infty + (A_0 - A_\infty)\exp(-k_{\text{exp}}t)$



Para explicar los cambios de k con la concentración de SDS basta combinar las Ecuaciones 2 y 3. De esta combinación resulta:

$$k = k_f \frac{1 + K_{\ddagger}[M]}{(1 + K_{R_1}[M])(1 + K_{R_2}[M])} \quad (6)$$

En la Ecuación 6, los subíndices R_1 y R_2 se refieren a los reactivos y \ddagger al estado de transición. K_i corresponde al equilibrio:



($i = R_1, R_2, \ddagger$). La Ecuación 6 se ha escrito teniendo en cuenta que el estado de referencia es la especie libre en la pseudofase acuosa, y por tanto $k_o = k_f$. Esta ecuación puede expresarse como:

$$k = \frac{k_f + k'_b K_{R_1} K_{R_2} [M]}{(1 + K_{R_1}[M])(1 + K_{R_2}[M])} \quad (8)$$

puesto que, como se demuestra en el Apéndice 3:

$$k_f K_{\ddagger} = k'_b K_{R_1} K_{R_2} \quad (9)$$

Es importante notar que k'_b en las Ecuaciones 8 y 9 es una constante de velocidad de primer orden. Esto es consecuencia de que en las disoluciones micelares (tanto directas como inversas) para reaccionar R_1 y R_2 *deben estar localizados sobre la misma micela*, es decir, que corresponde al proceso unimolecular.²⁹



Como consecuencia, k'_b no puede ser comparada directamente con k_f .

Tabla 1. Constantes de velocidad, $k=k_{exp}/[R]_{exc}$, para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$ a diferentes concentraciones de SDS.

10^3 [SDS] / M	$k / \text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$
0	3.8
2.5	8.2
3	10.1
4.5	10.5
6.5	11.5
10	13.1
15	13.6
20	13.4
25	11.8
40	10.6
60	8.8
100	5.7
150	4.6
200	4.1

Como puede verse en la Figura 2A, la Ecuación 8 ajusta bien los datos experimentales de la Tabla 1. Los valores de los parámetros que resultan aparecen en la Tabla 4. De hecho, esta ecuación describe bien el máximo de reactividad generalmente observado cuando los reactivos, para reaccionar, deben localizarse sobre el mismo receptor.²

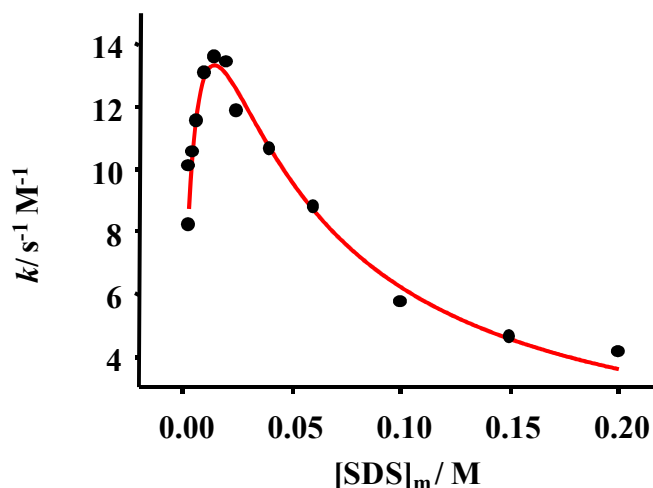


Figura 2A. Representación de la constante de velocidad $k/s^{-1}M^{-1}$ frente a la concentración de SDS micelizado para la reacción entre $[Ru(NH_3)_5py]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_4pzCO_2]^{2+}$. Los puntos (●) son los datos experimentales y la línea continua (—) es el mejor ajuste de los datos a la Ecuación 8.

Respecto al valor de las constantes de unión de los reactivos ($56 M^{-1}$), puede pensarse que son valores relativamente pequeños. Esto se debe a que las disoluciones micelares contenían NaCl a una concentración relativamente alta. La presencia de sal tiene dos consecuencias: *a*) los reactivos iónicos se estabilizan en la pseudofase acuosa debido a la interacción con la sal, y *b*) la capa de Stern en la superficie micelar se vuelve más compacta, de forma que la interacción electrostática entre las micelas y los reactivos disminuye.³⁰ Ambos efectos producen una disminución de K_R . De hecho, en un trabajo previo se encontró un valor de K_R similar para la unión de $[Ru(NH_3)_5pz]^{2+}$ a micelas de SDS a la misma fuerza iónica.³¹ Por otro lado, la elevada fuerza iónica presente en la pseudofase acuosa tiene otra consecuencia: la disociación de los contraiones de las micelas (Na^+) se hace prácticamente independiente de la concentración micelar, de forma que el campo electrostático en la capa de Stern es el mismo para todas las concentraciones micelares. Esta circunstancia provoca que las constantes de unión en las Ecuaciones 6-9 sean verdaderas constantes, es decir, independientes de la concentración de tensioactivo.³¹

A continuación se tratarán los resultados obtenidos en microemulsiones. En este caso, al igual que en el anterior, se consideran dos caminos de reacción: la reacción entre los reactivos libres (en la pseudofase acuosa) y la reacción entre los reactivos localizados sobre la misma micela inversa. Así pues, la Ecuación 8 puede aplicarse de nuevo. Sin embargo, en el caso de la microemulsiones hay que tener en cuenta la posibilidad de cambios en el potencial electrostático de la superficie cuando se varía ω ($\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$; las concentraciones están referidas al volumen total del sistema). Estos cambios de potencial fueron medidos previamente¹⁸ y se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Constantes de velocidad, $k=k_{exp}/[R]_{exc}$, para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$ y valores de potencial superficial (ψ) en microemulsiones de agua/AOT/heptano a diferentes concentraciones de AOT.

$10^2 [\text{AOT}] / \text{M}$	ψ/V	$k / \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$
0.0	0	0.1
7.1	-0.087	13.9
7.9	-0.085	13.2
8.6	-0.083	12.4
9.6	-0.08	11.2
10.9	-0.077	10.0
12.5	-0.072	8.8
14.8	-0.066	7.3
18.1	-0.057	6.7

Para introducir la influencia del potencial electrostático en la Ecuación 8 puede suponerse, sin pérdida alguna de generalidad, que la energía libre de unión de los reactivos a la superficie de las micelas inversas es la suma de dos contribuciones:

- una contribución independiente del potencial ΔG_{nel} (no-electrostática o intrínseca), y
- una contribución dependiente del potencial (electrostática), ΔG_{el} . (De hecho, la

determinación de potenciales superficiales se basa en la aceptación de esta hipótesis para la energía libre de unión de una sonda como un indicador). Así:¹⁷

$$\Delta G = \Delta G_{nel} + \Delta G_{el} \quad (11)$$

La contribución electrostática puede expresarse como:

$$\Delta G_{el} = zF\beta\psi \quad (12)$$

donde z es la carga del reactivo ($z = +2$ en este caso para ambos reactivos) que se une a la superficie y β es un parámetro que tiene en cuenta que la posición del reactivo en la interfase no es necesariamente la misma que la posición de la sonda empleada en la determinación de la diferencia de potencial electrostático, ψ . De esta forma, si K_0 es la constante de unión no electrostática, definida como:

$$K_0 = e^{-\Delta G_{nel} / RT} \quad (13)$$

se sigue que:

$$K = K_0 e^{-\Delta G_{el} / RT} = K_0 e^{-zF\beta\psi / RT} \quad (14)$$

La Ecuación 14 es introducida en la Ecuación 8 para obtener:

$$k = \frac{k_f + k'_b K_{0R1} K_{0R2} [M] \exp\{-(z_{R1} + z_{R2})\beta F\psi / RT\}}{1 + K_{0R1} [M] \exp\{-z_{R1}\beta F\psi / RT\} + K_{0R2} [M] \exp\{-z_{R2}\beta F\psi / RT\} + K_{0R1} K_{0R2} [M]^2 \exp\{-(z_{R1} + z_{R2})\beta F\psi / RT\}} \quad (15)$$

donde $[M] = [\text{AOT}] - \text{cmc}$. Al escribir la Ecuación 15 se ha supuesto que, en el caso que nos ocupa, $\beta_A = \beta_B = \beta$, debido a que los dos reactivos tienen la misma carga. También se ha supuesto que los reactivos no están presentes en la fase continua (heptano).

A pesar de la aparente complejidad de la Ecuación 15, dicha ecuación presenta un sólo parámetro adicional en relación con la Ecuación 8. También es interesante ver que en este caso, al igual que en micelas directas, $k_f = k_o$, es decir, el estado de referencia

corresponde a la especie en la pseudofase acuosa, cuya concentración en el sistema se mantiene constante en los experimentos llevados a cabo.

La Ecuación 15 ajusta bien los resultados experimentales (que aparecen en la Tabla 2), con los valores de los parámetros dados en la Tabla 4. El resultado del ajuste se muestra en la Figura 2B*.

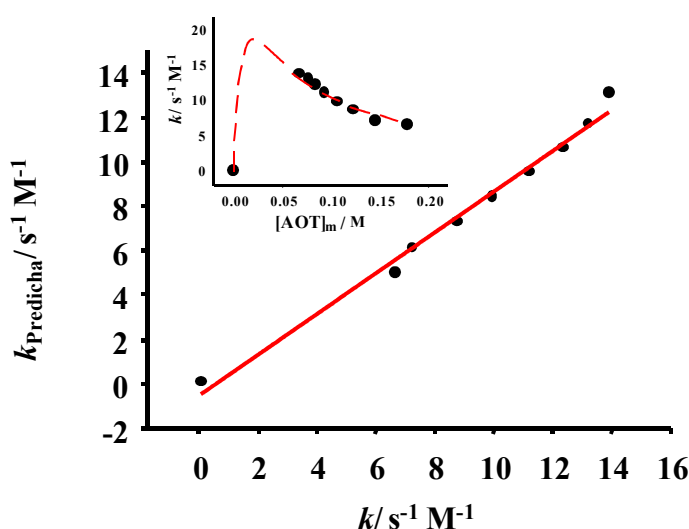


Figura 2B. Representación de la constante de velocidad $k_{\text{predicha}}/s^{-1}M^{-1}$ por la Ecuación 15 frente a la constante de velocidad $k/s^{-1}M^{-1}$ obtenida para la reacción entre $[Ru(NH_3)_5py]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_4pZCO_2]^{2+}$. La línea continua (—) muestra la correlación lineal que existe entre estas dos series de datos. A modo ilustrativo, en la figura insertada se han representado los valores de $k/s^{-1}M^{-1}$ frente a la concentración de AOT micelizado.

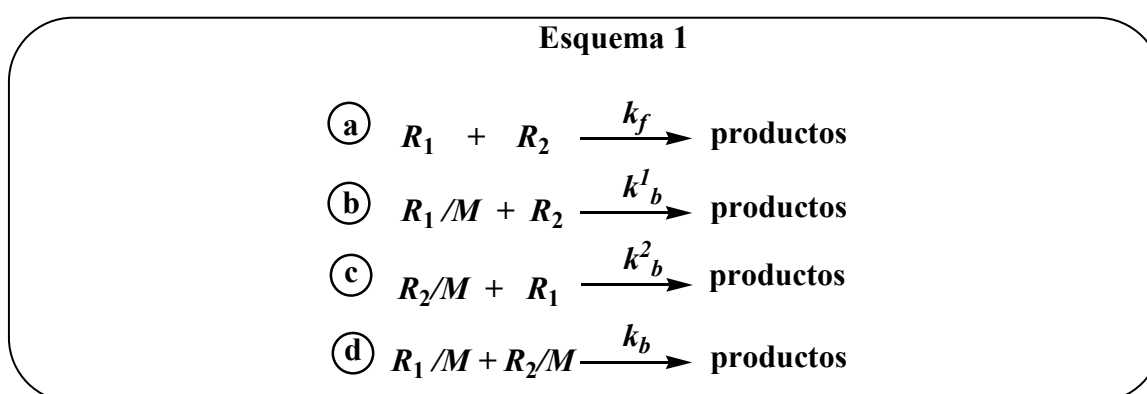
El valor de β obtenido (0.57) para ambos reactivos catiónicos es <1 . Esto implica que dichos reactivos están desplazados hacia la pseudofase acuosa respecto a la sonda hidrófoba (1-pirenocarboxialdehído) empleada en la determinación de ψ . Por otro lado, si se comparan los valores de K_0 con los valores de K obtenidos en disoluciones micelares (dados también en la Tabla 4) puede verse que en estas disoluciones micelares

* Como puede verse en la Ecuación 15, el ajuste de los datos se realiza con dos variables independientes ($[AOT]$ y ψ). Para evitar la representación tridimensional, se ha presentado el ajuste de los datos experimentales frente a los predichos por la Ecuación 15.

la unión es esencialmente no electrostática, debido al apantallamiento producido por la sal de fondo presente en el sistema (NaCl a una concentración de 0.5 M). Este resultado apoya nuestra explicación previa acerca de que las constantes K_{R1} y K_{R2} obtenidas en disoluciones micelares son verdaderas constantes. Finalmente, se observa que el valor obtenido de k_f es más pequeño en microemulsiones que en disoluciones micelares, a pesar de que en ambos casos el estado de referencia corresponde a la pseudofase acuosa. Esto es, de nuevo, consecuencia de la presencia de NaCl en las disoluciones micelares: el valor más alto obtenido en estas disoluciones es consecuencia de un simple efecto salino positivo.³²

En el caso de las disoluciones salinas, la situación es algo diferente de la que se da en micelas y microemulsiones. En estos dos casos sólo se consideraron dos caminos de reacción: el camino de reacción en el que ambos reactivos están libres y aquel en el que ambos reactivos están enlazados a la *misma* micela. Pero la posibilidad de reacción entre reactivos unidos a micelas *diferentes* se excluyó debido a la elevada carga de éstas.

En el caso de los efectos salinos es necesario tener en cuenta los cuatro caminos de reacción que aparecen en el Esquema 1:



Es decir, es necesario incluir el camino de reacción que incluye los dos reactivos unidos a *diferentes* “receptores” SO_4^{2-} . La existencia de este camino de reacción implica una modificación del coeficiente de actividad del estado de transición, puesto que una parte de la reacción producirá un estado de transición que incorpora dos SO_4^{2-} . No obstante, como ya se ha indicado, la formulación basada en la ecuación de Brønsted es lo suficientemente flexible para tener en cuenta esta posibilidad. Así, en este caso, el coeficiente de actividad para el estado de transición viene dado por:³³

$$\gamma_{\ddagger} = \frac{1}{1 + K_{\ddagger} [SO_4^{2-}] + K'_{\ddagger} [SO_4^{2-}]^2} \quad (16)$$

La expresión del coeficiente de actividad para los reactivos es la misma que en los casos anteriores (Ecuación 3). Tras la sustitución de las Ecuaciones 3 y 16 en la ecuación de Brønsted, resulta la Ecuación 17:

$$k = k_f \frac{1 + K_{\ddagger} [SO_4^{2-}] + K'_{\ddagger} [SO_4^{2-}]^2}{(1 + K_{R1} [SO_4^{2-}])(1 + K_{R2} [SO_4^{2-}])} \quad (17)$$

Si se tienen en cuenta las Ecuaciones 18a-18c (véase el Apéndice 4):

$$k_f K_{\ddagger} = k_b^1 K_{R1} \quad (18a)$$

$$k_f K_{\ddagger} = k_b^2 K_{R2} \quad (18b)$$

$$k_f K'_{\ddagger} = k_b K_{R1} K_{R2} \quad (18c)$$

Y, si se considera que:

$$k_b^1 = k_b^2 = k_b^* \quad (18d)$$

la Ecuación 17 se convierte en:

$$k = \frac{k_f + k_b^*(K_{R1} + K_{R2})[SO_4^{2-}] + k_b K_{R1} K_{R2} [SO_4^{2-}]^2}{1 + (K_{R1} + K_{R2})[SO_4^{2-}] + K_{R1} K_{R2} [SO_4^{2-}]^2} \quad (19)$$

Los datos experimentales de la Tabla 3 se han representado en la Figura 2C y se han ajustado a la Ecuación 19. Este ajuste proporciona los parámetros que aparecen en la Tabla 4.

Tabla 3. Constantes de velocidad, $k=k_{exp}/[R]_{exc}$, para la reacción entre $[Ru(NH_3)_5py]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_4pzCO_2]^{2+}$ a diferentes concentraciones de Na_2SO_4 .

$10^2 [Na_2SO_4] / M$	$10^2 k / s^{-1} M^{-1}$
0	18
5	62
10	69
20	82
30	88
40	102
50	94
70	95
80	110

El valor de k_f en este caso, como es de esperar, es próximo al obtenido en microemulsiones, ya que el estado de referencia al que corresponde k_f es disolución sin sal, con la (baja) fuerza iónica producida por los reactivos (y sus contraiones). Por otro lado, los valores de las constantes de unión a los “receptores” SO_4^{2-} son menores que las constantes obtenidas en los casos anteriores. Y estos valores son del orden de magnitud de las constantes de formación de pares iónicos +2/-2 en disoluciones acuosas.³⁴ También es interesante ver que k_b , que corresponde al camino de reacción entre dos reactivos neutros (los pares iónicos $[Ru(NH_3)_5py]^{2+}/SO_4^{2-}$ y $[Co(NH_3)_4pzCO_2]^{2+}/SO_4^{2-}$), es un orden de magnitud mayor que k_f , porque cuando la reacción tiene lugar entre los

reactivos asociados, la repulsión electrostática entre ellos desaparece o disminuye fuertemente.

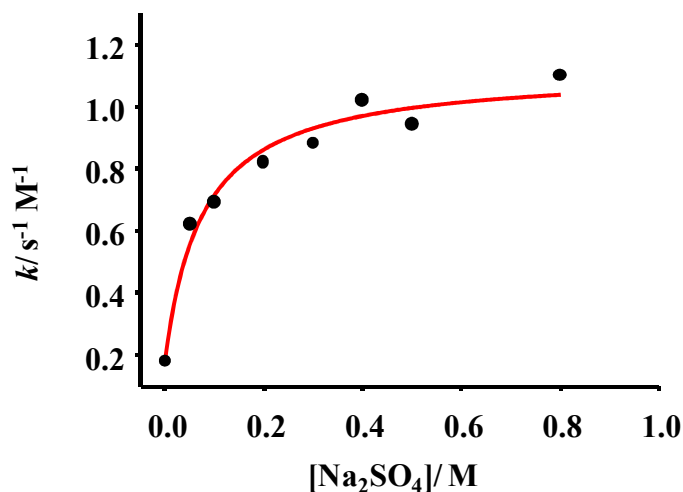


Figura 2C. Representación de la constante de velocidad $k/s^{-1}M^{-1}$ frente a la concentración de Na_2SO_4 para la reacción entre $[Ru(NH_3)_5py]^{2+}$ y $[Co(NH_3)_4pZCO_2]^{2+}$. Los puntos (●) son los datos experimentales y la línea continua (—) es el mejor ajuste de los datos a la Ecuación 19.

Tabla 4. Valores de los parámetros que aparecen en las Ecuaciones 8, 15, y 19 (que ajustan los resultados obtenidos en disoluciones micelares, microemulsiones y disoluciones salinas, respectivamente) para los diferentes tipos de reacciones iónicas estudiadas. Estas reacciones se han clasificado de acuerdo con la valencia de los reactivos (z_{R1} y z_{R2}).

Micelas (SDS)							
z_{R1}	z_{R2}	k_f /M ⁻¹ s ⁻¹	k'_b /s ⁻¹	K_{R1} /M ⁻¹	K_{R2} /M ⁻¹		
2+	2+	5.3	0.84	56	56		
Microemulsiones (AOT/Heptano/H ₂ O)							
z_{R1}	z_{R2}	k_f /M ⁻¹ s ⁻¹	k'_b /s ⁻¹	K_{0R1} /M ⁻¹	K_{0R2} /M ⁻¹	β_A	β_B
2+	2+	0.09	0.9	56	56	0.57	0.57
2+	2-	$5.8 \cdot 10^5$	$2.9 \cdot 10^4$	56	17	0.57	0.1
1-	2-	254	$4.7 \cdot 10^4$	6	17	0.4	0.1
Disoluciones Salinas (Na ₂ SO ₄)							
z_{R1}	z_{R2}	k_f /M ⁻¹ s ⁻¹	k_b^* /M ⁻¹ s ⁻¹	k_b /M ⁻¹ s ⁻¹	K_{R1} /M ⁻¹	K_{R2} /M ⁻¹	
2+	2+	0.18	0.6	1.11	13	13	

2.3.3. Efectos cinéticos de las microemulsiones en la reacción entre Γ y IrCl_6^{2-} .

En el caso de esta reacción sólo se discutirán los resultados obtenidos en microemulsiones. Los datos cinéticos correspondientes en disoluciones salinas y micelares se han obtenido y discutido en trabajos anteriores.^{35,36} Estos datos, sin embargo, se han incluido en la Figura 3 para poner de manifiesto que, al igual que en la reacción catión-catión, discutida previamente, se observa un comportamiento común en los tres medios.

En la Tabla 5 puede verse que se produce un aumento de la constante de velocidad para la reacción anión/anión cuando la concentración de tensioactivo aniónico aumenta. Este comportamiento puede parecer contraintuitivo, puesto que los reactivos y el grupo polar del tensioactivo tienen carga negativa. Sin embargo, se observa el mismo comportamiento en disoluciones micelares de SDS (Figura 3A). Este incremento en la constante de velocidad implica la posibilidad de alguna interacción entre las micelas y los reactivos (y el estado de transición). Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta la componente no electrostática de las constantes de unión, ya considerada en la sección anterior. La componente repulsiva de la constante de unión existe, evidentemente, pero esta componente disminuye cuando aumenta la concentración de AOT (véanse los valores de ψ en la Tabla 5). Así, se observa un aumento en la constante de velocidad. De forma alternativa, los resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que la región de la interfase próxima al agua contiene una alta concentración de carga positiva (debido a los contraiones Na^+). Esta concentración aumenta al hacerlo [AOT]. Los dos aniones, por tanto, tenderán a situarse en esa región y eso dará lugar a un efecto salino positivo.

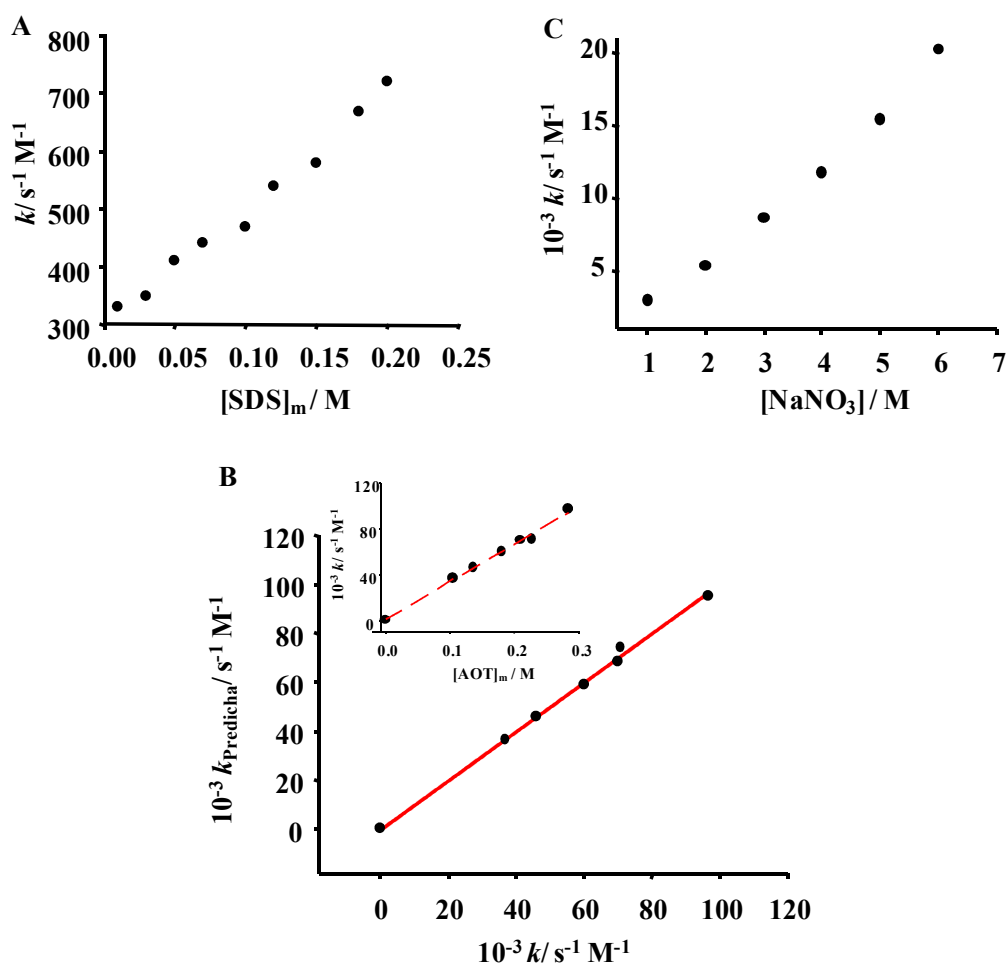


Figura 3. A. Representación de las constante de velocidad $k/s^{-1}M^{-1}$ para la reacción $I^{-}+IrCl_6^{2-}$ a diferentes concentraciones de SDS micelizado³⁶ B. Representación de la constante de velocidad $k_{predicha}/s^{-1}M^{-1}$ por la Ecuación 15 frente a la constante de velocidad $k/s^{-1}M^{-1}$ obtenida para la reacción $I^{-}+IrCl_6^{2-}$ en microemulsiones agua/AOT/heptano. La línea continua (—) muestra la correlación lineal que existe entre estas dos series de datos. A modo ilustrativo, en la figura insertada se han representado los valores de $k/s^{-1}M^{-1}$ frente a la concentración de AOT micelizado C. Representación de las constante de velocidad $k/s^{-1}M^{-1}$ para la reacción $I^{-}+IrCl_6^{2-}$ a diferentes concentraciones de $NaNO_3$.³⁵

Tabla 5. Constantes de velocidad, $k=k_{exp}/[R]_{exc}$, para la reacción entre Γ^- y IrCl_6^{2-} y valores de potencial superficial en microemulsiones de agua/AOT/heptano a diferentes concentraciones de AOT.

$10^2 [\text{AOT}] / \text{M}$	ψ/V	$10^{-2}k / \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$
0.0	0	2.54
10.7	-0.063	368
13.8	-0.051	460
18.3	-0.033	601
21.2	-0.021	699
22.9	-0.014	708
28.4	0.008	965

Otro punto de interés, acorde con las ideas anteriores, es que los valores de β (véase la Tabla 4) son menores que los encontrados para este parámetro en la reacción catión/catión. Es decir, las distancias de los reactivos aniónicos a las cabezas aniónicas de los tensioactivos son mayores que las de los reactivos catiónicos.

Finalmente, se indicará que los resultados que aparecen en las Figuras 3A y 3C fueron interpretados en los artículos originales^{35,36} a partir de la ecuación de Brønsted, como aquí, pero se seleccionó un estado de referencia diferente.

2.3.4. Efectos cinéticos de las microemulsiones en la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

De nuevo, la Ecuación 14 describe bien las variaciones de k cuando se cambia la concentración de AOT (véase Tabla 6).

Tabla 6. Constantes de velocidad, $k=k_{exp}/[R]_{exc}$, para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y los valores de potencial superficial en microemulsiones de agua/AOT/heptano a diferentes concentraciones de AOT.

$10^2 [\text{AOT}] / \text{M}$	ψ / V	$10^{-4} k / \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$
0	0	59
5.56	-0.084	1.9
6.94	-0.078	2.5
11.1	-0.061	4.3
14.0	-0.05	4.8
18.5	-0.032	6.8
23.1	-0.013	8.3
27.8	0.005	10

Los parámetros que resultan del ajuste de estas variaciones de k a la Ecuación 14 aparecen en la Tabla 4. Estos datos son también consistentes con todos los parámetros que aparecen en dicha Tabla. Por ejemplo, el valor de β para el catión es mayor que el obtenido para el anion, lo que es consistente con que el reactivo cargado positivamente esté más cerca a la cabeza aniónica del tensioactivo. La calidad del ajuste se muestra en la Figura 4B. En esta figura, a efectos de comparación, se han incluido los datos para reacciones similares (las que se indican en cada figura) en disoluciones micelares y salinas. Estos datos se han tomado de las referencias 18 y 37. Los resultados se explicaron siguiendo el mismo procedimiento que aquí pero usando un estado de referencia diferente: los reactivos en una disolución infinitamente diluida. Evidentemente, como se mencionó en la Introducción, esta elección modifica la expresión de los coeficientes de actividad. De hecho, en la referencia 37 se empleó una ecuación de Debye-Hückel extendida para el coeficiente de actividad.

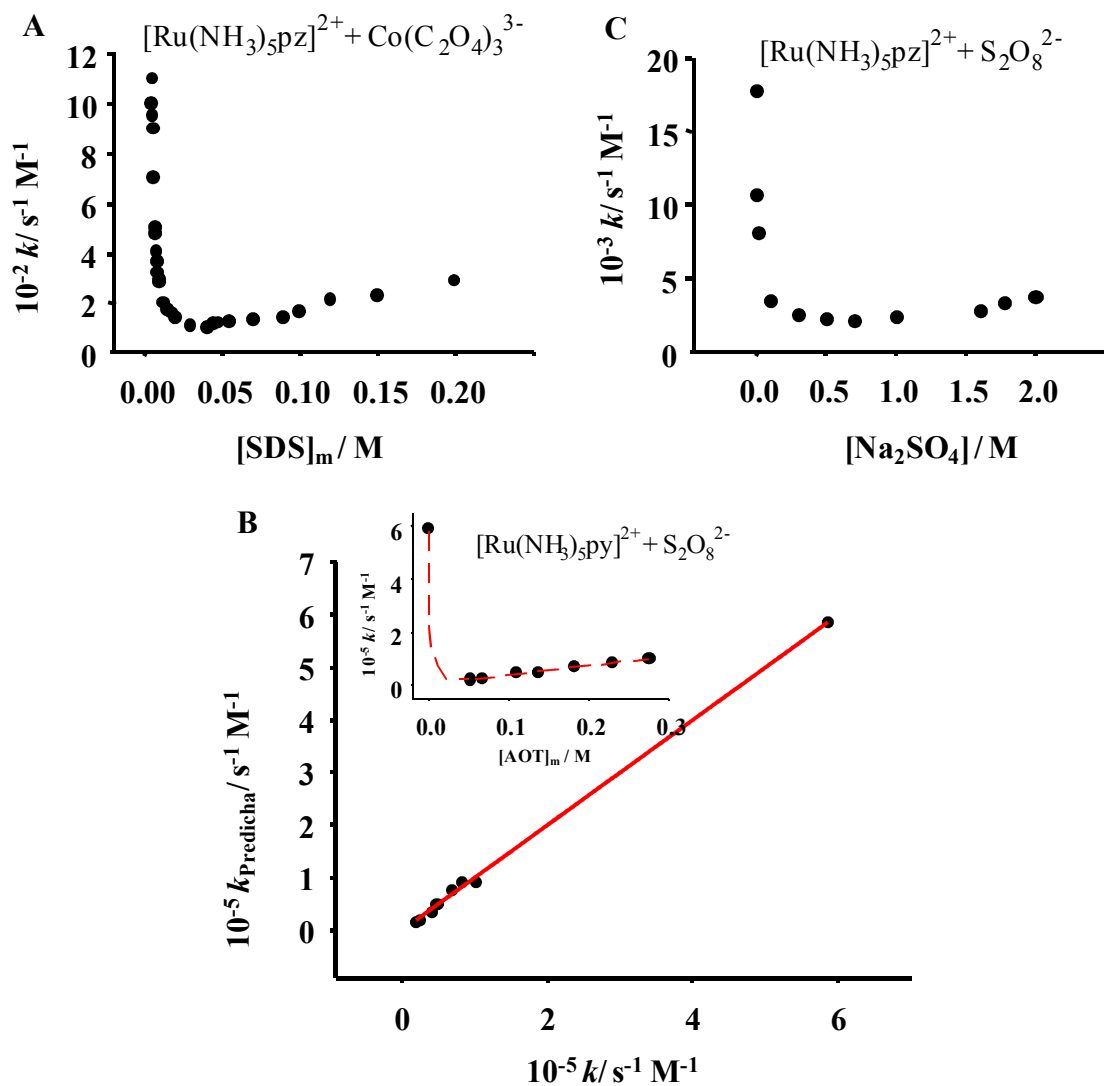


Figure 4. A Representación de la constante de velocidad $k/\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ a diferentes concentraciones de SDS micelizado³⁷ B. Representación de la constante de velocidad $k/\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ frente a la $k_{\text{predicha}}/\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ por la Ecuación 15 para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en microemulsiones agua/AOT/heptano. La línea continua (—) muestra la correlación lineal que existe entre estas dos series de datos. A modo ilustrativo, en la figura insertada se han representado los valores de $k/\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ frente a la concentración de AOT micelizado C. Representación de las constante de velocidad $k/\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ para la reacción entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a diferentes concentraciones de Na_2SO_4 .

2.4. Generalización y comentarios finales.

En este capítulo se ha puesto de manifiesto que los efectos salinos, micelares y de microemulsiones sobre las cinéticas de las reacciones son similares y pueden explicarse con una formulación común.

Se ha considerado como punto de partida, la ecuación de Brönsted y, tras seleccionar un estado de referencia adecuado, se han introducido en esta ecuación los correspondientes coeficientes de actividad.

Esta formulación es general, en el sentido de que puede usarse en sistemas constituidos por diferentes pseudofases (o receptores) y cuando varios caminos de reacción son posibles (el caso de los efectos salinos).

Este procedimiento puede generalizarse a medios en los que están presentes más de dos pseudofases o receptores. Bastaría para ello con cambiar la expresión del coeficiente de actividad. Así, por ejemplo, en el caso de las microemulsiones, si la reacción puede tener lugar en las tres pseudofases, puede demostrarse que, tomando como referencia para los reactivos y el estado de transición la fase continua, la constante de velocidad vendrá dada por (véase el Apéndice 2):

$$k = k_{oil} \frac{1 + K_{\ddagger}^f [H_2O] + K_{\ddagger}^b [M]}{(1 + K_{R1}^f [H_2O] + K_{R1}^b [M])(1 + K_{R2}^f [H_2O] + K_{R2}^b [M])} \quad (20)$$

La demostración de que esta ecuación es adecuada para explicar la reactividad en sistemas trifásicos se considerará en el Capítulo 3.

Otra ventaja de este procedimiento proviene de la posibilidad de elegir el estado de referencia que resulte más conveniente. Por supuesto, será necesario encontrar la expresión adecuada del coeficiente de actividad que aparece en la ecuación de Brönsted para el estado de referencia elegido.

Finalmente, este procedimiento incluye como un caso particular el Modelo de Pseudofase y otros modelos relacionados.³³ Por ejemplo, incluye el Modelo de Intercambio Iónico.³⁸ Este modelo se basa en la competición de los reactivos y contraiones por los sitios de la superficie micellar. Esta competición implica que algunos sitios están ocupados por los contraiones. Dicha ocupación implica, formalmente, una neutralización de las cargas en las micelas, que se tiene en cuenta a través del grado de disociación de éstas. Este procedimiento es equivalente al que se ha empleado en este capítulo pues la carga en la superficie de las micelas determina el campo eléctrico a través de la ecuación.³⁹

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (21)$$

donde σ es la densidad de carga superficial y ε la permitividad local. El efecto competitivo de los contraiones está incorporado directamente en nuestro procedimiento a través de los cambios en el potencial electrostático de la superficie. Además, la determinación del potencial superficial constituye una vía más directa que la determinación del grado de disociación de las micelas.

2.5. Referencias.

1. Menger, F.M.; Portnoy, C.E. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4698 (1967).
2. Bunton, C.A.; Nome, F.H.; Quina, F.M.; Romsted, L.S. *Acc. Chem. Res.* **24**, 357 (1991).
3. Marcus, R.A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964).
4. Böttcher, C.J.F. *Theory of Dielectric Polarization*, 2nd Ed.; Elsevier: Amsterdam, (1973) Vol. 1, Capítulo 7.
5. Lao, K.Q.; Franzen, S.; Stanley, R. J.; Lambright, D.G.; Boxer, S.G. *J. Phys. Chem.* **97**, 13165 (1993).
6. Weaver, M.J. *Chem. Rev.* **92**, 463 (1992).
7. Biswas, R.; Rohman, N.; Pradhan, T.; Buchner, R. *J. Phys. Chem. B* **112**, 9379 (2008).
8. Grueso, E.; Roldan, E.; Sanchez, F. *J. Phys. Chem. B* **113**, 8319 (2009).
9. Hazra, P.; Sarkar, N. *Chem. Phys. Lett.* **342**, 303(2001).
10. Bagchi, B.; Chandra, A. *Adv. Chem. Phys.* **80**, 1 (1991).
11. Sanchez, F.; Lopez-Lopez, M.; Perez-Tejeda, P. *Langmuir* **14**, 3762 (1998).
12. Muriel-Delgado, F.; Jimenez, R.; Gomez-Herrera, C.; Sanchez, F. *Langmuir* **15**, 4344 (1999).
13. Grueso, E.; Prado-Gotor, R.; Lopez, M.; Gomez-Herrera, C.; Sanchez, F. *Chem. Phys.* **314**, 101 (2005).
14. Graciani, M.D.; Rodriguez, A.; Fernandez, G.; Muñoz, M.; Moya, M.L. *Int. J. Chem. Kinet.* **40**, 845 (2008).
15. a) Mitra, R. K.; Sinha, S.S.; Verma, P.K.; Pal, S.K. *J. Phys. Chem. B* **112**, 12946 (2008). b) Verma, P.K.; Makhil, A.; Mitra, R.K.; Pal, S.K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8467 (2009).
16. Graciani, M.D.; Rodriguez, A.; Moya, M.L. *J. Colloid Interface Sci.* **328**, 324 (2008).
17. Carrasco, M.; Coca, R.; Cruz, I.; Daza, S.; Espina, M.; Garcia-Fernandez, E.; Guerra, F.J.; Leon, R.; Marchena, M.J.; Perez, I.; Puente, M.; Suarez, E.; Valencia, I.; Villalba, I.; Jimenez, R. *Chem. Phys. Lett.* **441**, 148 (2007).
18. Lopez-Comejo, P.; Perez, P.; Garcia, F.; de la Vega, R.; Sanchez, F. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5154 (2002).
19. Marchena, M.; Sanchez, F. *Prog. React. Kinet. Mech.* **31**, 221 (2006).

20. Bronsted, J.N.Z. *Physik Chem.* **102**, 169 (1922).
21. Ford, P.; Rudd, D.F.P.; Gaunder, R.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1187 (1968).
22. a) Schelessinger, G. *Inorg. Syn.* **6**, 173 (1960). b) White, J.D.; Newton, T.W. *J. Phys. Chem.* **75**, 2117 (1971). c) Malin, J.M.; Ryan, D.A.; Ohalloran, T.V. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2097-2102 (1978). d) Pérez-Tejeda, P.; Benko, J.; López, M.; Galán, M.; López, P.; Domínguez, M.; Moyá, M.L.; Sánchez, F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 1155, (1996).
23. Umlong, I.M.; Ismail, K. *J. Colloid Interface Sci.* **299**, 8 (2007).
24. Hou, M.-J.; Shah, D.O. *Langmuir* **3**, 1086 (1987).
25. Pileni, M.P. *Structure and Reactivity in Reverse Micelles*. Ed. Elsevier, Amsterdam (1989).
26. Petit, C.; Lixon, P.; Pileni, M.P. *Langmuir* **7**, 2620 (1991).
27. Binks, B.P. *Coll. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **71**, 167 (1993).
28. Marchena, M.; Sanchez, F. *Chem. Phys. Lett.* **471**, 234 (2009).
29. a) Miller, D.D.; Evans, D.F. *J. Phys. Chem.* **93**, 323 (1989). b) Miller, D.D.; Magid, L.J.; Evans, D.F. *J. Phys. Chem.* **94**, 5921 (1990).
30. a) Grand, D.; Hautecloque, S. *J. Phys. Chem.* **94**, 837 (1990). b) Hautecloque, S.; Grand, D.; Bernas, A. *J. Phys. Chem.* **89**, 2705 (1985)
31. de la Vega, R.; Lopez-Cornejo, P.; Perez-Tejeda, P.; Sanchez, A.; Prado, R.; Lopez, M.; Sanchez, F. *Langmuir* **16**, 7986 (2000).
32. Laidler, K.J. *Chemical Kinetics*. McGraw Hill, London (1965) p. 220 y siguientes.
33. Herrera, C.G.; Jimenez, R.; Perez-Tejeda, P.; Lopez-Cornejo, P.; Prado-Gotor, R.; Sanchez, F. *Prog. React. Kinet. Mech.* **29**, 289 (2004).
34. Furholz, U.; Haim, A. *Inorg. Chem.* **26**, 3243 (1987).
35. Rodriguez, A.; Bejarano, M.; Fernandezboy, E.; Graciani, M.D.; Sanchez, F.; Moya, M.L. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 591 (1992).
36. Jimenez, R.; Graciani, M.M.; Rodriguez, A.; Moya, M.L.; Sanchez, F.; Lopez-Cornejo, P. *Langmuir* **13**, 187 (1997).
37. Lopez-Cornejo, P.; Jimenez, R.; Moya, M.L.; Sanchez, F. *Langmuir* **12**, 4981 (1996).
38. Quina, F.H.; Chaimovich, H. *J. Phys. Chem.* **83**, 1844 (1979).
39. Kid, A.F. *Fundamentals of Electricity and Magnetism*; McGraw Hill, New York, (1962) p. 37.

Capítulo 3

Interpretación del carácter no aditivo de los efectos catalíticos en mezclas de ciclodextrinas a partir de la ecuación de Brönsted

Los resultados de este capítulo corresponde al artículo "Kinetic Effects of Methyl- β -cyclodextrin and 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin and their Mixtures on the Reaction $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ " *Chem. Phys. Lett.* **471**, 234 (2009).

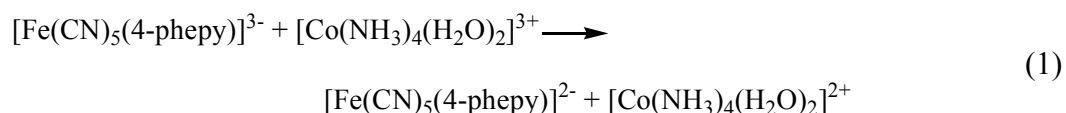
3.1.	Introducción.....	83
3.2.	Parte experimental.....	85
	3.2.1. Reactivos.....	85
	3.2.2. Espectros.....	86
	3.2.3. Medidas cinéticas.....	86
3.3.	Resultados y discusión.....	87
3.4.	Comentarios finales.....	96
3.5.	Referencias.....	97

3.1. Introducción.

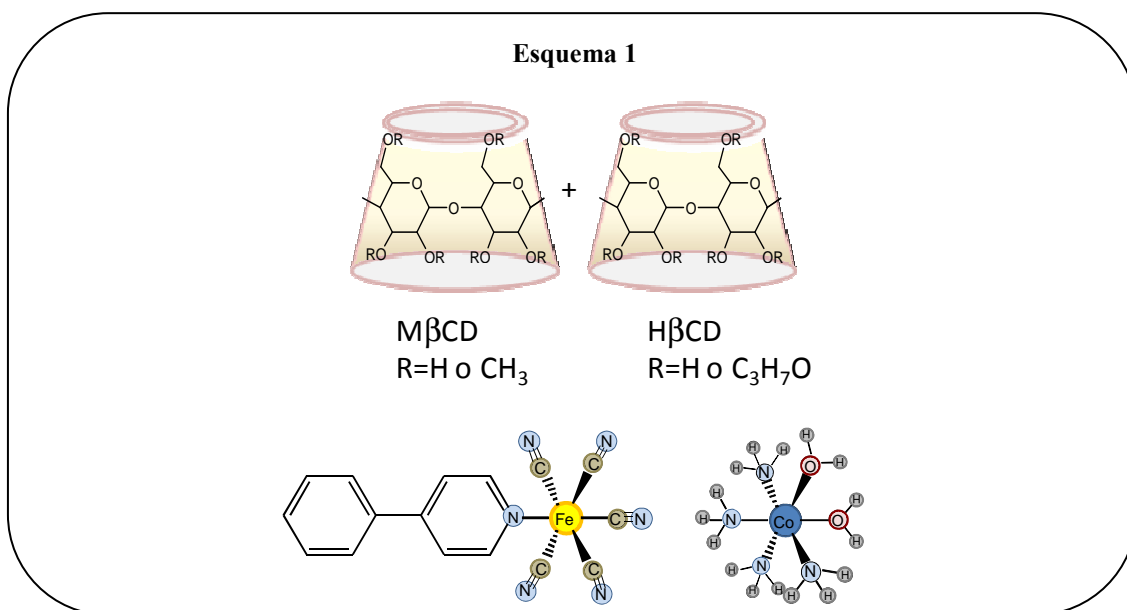
Las ciclodextrinas son compuestos macrocíclicos formados por varias unidades de glucosa unidas mediante enlaces α -1,4. El número de unidades de glucosa determina su tamaño y propiedades.^{1,2} La cavidad interna de las ciclodextrinas es apolar y estos receptores son capaces de formar complejos ligando-receptor mediante la inclusión de moléculas hidrófobas.³ Además de este tipo de interacciones, las ciclodextrinas pueden formar con los sustratos complejos de esfera externa, a través de enlaces de hidrógeno.^{4,5} Así pues, la existencia de esta amplia variedad de complejos hace que las ciclodextrinas posean una alta aplicabilidad. Por ejemplo, se utilizan en el transporte de fármacos⁶ o como receptores que imitan el comportamiento enzimático.^{7,8} La inclusión de una molécula en la cavidad de una ciclodextrina puede cambiar el mecanismo y/o la cinética de las reacciones en las que dicha molécula participa.^{9,10}

Estos cambios pueden modularse con el uso de ciclodextrinas de diferentes tamaños, que modifican el grado de inclusión y la orientación del huésped. Por ejemplo, la inclusión del 2-naftol en α -, β - y γ -ciclodextrina presenta constantes de unión de 126, 625 y 53 M⁻¹, respectivamente,¹¹ de forma que la energía libre de inclusión del 2-naftol en estas ciclodextrinas aumenta en el orden: $\gamma > \alpha > \beta$. Es de esperar, por tanto, cambios de reactividad en función de la naturaleza de la ciclodextrina. Por otro lado, las diferentes orientaciones del ligando en las diferentes ciclodextrinas, pueden conducir a distintos productos de reacción. De esta forma, la reacción estaría bajo control estérico debido a la exposición de diferentes partes reactivas del huésped a un segundo reactivo.¹²

Otra forma de modular la reactividad puede conseguirse con el uso de mezclas de ciclodextrinas diferentes, con cavidades de igual tamaño pero con diferentes modificaciones químicas. Es esta vía la que se investiga en este capítulo, con el estudio de los cambios de reactividad observados en la reacción:



en presencia de dos ciclodextrinas, metil- β -ciclodextrina y 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (véase el Esquema 1).



Como se verá, los efectos cinéticos de estas dos ciclodextrinas no son aditivos. Es más, aunque la metil-β-ciclodextrina y la 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina producen, separadamente, un aumento en la velocidad de la Reacción 1, el efecto opuesto puede observarse en presencia de ambas. Como se demostrará, una vez más, estos resultados pueden explicarse a partir de la ecuación de Brönsted:¹³

$$k = k_o \frac{\gamma_{Fe} \gamma_{Co}}{\gamma_{\ddagger}} \quad (2)$$

expresando adecuadamente de los coeficientes de actividad que aparecen en dicha ecuación.

3.2. Parte experimental.

3.2.1. Reactivos.

El complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ se preparó como una sal de perclorato según los procedimientos publicados,^{14,15} y que aparecen descritos en el Capítulo 2. El $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phey})]\text{Na}_3$ se preparó *in situ* a partir de una disolución del complejo comercial $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]\text{Na}_3$, tras añadir la cantidad estequiométrica del ligando 4-fenilpiridina. La rápida hidrólisis del complejo de amoníaco produce el correspondiente

acuocomplejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$.¹⁶ Se comprobó espectrofotométricamente que formación del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ era completa. Las ciclodextrinas (CDs) empleadas son compuestos comerciales de Fluka y se usaron sin ninguna purificación posterior. El grado medio de sustitución por unidad de glucosa es 1.6-2 unidades de grupo metilo (CH_3) en la metil- β -ciclodextrina ($\text{M}\beta\text{CD}$) y en la 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina ($\text{H}\beta\text{CD}$) es 0.6-0.8 unidades de 2-hidroxipropil ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$). En la preparación de las disoluciones se empleó agua purificada de un sistema Millipore Milli-Q Water. La conductividad del agua fue siempre menor de 10^{-6} S m^{-1} y se desoxigenó antes de usarla.

3.2.2. Espectros.

Las medidas de absorbancia de las disoluciones que contenían el complejo de hierro y las ciclodextrinas se realizaron en un espectrofotómetro Hitachi U-2800. La concentración del complejo de hierro empleada fue $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

3.2.3. Medidas cinéticas.

La cinética de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ se siguió a través de la medida de los cambios de absorbancia a 405 nm. Esta longitud de onda corresponde al máximo de absorbancia del complejo de hierro en disolución acuosa. También se comprobó que cambiando la longitud de onda de observación no cambiaba la constante de velocidad.

Los experimentos cinéticos se realizaron en un aparato de flujo detenido de Applied Photophysics. Las concentraciones de los complejos de hierro y cobalto fueron 10^{-4} y $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, respectivamente. Es decir, se trabajó en condiciones de pseudo-primer orden. La temperatura se mantuvo a $298.2 \pm 0.1 \text{ K}$.

3.3. Resultados y discusión.

Los datos cinéticos y espectroscópicos obtenidos se dan en las Tablas 1-3. En la Tabla 1 puede verse que el máximo de absorción del complejo de hierro se desplaza hacia el rojo a medida que aumentan las concentraciones de las dos CDs. Dicho desplazamiento prueba la existencia de interacción del complejo de hierro con los receptores.

Tabla 1. Valores de λ_{\max}/nm del espectro de absorción del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ a diferentes concentraciones de metil- β -ciclodextrina (M β CD) y de 2-hidroxiopropil- β -ciclodextrina (H β CD).

10^3 [M β CD]	λ_{\max}/nm	10^3 [H β CD]	λ_{\max}/nm
0	405	0	405
2.0	416	1.0	409
5.0	424	2.5	412
10	430	5.0	419
15	433	10	425
25	434	15	426
35	435	20	428
		25	430
		30	430

Estos cambios en λ_{\max} se describen bien con la ecuación (véase la Figura 1):

$$\lambda_{\max} = \frac{\lambda_{\max}^f + \lambda_{\max}^b K_{Fe}[CD]}{1 + K_{Fe}[CD]} \quad (3)$$

Al emplear esta ecuación se supone que el máximo de la banda observada en presencia de CD corresponde al promedio de las posiciones de las bandas de los iones libres y asociados. Esta ecuación ha sido empleada por Shefered y colaboradores en el estudio de ΔG^0 de bandas de transferencia de carga ligando-metal,¹⁷ y de bandas metal-metal por Blackburn y Hupp,¹⁸ así como por Nelsen e Ismagilov en el estudio de los efectos de los pares iónicos en reacciones de transferencia electrónica.¹⁹ Para poder emplear esta ecuación debe cumplirse que:

- a) Se forme un complejo de estequiometría 1:1
- b) La diferencia $\lambda_{\max}^f - \lambda_{\max}^b$ sea más pequeña que la anchura de la banda ($W_{1/2}$).

En el caso que nos ocupa, ambas condiciones se cumplen: $W_{1/2} = 83 \text{ nm}$ y $\lambda_{\max}^f - \lambda_{\max}^b = 30 \text{ nm}$. Por otro lado, como se verá más adelante (Figura 2), los datos cinéticos se ajustan bien a la Ecuación 4; esta ecuación se cumple únicamente si la estequiometría del complejo de inclusión es 1:1.

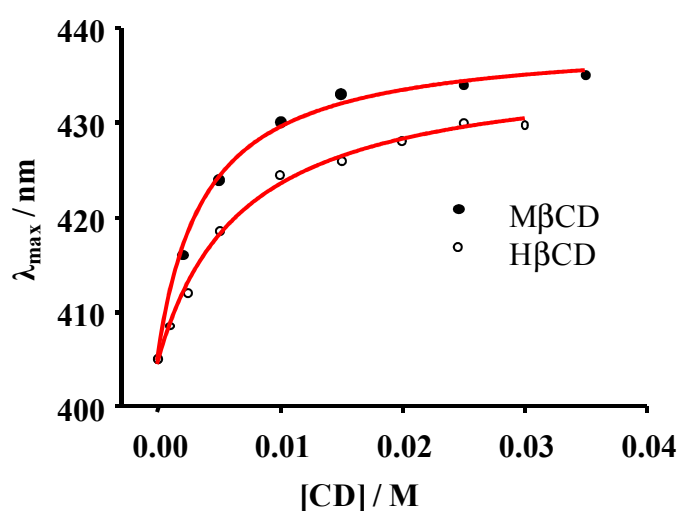


Figura 1. Representación de λ_{\max}/nm del espectro del $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ frente a la concentración de MβCD (●) y HβCD (○). Los puntos son los datos experimentales y las líneas continuas (—) son los mejores ajustes obtenidos con la Ecuación 3.

De dichos ajustes se pueden obtener los valores de las constantes de equilibrio correspondientes al proceso de inclusión del complejo de hierro en las ciclodextrinas. Los valores encontrados para estas constantes son: 262 M^{-1} y 149 M^{-1} para MβCD y HβCD, respectivamente.

En Tabla 2 se muestran los resultados de las medidas cinéticas.

Tabla 2. Valores de la constante de velocidad k/s^{-1} a diferentes concentraciones de metil- β -ciclodextrina (M β CD) y 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (H β CD) para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}_2]^{3+}$.

10^3 [M β CD]	k / s^{-1}	10^3 [H β CD]	k / s^{-1}
0.0	16.2	0.0	16.2
1.0	18.2	0.6	19.7
2.5	19.7	1.0	21.8
5.0	21.8	1.5	23.6
10	24.9	2.0	24.9
15	25.3	3.8	28.5
20	25.8	5.0	30.9
25	26.9	10	35.0
30	26.9	15	35.8
		25	38.3
		35	38.2

Como se ha visto en los Capítulos 1 y 2, estos cambios de reactividad producidos por la unión de un reactivo a un receptor pueden describirse mediante la expresión:

$$k = \frac{k_f + k_b K_{Fe}[CD]}{1 + K_{Fe}[CD]} \quad (4)$$

En esta ecuación k_f es la constante de velocidad de la reacción entre los reactivos libres (no encapsulados), k_b es la constante de velocidad de la reacción entre los reactivos cuando uno de ellos está interaccionando con la ciclodextrina, K_{Fe} es la constante de equilibrio que corresponde al proceso de inclusión del complejo de hierro y $[CD]$ es la concentración de ciclodextrina. Esta expresión corresponde a la ecuación del Modelo de Pseudofase o, como se ha visto en el Capítulo 1, a la ecuación de Brönsted teniendo en cuenta que los coeficientes de actividad que allí aparecen vienen dados por:^{20,21}

$$\gamma_i = \frac{1}{1 + K_i[M]} \quad (5)$$

Como puede verse en la Figura 2, la Ecuación 4 ajusta bien los resultados:

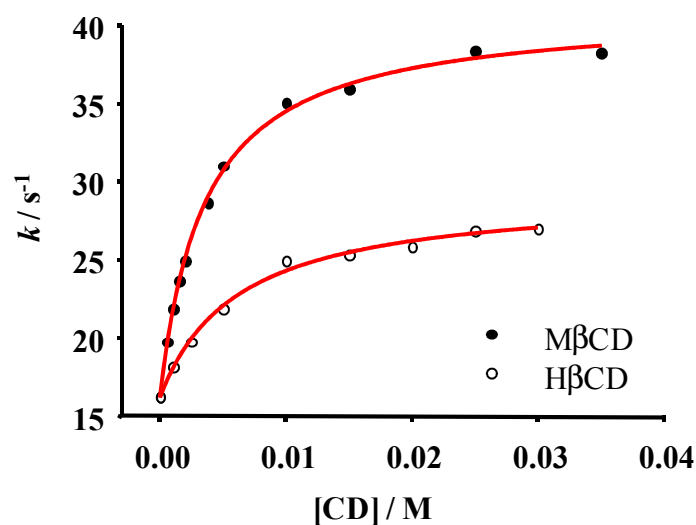


Figura 2. Representación de la constante de velocidad k/s^{-1} para la reacción entre $[Fe(CN)_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ y $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ a diferentes concentraciones de M β CD (●) y H β CD (○). Los puntos son los datos experimentales y las líneas continuas (—) son los mejores ajustes obtenidos con la Ecuación 4.

Los valores de los parámetros k_f , k_b y K_{Fe} obtenidos del ajuste de los datos cinéticos a la Ecuación 4 se dan en la Tabla 4. Esta tabla también contiene los valores de K_{Fe} obtenidos a partir de los cambios espectrales del complejo de hierro. Como puede verse, los valores de K_{Fe} , obtenidos mediante estos dos procedimientos concuerdan.

A partir de los resultados presentados en la Tabla 2 es evidente que M β CD y H β CD actúan como catalizadores. Es decir, la inclusión del complejo de hierro produce un aumento en la velocidad de reacción. Más aún, a partir de las Ecuaciones 2 y 5 puede verse que este aumento en la velocidad es una consecuencia de que la inclusión del estado de transición es más favorable que la del estado reactivo. Es decir, las ciclodextrinas actúan como verdaderos catalizadores, ya que interaccionan más favorablemente con el estado de transición. De hecho, como se demuestra en el

Apéndice 4: $k_f K_{\ddagger} = k_b K_{Fe}$ (K_{\ddagger} es la constante de equilibrio que corresponde al proceso de inclusión del estado de transición) y, puesto que $k_b > k_f$, se sigue que $K_{\ddagger} > K_{Fe}$.

En cuanto a las mezclas de ciclodextrinas, los resultados cinéticos se dan en la Tabla 3. Para evitar las representación tridimensionales (k vs. $[M\beta CD]$, $[H\beta CD]$) para cada caso (A, B y C) se ha optado por realizar las gráficas de k vs. $[CD]_{Total}$. La representación de estos datos en la Figura 3 se realizó como sigue: la primera parte de las curvas (antes del punto marcado con una flecha) corresponde a una concentración constante de H β CD (de hecho, a concentración cero) y concentraciones variables de M β CD. La porción de la curva después de la flecha corresponde a una concentración fija de M β CD, mientras que se aumenta la concentración de H β CD. La Figura 3A representa el comportamiento que uno esperaría por intuición: los dos catalizadores, aparentemente, producen efectos aditivos. Sin embargo, este carácter aditivo no se da siempre: el comportamiento depende de la posición de la flecha, es decir, de la concentración de M β CD a la que se comienza a añadir H β CD. Así, para una concentración de M β CD de $3.8 \cdot 10^{-3}$ M la adición de H β CD no produce ningún efecto observable (Figura 3B). Más aún, cuando se añade H β CD a una disolución de concentración fija 0.025 M de M β CD, se observa una disminución de la constante de velocidad.

Tabla 3. Valores de la constante de velocidad k/s^{-1} para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ en diferentes mezclas de metil- β -ciclodextrina (M β CD) y 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (H β CD). Los datos A, B y C son los que aparecen en las Figuras 3A, 3B y 3C, respectivamente.

	$10^3 \cdot [\text{M}\beta\text{CD}] / \text{M}$	$10^3 \cdot [\text{H}\beta\text{CD}] / \text{M}$	$10^3 \cdot [\text{CD}]_{\text{Total}} / \text{M}$	k / s^{-1}
A	0.0	0.0	0.0	16.2
	0.6	0.0	0.6	19.7
	1.0	0.0	1.0	21.8
	1.5	0.0	1.5	23.6
	2.0	0.0	2.0	24.9
	2.0	2.0	4.0	25.2
	2.0	5.0	7.0	26.3
	2.0	10	12	27.0
	2.0	15	17	28.3
	2.0	20	22	27.9
	2.0	30	32	28.3
B	0.0	0.0	0.0	16.2
	0.6	0.0	0.6	19.7
	1.0	0.0	1.0	21.8
	1.5	0.0	1.5	23.6
	2.0	0.0	2.0	24.9
	3.8	0.0	3.8	28.6
	3.8	7.0	11	29.3
	3.8	12	16	29.0
	3.8	18	22	29.7
	3.8	25	29	29.5
C	0.0	0.0	0.0	16.2
	0.6	0.0	0.6	19.7
	1.0	0.0	1.0	21.8
	1.5	0.0	1.5	23.6
	2.0	0.0	2.0	24.9
	5.0	0.0	5.0	31.0
	10	0.0	10	35.0
	15	0.0	15	35.8
	25	0.0	25	38.3
	25	17	42	36.4
	25	25	50	35.4
	25	30	55	35.8
25	35	60	35.9	

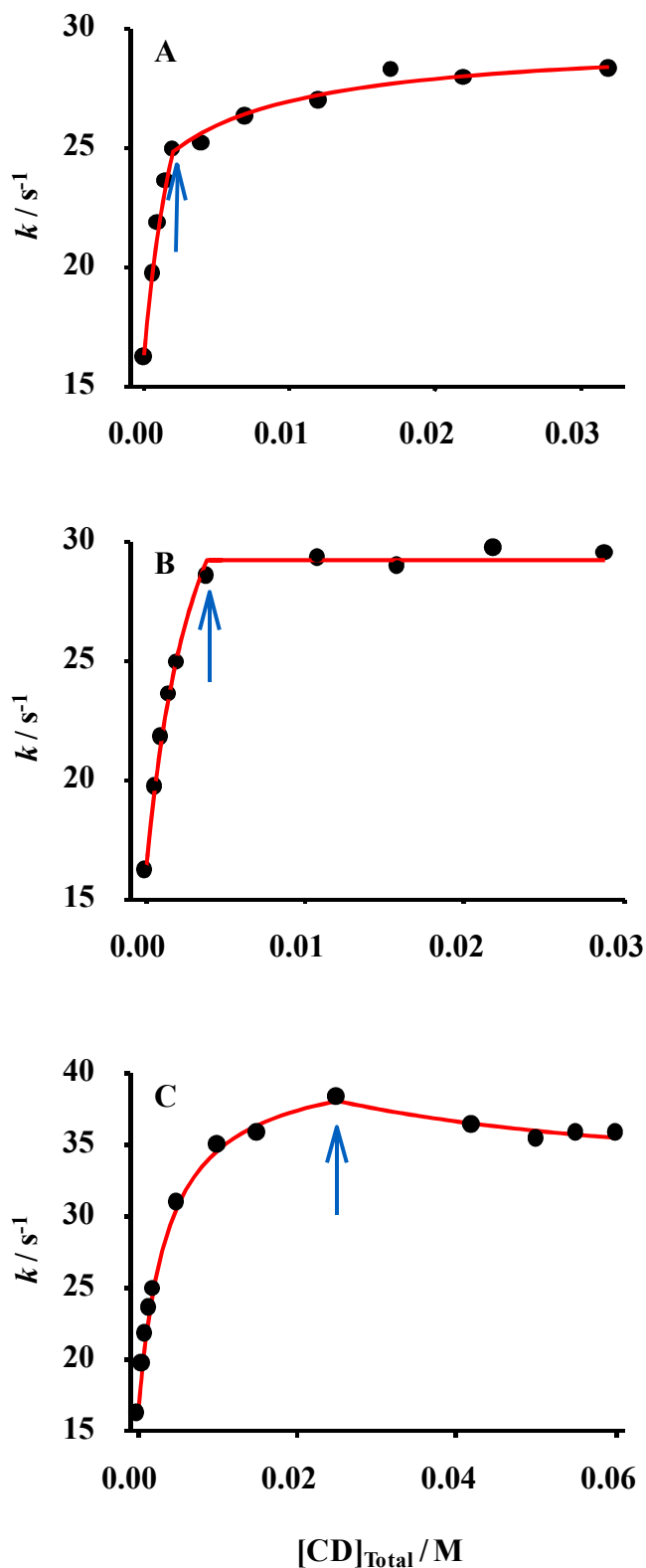


Figura 3. Representación de la constante de velocidad para la reacción entre $[Fe(CN)_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ y $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$. Los datos anteriores a las flechas se obtuvieron con diferentes concentraciones de M β CD. Los puntos que indican las flechas y los siguientes corresponden a: a) $[M\beta CD] = 2 \cdot 10^{-3}$ M, b) $[M\beta CD] = 3.82 \cdot 10^{-3}$ M, c) $[M\beta CD] = 0.025$ M. A partir de los puntos indicados por las flechas, los experimentos se realizaron con concentraciones crecientes de H β CD. Los puntos (\bullet) son los datos experimentales y las líneas continuas (—) son los mejores ajustes obtenidos empleando la Ecuación 10.

Para obtener la expresión que explica los cambios de reactividad observados en estas mezclas de ciclodextrinas se parte de la ecuación de Brønsted y de la expresión del coeficiente de actividad obtenido en el Apéndice 2:

$$\gamma_i = \frac{1}{1 + K_i^1[CD_1] + K_i^2[CD_2]} \quad (6)$$

Si los coeficientes de actividad se formulan de esta forma, el estado de referencia para la especie i es dicha especie libre. Esto significa que si la especie no interacciona con los receptores, se encuentra siempre en su estado de referencia, esto es, $\gamma_i = 1$. Este es precisamente el caso del complejo de cobalto. Así, la ecuación de Brønsted se reduce a:

$$k = k_f \frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{\ddagger}} \quad (7)$$

donde γ_{Fe} y γ_{\ddagger} representan, respectivamente, los coeficientes de actividad del complejo de hierro y del estado de transición. Nótese que, en la Ecuación 7, la constante de velocidad correspondiente al estado de referencia (k_o) se ha expresado como k_f , de acuerdo con el estado de referencia elegido: la especie libre.

Teniendo en cuenta lo anterior puede escribirse:

$$k = k_f \frac{1 + K_{\ddagger}^1[CD_1] + K_{\ddagger}^2[CD_2]}{1 + K_{Fe}^1[CD_1] + K_{Fe}^2[CD_2]} \quad (8)$$

Y, puesto que:

$$k_f K_{\ddagger}^1 = k_{b1} K_{Fe}^1 \quad (9a)$$

$$k_f K_{\ddagger}^2 = k_{b2} K_{Fe}^2 \quad (9b)$$

se llega a la expresión:

$$k = \frac{k_f + k_{b1}K_{Fe}^1[CD_1] + k_{b2}K_{Fe}^2[CD_2]}{1 + K_{Fe}^1[CD_1] + K_{Fe}^2[CD_2]} \quad (10)$$

La demostración de las Ecuaciones 9a y 9b es análoga a la que se realiza en el Apéndice 4 (Ecuaciones 4-7 y 4-8).

Los resultados de la Tabla 3 se ajustan a la Ecuación 10. Los valores de los parámetros obtenidos de los ajustes se aparecen en la Tabla 4 y su calidad puede verse en la Figura 3. Puede verse que todos estos valores concuerdan con aquellos obtenidos con la Ecuación 4 para cada ciclodextrina. Así, el valor límite de k en las tres representaciones es el mismo. Este valor corresponde a la constante de velocidad que se observaría cuando en el medio sólo hubiese H β CD. Así, para cualquier concentración de M β CD (CD_1), la adición de H β CD (CD_2) a una concentración suficientemente elevada produce el mismo valor límite k_{b2} . Incluso, el efecto aditivo observado en la Figura 3A no es realmente aditivo. Estas conclusiones pueden verse claramente si se observa cómo se simplifica la Ecuación 10 cuando $K_{Fe}^2[CD_2] \gg K_{Fe}^1[CD_1]$.

Tabla 4. Valores de los parámetros obtenidos de los ajustes de los datos cinéticos y espectroscópicos a las Ecuaciones 3, 4 y 10.

	λ_{\max} vs [CD ₁]	λ_{\max} vs [CD ₂]	k vs [CD ₁]	k vs [CD ₂]	k vs [CD ₁], [CD ₂]	
[CD ₁] / M marcada por flechas en la Fig. 3*					$2.0 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$ 0.025
K_{Fe}^1 / M^{-1}	262		294		385	320 282
K_{Fe}^2 / M^{-1}		149		162	141	165 151
k_{b1} / s^{-1}			41		36	38 41
k_{b2} / s^{-1}				29	30	30 32
k_f / s^{-1}			16	16	16	16 16

CD₁ = metil- β -ciclodextrina (M β CD).

CD₂ = 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (H β CD).

*Véase el texto.

3.4. Comentarios finales.

En este capítulo se ha demostrado que el uso de mezclas de ciclodextrinas puede proporcionar un control preciso de la reactividad, tal y como puede verse en la Figura 3.

Esta idea puede extenderse a mezclas de otros receptores.

La ecuación de Brönsted puede, pues, emplearse para explicar los cambios de reactividad observados en estos sistemas multifásicos (o pseudo-multifásicos) y, en general, en sistemas con cualquier número de fases o pseudofases.

3.5. Referencias.

1. Véase, por ejemplo Bender, M.L.; Komiyana, M. *Cyclodextrin Chemistry*; Springer-Verlag, New York (1978).
2. Naidoo, K.J.; Chen, J.Y.-J.; Jansson, J.L.M.; Widmalm, G.; Malianik, A. *J. Phys. Chem. B* **108**, 4236 (2004).
3. Wenz, G.; Han, B.-H.; Muller, A. *Chem. Rev.* **106**, 782 (2006) y las referencias ahí citadas.
4. Johnson, M.D.; Reinsborough, V.C. *J. Solution Chem.* **23**, 185 (1994).
5. Johnson, M.D.; Bernard, J.G. *Chem. Commun.* 185 (1996).
6. Uekama, K.; Hirayama, F.; Irie, T. *Chem. Rev.* **98**, 2045 (1998).
7. Breslow, R.; Dong, S.D. *Chem. Rev.* **98**, 1997 (1998) y las referencias ahí citadas.
8. Iglesias, E. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 13057 (1998).
9. Ramamurthy, V.; Eaton, F. *Acc. Chem. Res.* **21**, 300 (1988).
10. Dasarata Reddy, G.; Usha, G.; Ramanathan, K.V.; Ramamurthy, V. *J. Org. Chem* **51**, 3085 (1986).
11. Yorozu, T.; Hoshino, M.; Imamura, M. *J. Phys. Chem.* **86**, 4422 (1982).
12. Ramamurthy, V.; Eaton, D.F. *Acc. Chem. Res.* **21**, 300 (1988).
13. Brönsted, J.N. *Z. Physik. Chem.* **102**, 169 (1922).
14. Schlessinger, G. *Inorg. Syn.* **6**, 173 (1960).
15. Newton, T.W.; White, J.D. *J. Phys. Chem.* **75**, 2117 (1971).
16. Juretic, R.; Paulovic, D.; Asperger, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2029 (1979).
17. Warner, L.W.; Hoq, M.F.; Myser, T. K.; Henderson, W.W.; Shepherd, R.E. *Inorg. Chem.* **25**, 1911 (1986).
18. (a) Blackbourn, R.L.; Hupp, J.T. *Chem. Phys. Lett.* **150**, 399 (1988). (b) Blackbourn, R. L.; Hupp, J.T. *J. Phys. Chem.* **94**, 1788 (1990).
19. Nelsen, S.F.; Ismagilov, R.F. *J. Phys. Chem. A.* **103**, 5373 (1999).
20. Marchena, M.; Sanchez, F. *Progr. React. Kinet. Mech.* **31**, 221 (2006).
21. Gomez Herrera, C.; Jimenez, R.; Perez-Tejeda, P.; Lopez-Cornejo, P.; Prado-Gotor, R.; Sanchez, F. *Prog. React. Kinet. Mech.* **29**, 289 (2004) y las referencias ahí citadas.

Capítulo 4

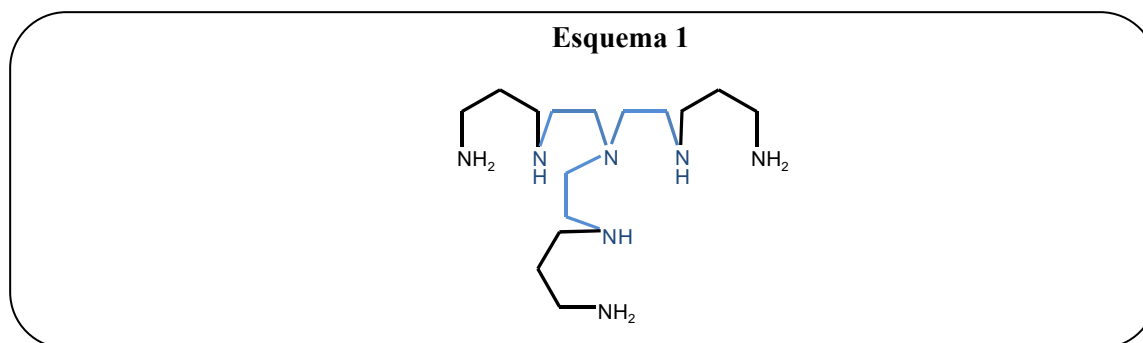
**Análisis de los efectos cinéticos del receptor ditópico
N,N',N''-(aminopropil)-tris(2-aminoetil)amina a partir de
la ecuación de Brønsted**

4.1.	Introducción.....	103
4.2.	Parte experimental.....	105
	4.2.1. Reactivos.....	105
	4.2.2. Valoración potenciométrica.....	105
	4.2.3. Medidas cinéticas.....	106
4.3.	Resultados.....	106
	4.3.1. Distribución de especies.....	106
	4.3.2. Constantes de velocidad.....	108
4.4.	Discusión.....	111
	4.4.1. General.....	111
	4.4.2. La reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$	112
	4.4.3. La reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	114
4.5.	Comentarios finales.....	121
4.6.	Referencias.....	122

4.1. Introducción.

En los capítulos anteriores hemos aplicado la formulación de Brønsted para explicar los cambios de reactividad debido a la presencia de receptores politópicos (las micelas directas e inversas) y monotópicos (ciclodextrinas). Y estos son los dos tipos de receptores que generalmente se han estudiado en la bibliografía.^{1,2} Sin embargo, entre ambos extremos se encuentran los receptores con un número pequeño de sitios de unión, como son los receptores ditópicos. Estos receptores parecen prometedores, ya que es de prever que se comportarán como catalizadores eficaces si son capaces de incorporar simultáneamente a los dos reactivos. En este caso, se producirá un aumento del factor de frecuencia, como consecuencia del aumento de la entropía de activación,³ que dará lugar al efecto catalítico mencionado.

En este capítulo se ha explorado esta posibilidad. Como receptor ditópico se ha empleado el N,N',N''-(aminopropil)-tris(2-aminoetil)amina (TAL) (véase el Esquema 1) que, a pH adecuado, es capaz de enlazar a los reactivos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, como se verá más adelante. En el Esquema 1 se ha representado la estructura del receptor y se ha resaltado en azul la estructura del compuesto base (tren).



La reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se produce con una energía libre de reacción altamente favorable ($E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{3-}} \sim 1.9 \text{ V}^4$ y $E^0_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}} \sim 0.4 \text{ V}^5$). Sin embargo, es un proceso bastante lento ($k = 0.076 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ en disolución acuosa y 0.15 M de fuerza iónica). Las causas de esta lentitud son dos: la primera es la elevada energía de reorganización del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; la segunda causa es la repulsión electrostática que se produce entre los reactivos. El primero de estos factores es intrínseco (para el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) y no puede modificarse. Sin embargo, la segunda causa puede reducirse mediante distintos procedimientos, como la adición de sales, que es un método clásico para aumentar la velocidad de una reacción entre iones del mismo signo. De acuerdo con lo indicado anteriormente, es de esperar que la reducción de la repulsión pueda también conseguirse empleando un receptor ditópico de carga opuesta a la de los reactivos, como es el caso del TAL (al pH adecuado).

Por otro lado, para facilitar la interpretación de los datos cinéticos de esta reacción entre dos aniones, se estudió también la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$ (pzCO_2 anión pirazincaboxilato), en presencia del mismo receptor y en las mismas condiciones de fuerza iónica y pH.

4.2. Parte experimental.

4.2.1. Reactivos.

El complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$ se preparó como una sal de perclorato según los procedimientos publicados⁷ y aparecen descritos en el Capítulo 2. El receptor N,N',N''-(aminopropil)-tris(2-aminoetil)amina fue preparado y caracterizado por el grupo del Prof. García-España, como se describe en la referencia 8. La síntesis de este compuesto se basa en la modificación de la cadena alquílica tris(2-aminoetil)amina (tren) con tres funciones aminopropil (de ahí la forma de abreviar el nombre del receptor: Tren AminopropiL=TAL). El compuesto se obtiene como TAL·6HBr. El $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (como sal de sodio) y el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (como sal sódica decahidratada) fueron obtenidos de Aldrich. El acetato sódico, el ácido acético glacial y el perclorato sódico empleados fueron de Merck. El agua empleada para preparar las disoluciones se obtuvo con un sistema Millipore Milli-Q Water System. La conductividad del agua fue siempre menor de 10^{-6} S m^{-1} .

4.2.2. Valoración potenciométrica: distribución de las especies del receptor.

Las valoraciones potenciométricas fueron realizadas por el grupo del prof. García-España usando el sistema descrito en la referencia 9 a 298.1 ± 0.1 K en NaClO_4 0.15 M. Se realizaron tres curvas de titulación variando las concentraciones de ferrocianuro y del receptor TAL desde $3 \cdot 10^{-4}$ a $1.5 \cdot 10^{-3}$ M en un rango de pH 2.5 –10.5. Para calcular las constantes de estabilidad se utilizó el programa HYPERQUAD.¹⁰ Se incluyó en los

cálculos una constante de protonación para el $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de 4.16 en unidades logarítmicas.¹¹ La constante de protonación del TAL se tomó de la referencia 8.

4.2.3. Medidas cinéticas.

Los experimentos cinéticos se realizaron en un espectrofotómetro Hitachi modelo U-2000 o en un sistema de flujo detenido de Applied Photophysics, para las cinéticas rápidas. Las reacciones fueron seguidas midiendo la absorbancia a 420 nm.

Las concentraciones de los reactivos fueron: *a*) en el caso de la reacción entre el catión y el anión, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 2 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3}$ M; *b*) en el caso de la reacción entre los aniones, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 2 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3}$ M. Es decir, se trabajó en condiciones de pseudo-primer orden.

En todos los experimentos se ajustó la fuerza iónica con NaClO_4 hasta 0.15 M y se fijó el pH de las disoluciones a 5.6 ($[\text{AcO}^-] = 0.018$ M; $[\text{AcOH}] = 0.002$ M). A este valor de pH, la carga del receptor es +6.⁸

La temperatura se mantuvo a 298.2 ± 0.1 K.

4.3. Resultados .

4.3.1. Distribución de especies.

En las Tablas 1 y 2 se recogen los valores de las constantes de protonación del TAL y las constantes de interacción del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ con el TAL, respectivamente. En las Figuras 1 y 2 se representan los correspondientes diagramas de distribución.

Tabla 1. Logaritmos de las constantes de los distintos pasos de protonación del TAL (T).

Reacción ^a	logK
$H + T \rightleftharpoons HT$	10.34
$H + HT \rightleftharpoons H_2T$	10.26
$H + H_2T \rightleftharpoons H_3T$	9.52
$H + H_3T \rightleftharpoons H_4T$	8.68
$H + H_4T \rightleftharpoons H_5T$	7.91
$H + H_5T \rightleftharpoons H_6T$	7.37
$H + H_6T \rightleftharpoons H_7T$	2.2

^aSe han omitido las cargas.

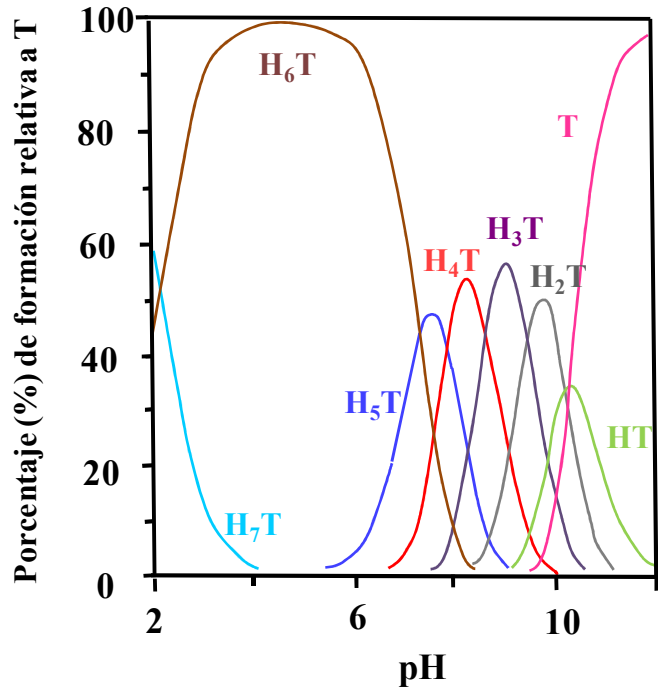


Figura 1. Diagrama de distribución del TAL.

Tabla 2. Logaritmos de las constantes de equilibrio de la interacción del $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (Fe) con TAL (T).

Reacción ^a	logK
$Fe + H_2T \rightleftharpoons H_2TFe$	4.15
$Fe + H_3T \rightleftharpoons H_3TFe$	3.89
$Fe + H_4T \rightleftharpoons H_4TFe$	4.98
$Fe + H_5T \rightleftharpoons H_5TFe$	5.76
$Fe + H_6T \rightleftharpoons H_6TFe$	6.53

^aSe han omitido las cargas.

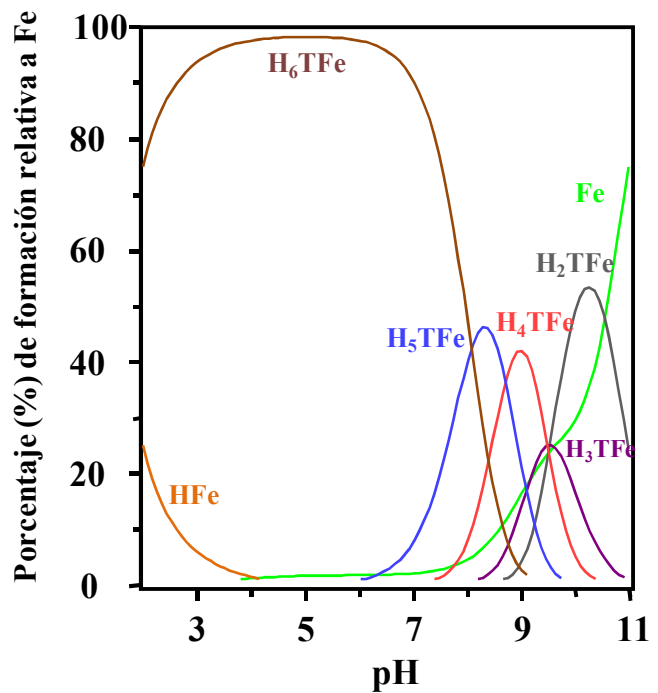


Figura 2. Diagrama de distribución para el sistema TAL- $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Puede verse en la Figura 1 que a pH 5.6 la especie que está presente en disolución tiene carga +6 y en la Figura 2 que, en presencia de esta especie a ese pH, casi todo el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ está unido al receptor, siendo la constante de formación del complejo de $K_{Fe} = 3.4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$.

4.3.2. Constantes de velocidad.

En las Figuras 3 y 4 se presentan dos ejemplos de los ajustes realizados para la obtención de los valores de k_{exp} para las dos reacciones estudiadas.

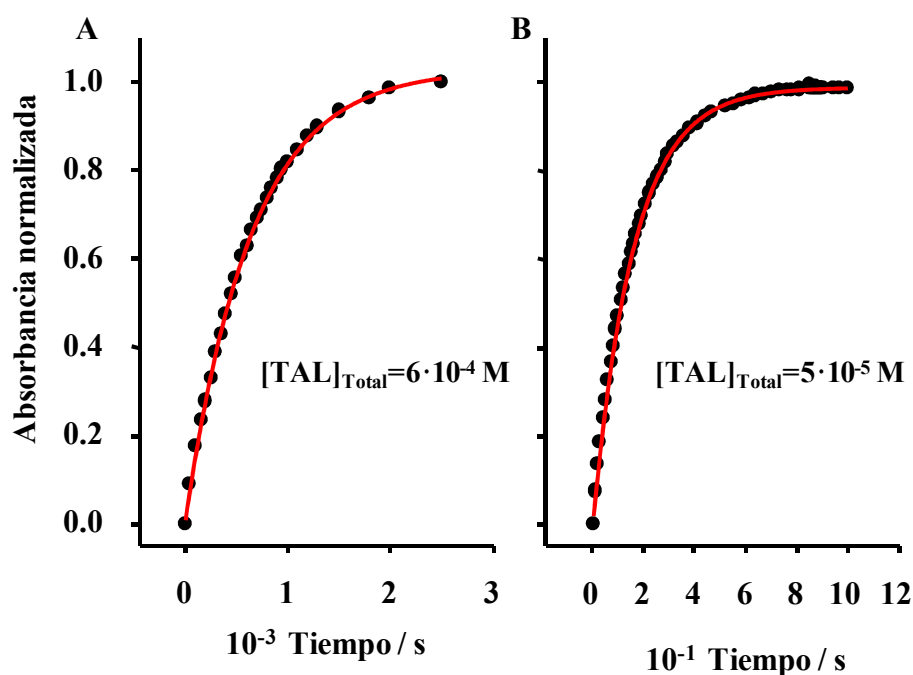


Figura 3. Representación de la absorbancia normalizada de las disoluciones que contienen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzcO}_2]^{2+}$ frente al tiempo. Dichas disoluciones también contienen TAL a concentración: A) $6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y B) $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Los puntos (\bullet) son los datos experimentales y las líneas continuas ($-$) son los mejores ajustes de los datos a la ecuación $A=A_{\infty}+(A_0-A_{\infty})\exp(-k_{exp}t)$.

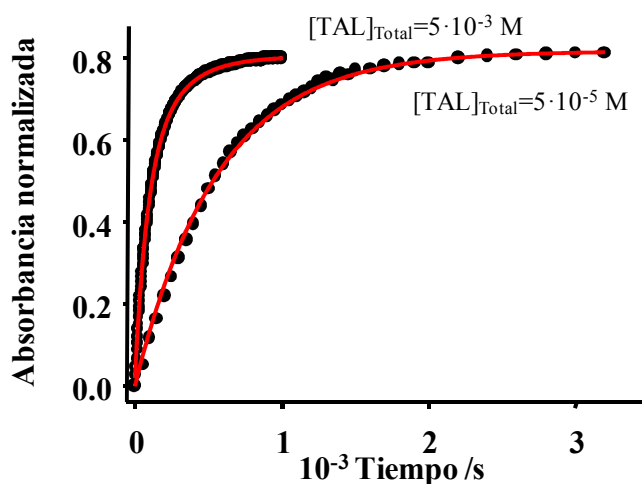


Figura 4. Representación de la absorbancia normalizada de las disoluciones que contienen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ + $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ frente al tiempo. Dichas disoluciones también contienen TAL a concentraciones $5 \cdot 10^{-3}$ M y $5 \cdot 10^{-5}$ M. Los puntos (\bullet) son los datos experimentales y las líneas continuas ($-$) son los mejores ajustes de los datos a la ecuación $A=A_{\infty}+(A_0-A_{\infty})\exp(-k_{\text{exp}}t)$.

Todas las constantes de velocidad obtenidas para las reacciones entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$ y entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se dan en las Tablas 3 y 4 (respectivamente). En dichas tablas se observan diferentes comportamientos: en el caso de la reacción entre el catión y el anión se observa que la constante de velocidad disminuye hasta llegar a un determinado valor de concentración de TAL (C^*) a partir de la cual la constante de velocidad apenas varía con la concentración. En el caso de la reacción entre los aniones se observa un máximo en la constante de velocidad a una concentración de TAL C^{*} . Como puede verse en las tablas, C^* y C^{*} están próximas a $2 \cdot 10^{-4}$ M, valor que corresponde a la concentración de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ empleada en ambos estudios.

Tabla 3. Constantes de velocidad, $k=k_{exp}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2^{2+}]$, para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$ a diferentes concentraciones de TAL.

$10^4 [\text{TAL}]_{\text{Total}} / \text{M}$	$10^4 [\text{TAL}] / \text{M}$	$k / \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$
0.1	$1.5 \cdot 10^{-4}$	28
0.2	$3.2 \cdot 10^{-4}$	32
0.3	$5.0 \cdot 10^{-4}$	32
0.5	$9.5 \cdot 10^{-4}$	28
0.7	$1.5 \cdot 10^{-4}$	22
0.8	$1.9 \cdot 10^{-4}$	18
1.0	$2.8 \cdot 10^{-4}$	15
1.6	0.011	9.3
2.0	0.074	5.5
2.5	0.51	2.0
3.0	1.0	1.7
4.5	2.5	1.0
5.0	3.0	1.0
6.0	4.0	0.79

Tabla 4. Constantes de velocidad, $k=k_{exp}/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$, para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a diferentes concentraciones de TAL.

$10^4 [\text{TAL}]_{\text{Total}} / \text{M}$	$10^4 [\text{TAL}] / \text{M}$	$k / \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$
0.0	0.0	0.076
0.5	$5.1 \cdot 10^{-4}$	0.47
1.0	$1.5 \cdot 10^{-3}$	1.6
1.1	$1.9 \cdot 10^{-3}$	2.1
1.2	$2.3 \cdot 10^{-3}$	2.2
1.5	$4.5 \cdot 10^{-3}$	2.3
2.0	0.041	2.4
3.5	0.84	2.4
5.0	1.7	2.5
13	6.1	2.3
30	18	2.1
50	32	2.0

4.4. Discusión.

4.4.1. General.

Como se mencionó en la Introducción, el objetivo de este capítulo es la interpretación de los cambios en la constante de velocidad como consecuencia de la unión de los dos aniones al receptor ditópico a partir de la ecuación de Brønsted. Como es sabido, para la reacción bimolecular



la ecuación de Brønsted viene dada por:

$$k = k_o \frac{\gamma_{R1}\gamma_{R2}}{\gamma_{\ddagger}} \quad (2)$$

De nuevo, se tomará como estado de referencia los iones libres en la disolución actual, de forma que la expresión de los coeficientes de actividad es:

$$\gamma_i = \frac{1}{1 + K_i[M]} \quad (3)$$

En esta ecuación $[M]$ es la concentración de receptor libre y K_i es la constante de unión de i al receptor.

Como ya se vio en el Capítulo 3, la expresión de este coeficiente de actividad cuando i puede interaccionar con α receptores viene dada por:

$$\gamma_i = \frac{1}{1 + \sum_{\alpha} K_i^{\alpha} [M_{\alpha}]} \quad (4)$$

En las siguientes secciones se emplearán estas expresiones del coeficiente de actividad para interpretar los resultados cinéticos de las Tablas 3 y 4.

4.4.2. La reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$.

En este caso, sólo uno de los reactivos, el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, se une al receptor cargado positivamente (carga +6 en nuestras condiciones de trabajo). Por lo que, de acuerdo con el estado de referencia seleccionado $\gamma_{\text{Co}} = 1$, $k_o = k_f$ y:

$$k = k_f \frac{1 + K_{\ddagger}[M]}{1 + K_{Fe}[M]} \quad (5)$$

Puesto que $k_f K_{\ddagger} = k_b K_{Fe}$ (véase Apéndice 4):

$$k = \frac{k_f + k_b K_{Fe}[M]}{1 + K_{Fe}[M]} \quad (6)$$

Para ajustar los datos a la Ecuación 6 se precisa conocer la concentración de receptor libre, que se calcula con el valor de $K_{Fe} = 3.4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ obtenido por medidas potenciométricas. Con estos valores de concentración se ajustan los datos cinéticos, que predicen un valor de $K_{Fe} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$. Puesto que la diferencia entre este valor y el obtenido potenciométricamente es $\sim 5\%$, se tomó la media de ambos valores, $K_{Fe} = 3.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$. Los valores de $[M]$ calculados con $K_{Fe} = 3.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ se han incluido en la Tabla 3 y el ajuste se realiza fijando este valor de K_{Fe} . La calidad del ajuste puede verse en la Figura 5.

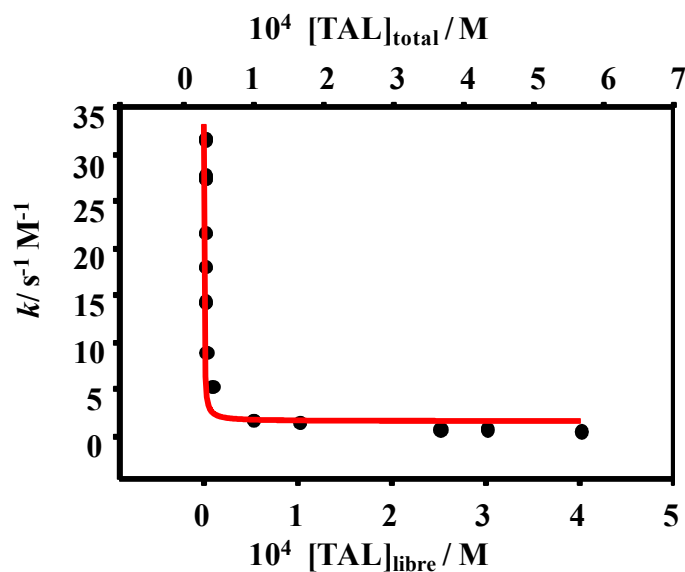


Figura 5. Representación de la constante de velocidad $k/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzcO}_2]^{2+}$ a diferentes concentraciones de TAL. Los puntos (●) son los datos experimentales y las líneas continuas (—) son los mejores ajustes obtenidos con la Ecuación 6.

El ajuste de los datos cinéticos a la Ecuación 6 confirma que sólo un ion ferrocianuro se une al receptor. Los valores de los parámetros obtenidos se dan en la Tabla 5 (página 116). Estos valores son consistentes con lo esperado. Así que $k_b < k_f$ se explica teniendo en cuenta que una vez que el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ se ha incorporado al receptor, la reacción anion/cation, entre los iones libres, pasa a ser una reacción entre dos cationes y aparece una componente electrostática repulsiva en la energía libre de activación. Por otro lado, de los valores de k_f , K_{Fe} y k_b se obtiene un valor de $K_{\ddagger} = 1.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$. Esto implica que la estabilización del estado de transición (con carga -2) cuando se une al receptor es menor que la del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Esto, obviamente, conduce a una disminución de la constante de velocidad.

El valor de la componente electrostática de la energía libre de unión del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ al receptor puede estimarse mediante el procedimiento de Eigen-Fuoss.¹²

Este procedimiento proporciona un valor del orden de $2 \cdot 10^4$. Así pues, la componente no electrostática, que se calcula mediante la expresión:

$$K_{nel} = \frac{KC^o}{K_{el}} \quad (7)$$

($C^o=1$ M) tiene un valor de $1.8 \cdot 10^2$, lo que implica que la unión del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ es fundamentalmente de naturaleza electrostática.

4.4.3. La reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

En este caso ambos reactivos, el complejo de hierro y el persulfato, se unen al receptor. Más aún, teniendo en cuenta las cargas de los reactivos (-4 y -2) ambos pueden unirse al mismo receptor. Además, también es posible que dos iones persulfato se unan a un mismo receptor; sin embargo, la unión de dos iones ferrocianuro quedó descartada en el apartado anterior. Así pues, cada ion ferrocianuro puede unirse a dos tipos de receptores (al receptor libre y al receptor ocupado por un ion persulfato) mientras que el ion persulfato puede unirse a tres tipos de receptores (al receptor libre, al receptor que contiene un ion ferrocianuro y al receptor que contiene otro ion persulfato). Por lo tanto, será necesario emplear la expresión del coeficiente de actividad para una especie que puede unirse a varios receptores, la Ecuación 4, que, para el caso que nos ocupa, se transforma en:

$$\gamma_{\text{S}_2\text{O}_8} = \frac{1}{1 + K_{\text{S}_2\text{O}_8}^{(1)}[M] + K_{\text{S}_2\text{O}_8}^{(2)}[M_b^{\text{Fe}}] + K_{\text{S}_2\text{O}_8}^{(3)}[M_b^{\text{S}_2\text{O}_8}]} \quad (8a)$$

$$\gamma_{\text{Fe}} = \frac{1}{1 + K_{\text{Fe}}^{(1)}[M] + K_{\text{Fe}}^{(2)}[M_b^{\text{S}_2\text{O}_8}]} \quad (8b)$$

$$\gamma_{\ddagger} = \frac{1}{1 + K_{\ddagger} [M]} \quad (8c)$$

En la Ecuación 8a, $[M]$ representa, como en el caso anterior, la concentración de receptor libre, $[M_b^{Fe}]$ la concentración de receptor unido a un ion ferrocianuro y $[M_b^{S_2O_8}]$ la concentración de receptor unido a un ion persulfato. $K_{S_2O_8}^{(1)}$ es la constante de unión del $S_2O_8^{2-}$ al receptor libre, $K_{S_2O_8}^{(2)}$ es la constante de unión del ion persulfato a un receptor que ya contiene un ion ferrocianuro y $K_{S_2O_8}^{(3)}$ la constante de asociación del persulfato a un receptor que ya contiene un ion persulfato. Los símbolos en las Ecuaciones 8b y 8c tienen significados similares.

Al sustituir las Ecuaciones 8a-8c en la ecuación de Brønsted resulta una ecuación relativamente complicada:

$$k = k_f \frac{1 + K_{\ddagger} [M]}{(1 + K_{Fe}^{(1)} [M] + K_{Fe}^{(2)} [M_b^{S_2O_8}]) (1 + K_{S_2O_8}^{(1)} [M] + K_{S_2O_8}^{(2)} [M_b^{Fe}] + K_{S_2O_8}^{(3)} [M_b^{S_2O_8}])} \quad (9)$$

Afortunadamente, son posibles algunas simplificaciones. Así, como se mencionó anteriormente, el máximo de la Figura 6 corresponde a una concentración de receptor C^* próxima a la concentración de TAL a la que k comienza a ser constante en la Figura 5 (C^*). Esto significa que la ocupación de receptores por $S_2O_8^{2-}$ es relativamente baja a concentraciones $\leq C^*$ o, con otras palabras, que la constante de unión del $S_2O_8^{2-}$ es pequeña en relación con la del ferrocianuro. La pequeña pendiente de la curva después del máximo refuerza esta hipótesis. Por lo tanto, es posible despreciar los términos $K^{(2)}$ y $K^{(3)}$, de forma que resulta:

$$k = k_f \frac{1 + K_{\ddagger}}{(1 + K_{Fe}^{(1)} [M]) (1 + K_{S_2O_8}^{(1)} [M])} \quad (10)$$

Para realizar el ajuste de los datos de la Tabla 4 a la Ecuación 10 es necesario calcular la concentración de receptor libre mediante un proceso iterativo:

La constante K_{Fe}^1 se fijó en $3.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ y se supuso un valor inicial para K_{S2O8}^1 de 100 M^{-1} . Con ambas constantes se calcula la concentración de receptor libre y se ajustan los datos cinéticos a la Ecuación 10, fijando el valor de K_{Fe}^1 . Este ajuste proporciona un nuevo valor de K_{S2O8}^1 , y se repite de nuevo el proceso con este valor. El proceso se continúa hasta que el valor de K_{S2O8}^1 empleado para el cálculo difiere en menos del 5% con el valor del ajuste para este parámetro. De esta forma se obtuvieron los valores de K_{S2O8}^1 que se dan en la Tabla 6.

Tabla 5. Valores de los parámetros obtenidos de los ajustes de los datos cinéticos de las Tablas 3 y 4 y las Ecuaciones 6 y 10, respectivamente.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2]^{2+}$		
$k_f / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_b / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	K_{Fe} / M^{-1}
33	1.6	$3.5 \cdot 10^6$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$		
K_{Fe}^1 / M^{-1}	$K_{S2O8}^1 / \text{M}^{-1}$	$K_{\ddagger} / \text{M}^{-1}$
$3.5 \cdot 10^6$	200	$1.4 \cdot 10^8$

Tabla 6. Valores de $K_{S_2O_8}^{(1)}$ obtenidos en las sucesivas iteraciones obtenidas del ajuste de los datos de la Tabla 4 a la Ecuación 10 y $K_{Fe}^{(1)} = 3.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$.

Valor de $K_{S_2O_8}^{(1)}$ de entrada	Valor de $K_{S_2O_8}^{(1)}$ de salida	Diferencia (%)
100	159	46
159	186	16
186	197	6
197	203	2

Se tomó un valor de 200 M^{-1} para la constante $K_{S_2O_8}^{(1)}$. Con $K_{Fe}^{(1)} = 3.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ y $K_{S_2O_8}^{(1)} = 200 \text{ M}^{-1}$ se calcularon las concentraciones de [TAL] para cada $[\text{TAL}]_{\text{Total}}$. Estos valores se dan en la Tabla 4 y se emplearon en ajuste de los datos cinéticos a la Ecuación 10. Dicho ajuste proporciona los valores de las constantes que aparecen en la Tabla 5 y su calidad puede verse en la Figura 6.

El valor de K_{\ddagger} es mayor que $K_{Fe}^{(1)}$, como es de esperar, puesto que el estado de transición posee una carga negativa mayor que el ferrocianuro.

Los resultados obtenidos en la reacción entre aniones muestran una tendencia similar a la observada en micelas (aniónicas) para la reacción entre cationes: en ambos casos se observa un máximo en k . Sin embargo, son notables algunas diferencias: si comparamos la Figura 6 de este capítulo con las Figura 2A del Capítulo 2 se ve que en la Figura 6 el máximo es mucho más asimétrico que en la 2A. Esto indica que el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tienen constantes de unión al TAL bastante más diferentes entre sí que las de los complejos de cobalto y rutenio a las micelas de SDS.

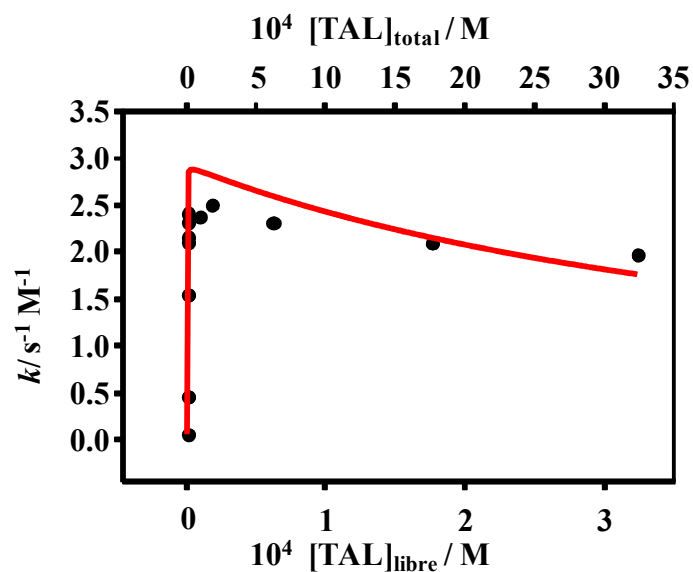
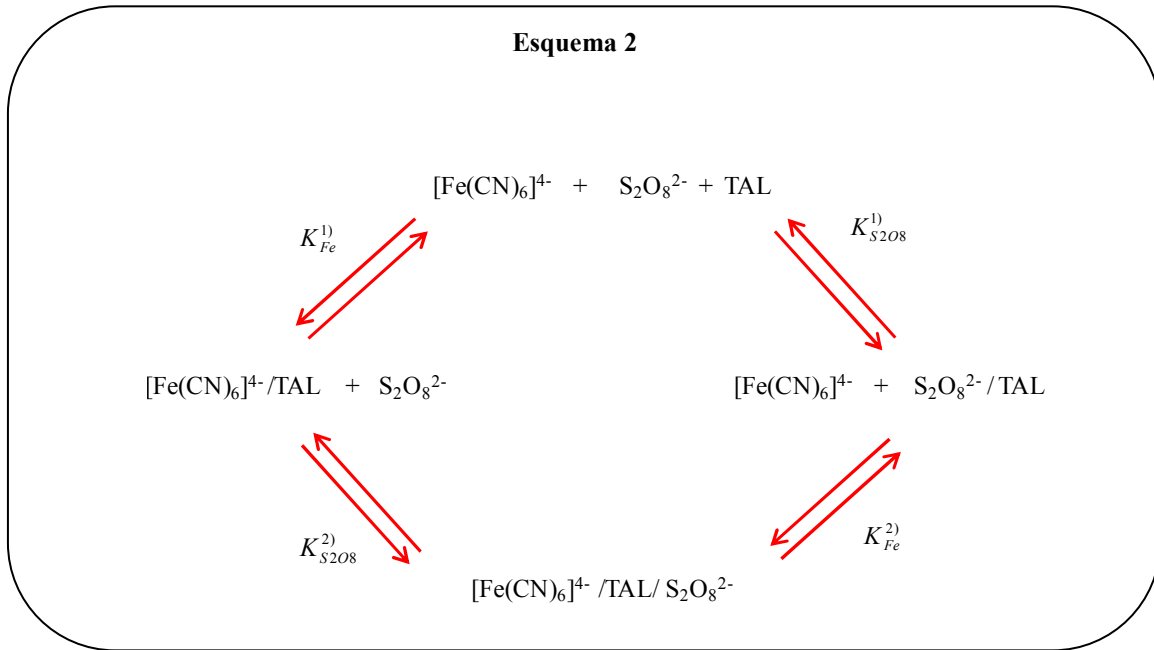


Figura 6. Representación de la constante de velocidad $k/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a diferentes concentraciones de TAL. Los puntos (●) son los datos experimentales y las líneas continuas (—) son los mejores ajustes obtenidos con la Ecuación 10.

Antes de concluir este capítulo, se comprobará que las aproximaciones que conducen de la Ecuación 9 a la 10 son razonables en el sentido de que se obtienen resultados consistentes. Para ello, se demostrará que, como se deduce del Esquema 2 y del hecho de que la energía libre es una función de estado, debe cumplirse que:

$$K_{Fe}^{(1)} K_{S_2O_8}^{(2)} = K_{S_2O_8}^{(1)} K_{Fe}^{(2)} \quad (11)$$



❶ Comenzaremos con el cálculo del primer miembro de la Ecuación 11, esto es, se estimará el valor de $K_{\text{S}_2\text{O}_8}^2$. Como se ha visto en la sección anterior, la componente electrostática de la unión del ferrocianuro al TAL se estimó en un valor de $2 \cdot 10^4$ y, por tanto la componente no electrostática tiene un valor de $1.8 \cdot 10^2$. A partir de:

$$K_{\text{Fe}}^1(\text{el}) = 2 \cdot 10^4 \quad (12a)$$

puede estimarse $K_{\text{S}_2\text{O}_8}^1(\text{el})$ como:

$$K_{\text{S}_2\text{O}_8}^1(\text{el}) = [K_{\text{Fe}}^1(\text{el})]^{1/2} \approx 141 \quad (12b)$$

El exponente 1/2 es la relación entre la carga del ion persulfato y el ion ferrocianuro. Evidentemente, a partir de la componente electrostática y de la constante global de unión del ion persulfato al TAL, puede obtenerse la componente no-electrostática .

$$K_{\text{S}_2\text{O}_8}^1(\text{nel}) = \frac{K_{\text{S}_2\text{O}_8}^1}{K_{\text{S}_2\text{O}_8}^1(\text{el})} = 1.4 \quad (12c)$$

Se supondrá que este valor es el mismo que la componente no electrostática de $K_{\text{S}_2\text{O}_8}^2$:

$$K_{S2O8}^{2)}(nel) = 1.4 \quad (12d)$$

La componente electrostática de $K_{S2O8}^{2)}$ puede estimarse a partir de $K_{S2O8}^{1)}(el)$:

$$K_{S2O8}^{2)}(el) = [K_{S2O8}^{1)}(el)]^{1/3} = 5.2 \quad (12e)$$

El exponente 1/3 es la relación entre las cargas que cada ion persulfato “ve” cuando se une al TAL o al receptor TAL/Fe. El valor de la constante global se obtiene a partir de las Ecuaciones 12d y 12e:

$$K_{S2O8}^{2)} = K_{S2O8}^{2)}(el) \cdot K_{S2O8}^{2)}(nel) = 5.2 \cdot 1.4 = 7.3 \quad (12f)$$

Y, finalmente:

$$K_{Fe}^{1)} K_{S2O8}^{2)} = 3.5 \cdot 10^5 \cdot 7.3 = 2.56 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2} \quad (12g)$$

② Se estimará a continuación el valor de $K_{Fe}^{2)}$. Siguiendo un proceso similar al de las Ecuaciones 12e-12f, se tiene que:

$$K_{Fe}^{2)}(el) = [K_{Fe}^{1)}(el)]^{2/3} = 736 \quad (13a)$$

$$K_{Fe}^{2)} = K_{Fe}^{2)}(el) \cdot K_{Fe}^{2)}(nel) = 736 \cdot 180 = 1.32 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \quad (13b)$$

Y por tanto:

$$K_{S2O8}^{1)} K_{Fe}^{2)} = 203 \cdot 1.32 \cdot 10^5 = 2.67 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2} \quad (13c)$$

Puede observarse que los productos de las constantes que aparecen en las Ecuaciones 12g y 13c tienen valores muy similares. Esto confirma que las aproximaciones realizadas para el ajuste de los datos cinéticos son razonables, en el sentido que antes se indicó.

Además, con estos valores de las constantes de unión y teniendo en cuenta que (véase el Apéndice 3):

$$k_f K_{\ddagger} = k'_b K_{Fe}^{(1)} K_{S_2O_8}^{(2)} \quad (12a)$$

o

$$k_f K_{\ddagger} = k'_b K_{S_2O_8}^{(1)} K_{Fe}^{(2)} \quad (12b)$$

puede estimarse el efecto catalítico del TAL: en agua se obtiene un valor de $k'_f = 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($k'_f = k_f [S_2O_8^{2-}]$) y el valor de k'_b que se obtiene de la Ecuación 12a es $k'_b = 0.41 \text{ s}^{-1}$.

Para conseguir este aumento en la constante de velocidad se necesitaría una concentración salina de $[NaNO_3] = 30 \text{ M}$.¹³ Por tanto, el TAL es un catalizador $1.5 \cdot 10^5$ veces más eficaz que el $NaNO_3$, cuando éste cataliza la reacción a través del efecto salino que produce.

4.5. Comentarios finales.

Se ha demostrado que la ecuación de Brønsted puede describir los cambios de reactividad incluso en casos relativamente complejos, en los que los reactivos compiten por el mismo receptor, de manera que éste, en realidad, se comporta como una mezcla relativamente compleja de receptores.

4.5. Referencias.

1. Prado-Gotor, R.; Jimenez, R.; Perez-Tejeda, P.; Lopez-Cornejo, P.; Lopez-Lopez, M.; Sanchez, A.; Muriel-Delgado, F.; Sanchez, F. *Progr. React. Kinet. Mech.* **25**, 371 (2000).
2. Takahashi, K. *Chem. Rev.* **98**, 2013 (1998).
3. Laidler, K.J. *Chemical Kinetics*. McGraw Hill, London, **1965**, p. 214 y siguientes.
4. Lopes-Costa, T.; Lopez-Cornejo, P.; Villa, I.; Perez-Tejeda, P.; Prado-Gotor, R.; Sanchez, F. *J. Phys. Chem. A* **110**, 4196 (2006).
5. Dekker, M. en *Standard potentials in aqueous solution*. International Union of Pure and Applied Chemistry. Editores: Bard, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J. New York y Basel (1985), p. 408.
6. Furholz, U.; Haim, A. *Inorg. Chem.* **26**, 3243 (1987).
7. a) Schelessinger, G. *Inorg. Syn.* **6**, 173 (1960). b) White, J.D.; Newton, T.W. *J. Phys. Chem.* **75**, 2117 (1971). c) Malin, J.M.; Ryan, D.A.; Ohalloran, T.V. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2097 (1978).
8. Albelda, M.T.; García-España, E.; Jiménez, H.R.; Llinares, J.M.; Soriano, C.; Sornosa-Ten, A.; Verdejo, B. *Dalton Trans.* 4474 (2006).
9. García-España, E.; Ballester, M.-J.; Lloret, F.; Moratal, J.-M.; Faus, J.; Bianchi, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **101** (1988).
10. Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. *Talanta* **43**, 1739 (1996).
11. Bencini, A.; Bianchi, A.; García-España, E.; Giusti, M.; Mangani, S.; Micheloni, M.; Orioli, P.; Paoletti, P. *Inorg. Chem.* **26**, 3902 (1987).
12. a) Eigen, M. *Z. Physik. Chem. (N.F)* **1**, 176 (1954). b) Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5059 (1958).
13. Carmona Guzman, M.C.; Velasco Toscano, J.; Dobarganes García, E.; Sanchez Burgos, F. *Anal. Quim.* **80**, 381 (1983).

Capítulo 5

Desarrollo de métodos para la obtención de las energías de reacción y de reorganización de procesos de transferencia electrónica en condiciones de geometría restringida.

Los resultados de este capítulo corresponden al artículo "Reaction and Reorganization Free Energies of Electron-Transfer Reactions under Restricted Geometry Conditions." *J. Phys. Chem. B* **114**, 9094 (2010).

5.1.	Introducción.....	127
5.2.	Parte experimental.....	129
	5.2.1. Reactivos.....	129
	5.2.2. Espectros.....	130
	5.2.3. Medidas electroquímicas.....	130
	5.2.4. Medidas cinéticas.....	131
5.3.	Resultados y discusión.....	131
	5.3.1. General.....	131
	5.3.2. Disoluciones de ciclodextrinas.....	132
	5.3.3. Disoluciones del éter 18-corona-6.....	142
5.4.	Comentarios finales.....	145
5.5.	Referencias.....	146

5.1. Introducción.

Este capítulo constituye una especie de interludio pues no versa ni sobre la ecuación de Brønsted (Capítulos 1-4) ni en él se tratarán reacciones *en estado excitado* (Capítulos 6-8). Se ha incluido en la Parte I de la tesis porque se estudia un tema relacionado con reacciones en las que participan reactivos *en estado fundamental* (en condiciones de geometría restringida). En concreto, y siguiendo el camino recorrido por nuestro grupo de investigación^{1,2,3,4} se estudiarán reacciones de transferencia electrónica ya que para este tipo de reacciones existe una base teórica bien establecida: el formalismo de Marcus-Hush.^{5,6} Este formalismo permite profundizar en los efectos que las c.g.r. ejercen sobre esa clase de reacciones. Como se verá, un planteamiento cuidadoso de los experimentos seguido de un tratamiento adecuado de los datos

experimentales para este tipo de reacciones permite obtener la constante de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} , y así obtener los parámetros que la determinan:

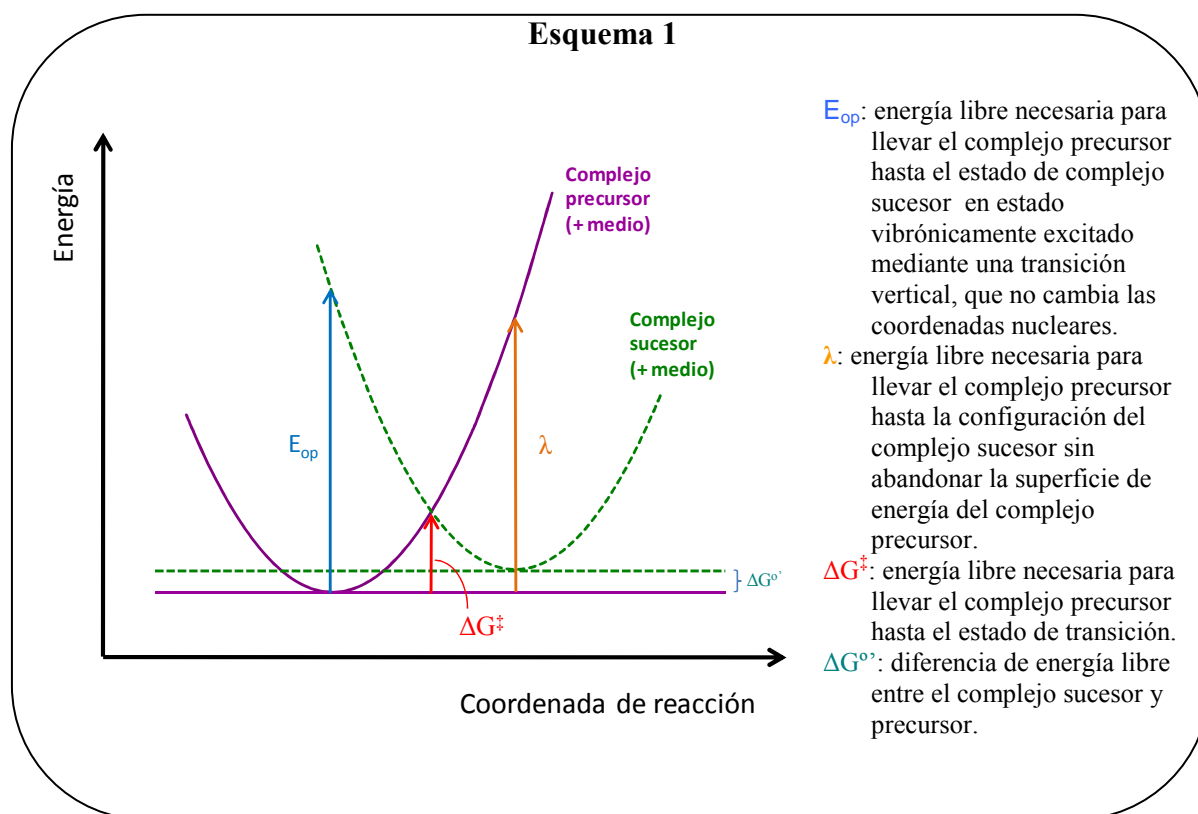
$$k_{et} = Ae^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (1a)$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^{o'})^2}{4\lambda} \quad (1b)$$

En las ecuaciones anteriores, A es el factor pre-exponencial, ΔG^\ddagger , λ , son las energías libres de activación y de reorganización, respectivamente y $\Delta G^{o'}$ es la energía libre del proceso *complejo precursor* \rightarrow *complejo sucesor*. El significado de estos parámetros puede verse en el Esquema 1.

La obtención de λ y $\Delta G^{o'}$ para reacciones de transferencia electrónica en c.g.r. requiere desarrollar algunas estrategias que han sido empleadas en sistemas micelares.^{4a,4b,4h} Estas estrategias se basan en las relaciones entre los procesos de transferencia electrónica ópticos y térmicos.⁷

En este capítulo se aplican extensiones de dichas estrategias a reacciones de transferencia electrónica en presencia de dos tipos de receptores: el éter 18-corona-6 (18C6) y en ciclodextrinas, en concreto se utilizarán la β -ciclodextrina (β CD) y la 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina (H β CD). Para la obtención de la energía libre de reacción, se utilizaron dos procedimientos diferentes en función del tipo de receptor (y del disolvente). El análisis de los resultados permite obtener λ y $\Delta G^{o'}$ en los diferentes casos, así como explicar las tendencias opuestas en reactividad observadas en las disoluciones de β CD y H β CD.



5.2. Parte experimental.

5.2.1. Reactivos.

El complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ se preparó como una sal de perclorato según los procedimientos publicados,^{8,9} y que aparecen descritos en el Capítulo 2. El $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ se obtuvo como se describe en la referencia 10. El $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]\text{Na}_3$ se preparó *in situ* a partir de una disolución del complejo comercial $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]\text{Na}_3$ (de Aldrich), tras añadir la cantidad estequiométrica del ligando 4-fenilpiridina. La rápida hidrólisis del complejo de amoníaco produce el correspondiente aquocomplejo.¹¹ Se comprobó espectrofotométricamente que formación del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ era completa. El $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se obtuvo de Sigma-Aldrich y el $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ de The Johnson Matthey Company. Las ciclodextrinas (CDs) empleadas

son compuestos comerciales de Fluka y se usaron sin ninguna purificación posterior. El grado medio de sustitución por unidad de glucosa es 0.6-0.8 unidades del grupo 2-hidroxipropilo (C_3H_7O). El éter 18-corona-6 era de Fluka y permaneció en un desecador a vacío durante varios días antes de ser usado. El acetonitrilo se obtuvo de Merck. El agua empleada para preparar las disoluciones se obtuvo de un sistema Millipore Milli-Q Water System. La conductividad del agua fue siempre menor de $10^{-6} S m^{-1}$ y fue desoxigenada (burbujeando N_2) antes de ser usada.

5.2.2. Espectros.

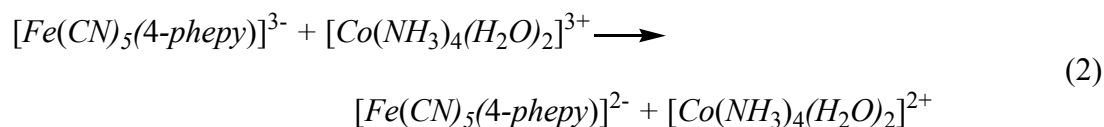
Los espectros de las bandas de transferencia de carga metal-metal (MMCT) del par iónico $[Ru(CN)_6]^{4-}/[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 500 (Varian). Las disoluciones finales de este par iónico se obtuvieron a partir de la mezcla de volúmenes iguales de disoluciones de los complejos de cobalto y de rutenio. Las concentraciones finales fueron siempre $6 \cdot 10^{-3} M$ y $6 \cdot 10^{-4} M$, respectivamente.

5.2.3. Medidas electroquímicas.

El potencial estándar formal del $[Fe(CN)_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ en agua y a distintas concentraciones de ciclodextrinas se obtuvo mediante voltametría de pulso diferencial, tras comprobar la reversibilidad del sistema. Se usó para ello el aparato, electrodos y procedimientos descritos previamente.¹² La concentración del complejo de hierro en estos experimentos fue $3 \cdot 10^{-3} M$ y la fuerza iónica de las disoluciones se ajustó a $0.118 M$ con NaCl. El error estimado en los valores del potencial fue de $\pm 2.5 mV$.

5.2.4. Medidas cinéticas.

Los datos cinéticos corresponden a la misma reacción estudiada en el Capítulo 3:



En este capítulo se hará uso de los resultados obtenidos en presencia de la H β CD, y además se realizaron experimentos a distintas concentraciones de β CD, siguiendo en mismo procedimiento que se describió en el Capítulo 3.

5.3. Resultados y discusión.

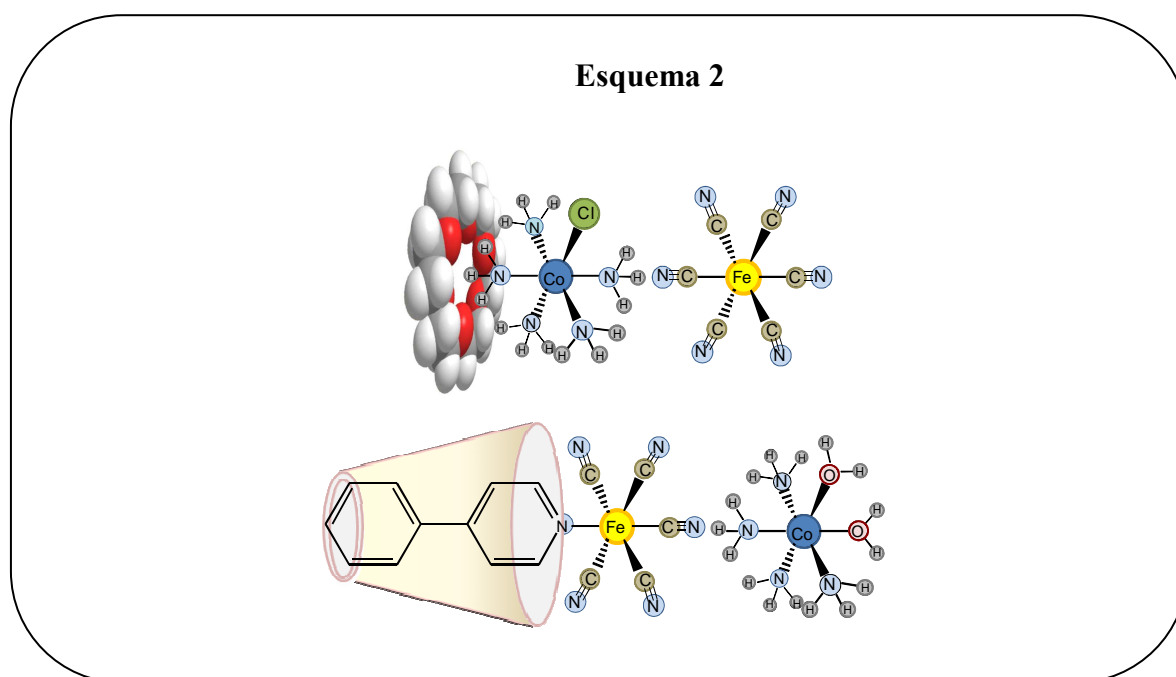
5.3.1. General.

Como se mencionó en la Introducción, el primer paso para determinar las energías libres de reacción y de reorganización es separar k_{et} (Ecuación 1) de la constante de velocidad que se mide experimentalmente (k_{obs}). Hay diferentes procedimientos para llevar esto a cabo. En este capítulo se estudian reacciones de transferencia electrónica irreversibles en las que la irreversibilidad proviene de la descomposición de los complejos de cobalto (II). En estas condiciones, y si se trabaja en presencia de un exceso de uno de los reactivos, puede demostrarse que la constante de velocidad experimental viene dada por:

$$k_{obs} = \frac{k_{et} K_{IP} [A]}{1 + K_{IP} [A]} \quad (3)$$

En esta ecuación K_{IP} es la constante de formación del complejo precursor (o de encuentro) a partir de los reactivos separados, y A es el complejo aceptor (el de cobalto)

que se encuentra en exceso sobre el dador. Los reactivos seleccionados tienen cargas elevadas y de signo opuesto, por lo que en los experimentos realizados $K_{IP} [A] \gg 1$ y $k_{obs} = k_{et}$, lo cual se comprobó al observar la misma constante de velocidad al variar la concentración de complejo de cobalto en el rango $4 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$ M. Así pues, se han medido constantes de velocidad de transferencia electrónica, k_{et} , en el complejo precursor. En el Esquema 2 se han representado los complejos precursores en las disoluciones de éter 18-corona-6 y de ciclodextrinas.* Como puede verse, en los complejos precursores tan solo uno de los reactivos se encuentra unido al receptor. Las representaciones que se proporcionan en dicho esquema están inspiradas en las estructuras que se dan en las referencias 13 y 14.



5.3.2. Disoluciones de ciclodextrinas.

Las Tablas 1 y 2 contienen los valores de k_{et} para la reacción entre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ en disoluciones que contienen βCD y $\text{H}\beta\text{CD}$, respectivamente.

* En esas disoluciones existen también complejos precursores no asociados a los receptores.

Tabla 1. Valores de k_{et} , ΔG^\ddagger , ΔG° y λ para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{4-phepy}]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ a diferentes concentraciones de βCD .

$10^3 [\beta\text{CD}]$ /M	k_{et} /s ⁻¹	ΔG^\ddagger /kJ mol ⁻¹	ΔG° /kJ mol ⁻¹	λ /kJ mol ⁻¹
0	16.2	63.9	-36.6	325
1	14.7	64.1	-36.5	325
2	14.9	64.2	-36.4	325
4	13.6	64.4	-36.0	325
6	13.1	64.5	-35.8	325
8	12.0	64.5	-35.6	325
10	13.3	64.6	-35.4	325
12	12.1	64.6	-35.2	325
14	12.5	64.6	-35.1	325

Tabla 2. Valores de k_{et} , ΔG^\ddagger , ΔG° y λ para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{4-phepy}]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ a distintas concentraciones de $\text{H}\beta\text{CD}$.

$10^3 [\text{H}\beta\text{CD}]$ /M	k_{et} /s ⁻¹	ΔG^\ddagger /kJ mol ⁻¹	ΔG° /kJ mol ⁻¹	λ /kJ mol ⁻¹
0	16.2	63.9	-36.6	325
1	18.2	63.7	-37.5	325
2.5	19.7	63.4	-38.3	326
5	21.8	63.2	-38.9	326
10	24.9	62.9	-39.4	326
15	25.3	62.8	-39.7	326
20	25.8	62.7	-39.8	326
25	26.9	62.7	-39.9	326
30	26.9	62.7	-39.9	326

Como se vio en el Capítulo 3, la influencia de la concentración de ciclodextrina en la constante de velocidad de esta reacción puede describirse mediante la ecuación:

$$k_{et} = \frac{(k_{et})_f + (k_{et})_b K_{Fe}[\text{CD}]}{1 + K_{Fe}[\text{CD}]} \quad (4)$$

Este modelo ajusta los datos en presencia de ambas ciclodextrinas (véase la Figura 1), sin embargo, hay una diferencia destacable: en las disoluciones de β CD la constante de velocidad disminuye al aumentar la concentración de β CD, mientras que en presencia de H β CD se observa lo contrario.

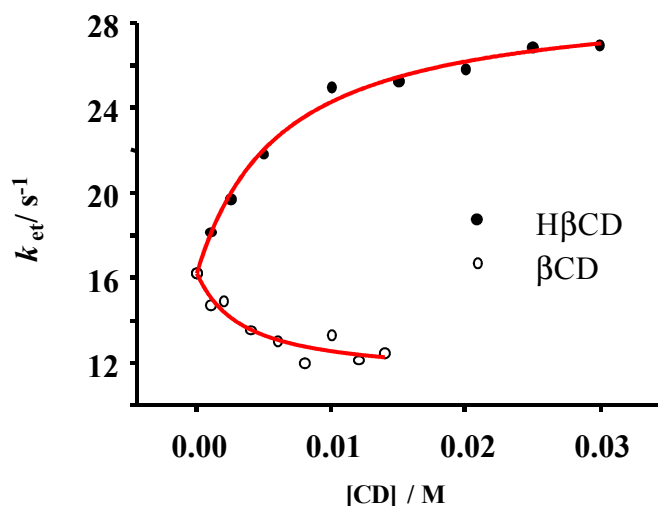


Figura 1. Representación de la constante de velocidad k_{et}/s^{-1} para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ a diferentes concentraciones de β CD (\bullet) y H β CD (\circ). Los puntos son los datos experimentales y las líneas continuas (—) son los mejores ajustes obtenidos con la Ecuación 4.

Con el fin de averiguar la causa de la diferencia en estos comportamientos, es necesario determinar λ y ΔG^\ddagger . El primer paso es calcular ΔG^\ddagger a partir de k_{et} a través de la Ecuación 1a. En dicha ecuación, el término pre-exponencial, A , viene dado por:^{15, 16}

$$A = \kappa_{el} \frac{k_B T}{h} \quad (5)$$

κ_{el} es el coeficiente de transmisión electrónica (~ 1 para procesos adiabáticos), k_B es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck y T es la temperatura de trabajo. Para calcular ΔG^\ddagger , se necesita conocer κ_{el} . Hay varios procedimientos para estimar este factor. Aquí se ha empleado un procedimiento que se basa en tomar como punto de partida:

$$k_{et} = aTe^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (6a)$$

$$k_{et} = aTe^{-\frac{(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)}{RT}} \quad (6b)$$

Evidentemente, $a = \kappa_{el}k_B/h$ si se acepta la expresión dada por la Teoría del Estado de Transición para el factor de frecuencia, como en las referencias 15 y 16. Así pues, para obtener a se ha determinado k_{et} para la Reacción 2 (en ausencia de ciclodextrinas) a distintas temperaturas. Estas constantes se han obtenido como se describe en el Capítulo 3 (sección 3.2.3.) siguiendo la absorbancia a 405 nm en función del tiempo. A modo de ejemplo, se presentan en la Figura 2 dos ajustes de estos datos.

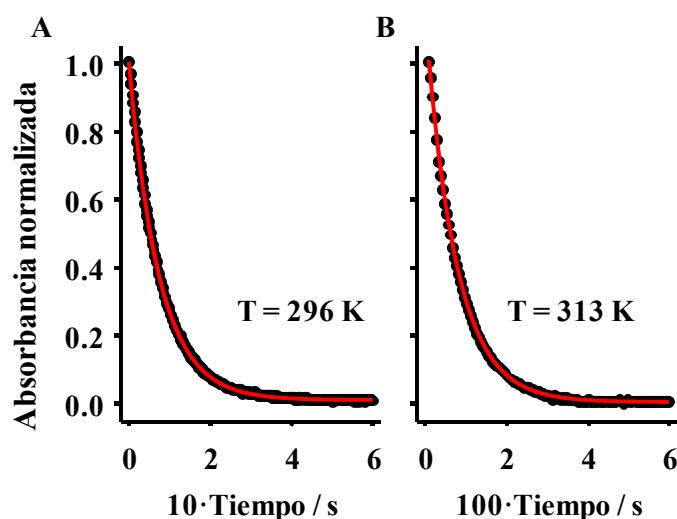


Figura 2. Representación de la absorbancia normalizada de las disoluciones que contienen $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ frente al tiempo a una temperatura de A) 296 K y B) 313 K. Los puntos (•) son los datos experimentales y las líneas continuas (—) son los mejores ajustes de los datos a la ecuación $A=A_\infty + (A_0 - A_\infty)\exp(-k_{\text{exp}}t)$.

Los resultados de k_{et} obtenidos de esta forma a diferentes temperaturas se dan en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de k_{et} para la reacción entre el $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ y el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ a distintas temperaturas.

T / K	k_{et} / s^{-1}
294	10.6
296	13.4
298	16.2
301	28.8
303	34.1
308	72.6
313	133

La Ecuación 6b ajusta bien los resultados experimentales (véase la Figura 3). Los valores de los parámetros que resultan son: $a = 8.6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 101 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 124 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Esto implica que: $A = aT = 2.6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ a 298K.

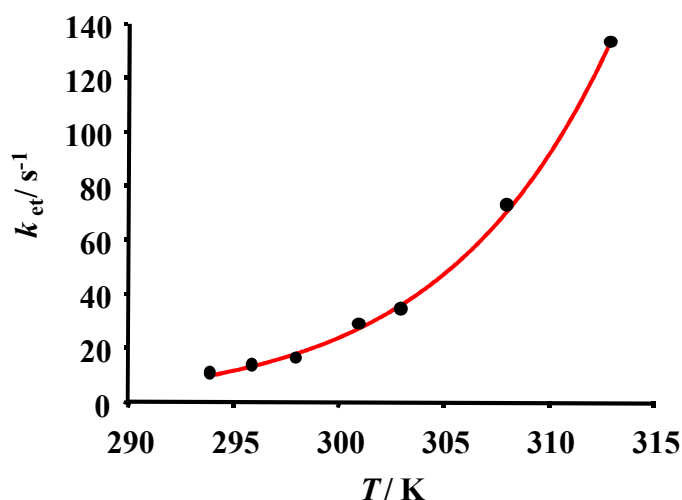


Figura 3. Representación de la constante de velocidad k_{et}/s^{-1} para la reacción entre el $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-phepy})]^{3-}$ y el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ en disolución acuosa a diferentes temperaturas.

Una forma de cotejar los valores de los parámetros de activación obtenidos es realizar el ajuste tradicional de Eyring [representación de $\ln(k_{et}h/k_B T)$ vs. $1/T$] y comparar el valor de ΔH^\ddagger (la pendiente) con el valor obtenido mediante el proceso de

ajuste no lineal anterior. El valor obtenido fue de 104 kJ mol^{-1} , próximo al valor obtenido del ajuste no lineal.

Nótese que el valor de A se ha obtenido directamente a partir de los datos experimentales, no se ha realizado la suposición de que el factor de frecuencia sea $\kappa_{el}k_B T/h$. Pero si se acepta esta definición del factor pre-exponencial, se obtiene que $\kappa_{el} = A h / k_B T = 0.42$, por lo que la reacción estará próxima al límite de adiabaticidad ($\kappa_{el} = 1$). Es destacable que el ajuste a la Ecuación 6b permite la separación de κ_{el} y ΔS^\ddagger mientras que el basado en la representación de Eyring no la permite.*

Con el valor del factor pre-exponencial obtenido, puede calcularse ΔG^\ddagger a partir de k_{el} :

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \frac{k_{el}}{2.6 \times 10^{12}} \quad (7)$$

Los valores de ΔG^\ddagger se dan en las Tablas 1 y 2 para las disoluciones de β CD y H β CD, respectivamente.

Una vez que se ha obtenido ΔG^\ddagger puede obtenerse λ si se conoce la energía libre de la reacción, ΔG° . Esta energía libre puede calcularse a partir de los potenciales redox de los pares $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+/2+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{4-phepy}]^{2-/3-}$.

El potencial redox del par de hierro se midió en presencia de las CDs y sus valores aparecen en la Tabla 4. Para combinar estos potenciales con los valores de la energía libre de activación, se corrigieron los potenciales de la diferencia de fuerza iónica y se interpolaron los valores de potencial a las mismas concentraciones de CDs empleadas en los experimentos cinéticos.

* Eso implica que los valores de ΔS^\ddagger obtenidos mediante la ecuación de Eyring –que se emplean con frecuencia para discutir mecanismos de reacción– pueden ser erróneos ya que pueden incluir contribuciones de la no-adiabaticidad de los procesos estudiados.

Tabla 4. Valores de los potenciales redox del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{4phepy}]^{3-}$ (E°_{Fe}) en disoluciones de βCD y de $\text{H}\beta\text{CD}$.

$10^3 [\beta\text{CD}] / \text{M}$	$E^{\circ}_{\text{Fe}} / \text{V}$	$10^3 [\text{H}\beta\text{CD}] / \text{M}$	$E^{\circ}_{\text{Fe}} / \text{V}$
0	0.442	0	0.442
1.0	0.439	1.0	0.431
2.5	0.444	3.0	0.422
3.5	0.445	6.0	0.416
5.0	0.452	10	0.413
8.0	0.452	16	0.408
12	0.458		
16	0.458		

Por otro lado, se necesita el valor de potencial redox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+/2+}$. Sin embargo, este valor no puede obtenerse mediante las técnicas electroquímicas convencionales debido a la irreversibilidad de este par. (Nótese que dicha irreversibilidad garantiza que se cumpla la Ecuación 3). Por este motivo, se empleó un procedimiento diferente. Este procedimiento se basa en la relación entre los procesos de transferencia electrónica óptica y térmica.¹⁷ De acuerdo con Hush, el máximo de energía de la banda, E_{op} , se relaciona con los parámetros de la transferencia térmica mediante:

$$E_{op} = \lambda + \Delta G^{o'} \quad (8)$$

A partir de la Ecuación 8, se desarrolló un procedimiento para la determinación de potenciales redox de pares redox inorgánicos química y electroquímicamente irreversibles, como el par de cobalto empleado aquí.^{18,19} Con este procedimiento se determinaron los potenciales redox de una serie de complejos de cobalto. La fiabilidad del método se ilustra en la Figura 4. En esta figura se han representado los potenciales de los pares de cobalto determinados por los procedimientos descritos en las referencias

18 y 19 (véase el Apéndice 5) frente a los potenciales redox de los pares de rutenio correspondientes (obtenidos mediante medidas electroquímicas convencionales).

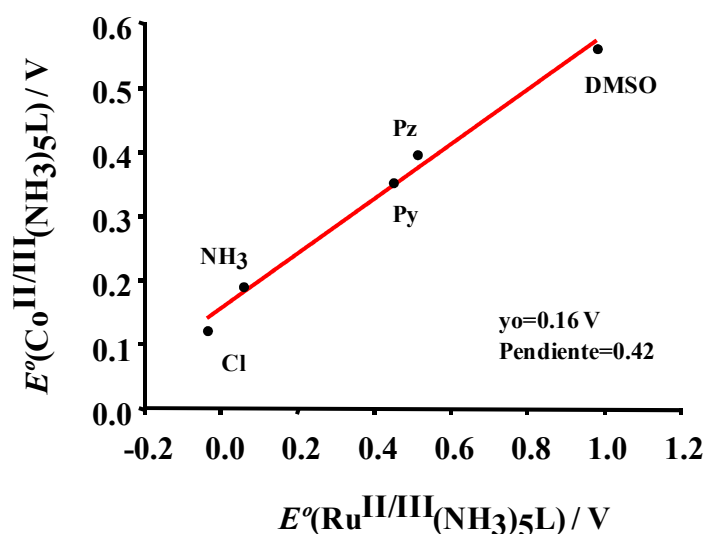


Figura 4. Representación de los potenciales redox de los pares de complejos de cobalto, $E^\circ(\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{NH}_3)_5\text{L})$, determinados a través del procedimiento descrito en las referencias 18 y 19 vs los correspondientes potenciales redox de los pares de complejos de rutenio, $E^\circ(\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{NH}_3)_5\text{L})$, obtenidos por medidas electroquímicas convencionales. L = Cl (cloruro), Pz (pirazina), Py (piridina) y DMSO (dimetilsulfoxido).

La relación lineal que hay entre estos dos conjuntos de potenciales es acorde con las ideas de Lever,²⁰ lo cual indica que los potenciales de los complejos de cobalto determinados mediante este procedimiento son fiables.

Por otro lado, en la Figura 5 se ha representado el $\ln k_{et}$ para la oxidación del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por complejos de cobalto frente al potencial redox de estos complejos.

Se observa en esa figura que hay una relación lineal entre $\ln k_{et}$ y E° , lo que apoya los procedimientos desarrollados en las referencias 18 y 19. De hecho, se ha empleado la Figura 5 para determinar el potencial redox del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+/2+}$. Para la oxidación del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ con $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ se ha obtenido un valor para k_{et} de 32 s^{-1} que, según la figura, corresponde a un valor de $E^\circ = 0.82 \text{ V}$.

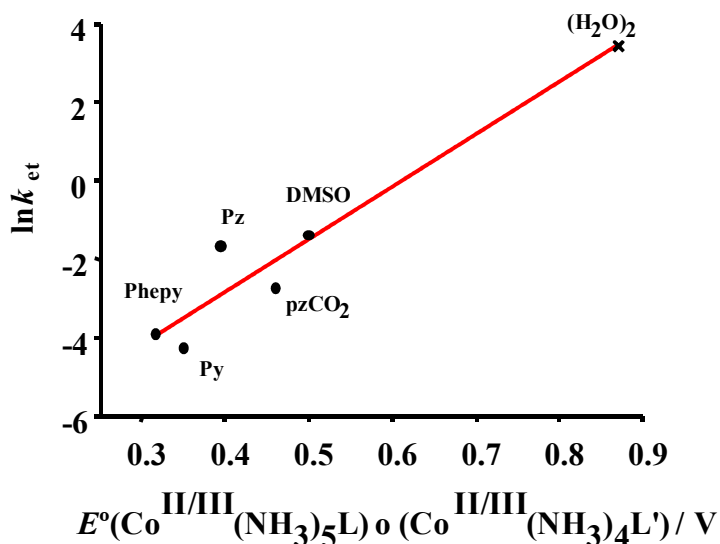


Figura. 5. Representación de $\ln k_{et}$ para la oxidación del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por los complejos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ o $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{L}']$ vs potencial redox de los pares de $\text{Co}^{\text{II/III}}$ correspondientes. L= Phepy (4-fenylpiridina), Py (piridina), Pz (pirazina), y DMSO (dimetil sulfoxido); L'= PzCO₂ (2-pirazincarboxilato) y (H₂O)₂ (diaquo).

La linealidad observada en la Figura 5 debe comentarse, pues, de acuerdo con la Ecuación 1:

$$\ln k_{et} = \ln A - \left(\frac{\lambda}{4RT} + \frac{\Delta G^{\circ'}}{2RT} + \frac{(\Delta G^{\circ'})^2}{4\lambda RT} \right) \quad (9)$$

por lo que se esperaría una dependencia cuadrática de $\ln k_{et}$ con $\Delta G^{\circ'}$. Sin embargo, de acuerdo con Marcus y Sutin,²¹ el término cuadrático es pequeño para reacciones con valores bajos de $\Delta G^{\circ'}$ y/o altos valores de λ .^{*} De hecho, para los datos de la Figura 5, el cambio en el término cuadrático es de 2 kJ mol⁻¹, mientras que en el término lineal es de 25 kJ mol⁻¹, de ahí que se observe una variación lineal de $\ln k_{et}$ cuando cambia el potencial redox del oxidante.

Una vez que se ha estimado el potencial del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+/2+}$, y se han medido los valores de potencial del complejo de hierro, puede calcularse ΔG° :

^{*} En este caso el pequeño valor del término cuadrático se debe a la elevada energía de reorganización interna de los complejos de cobalto que se estudian aquí.

$$\Delta G^{\circ} = -F(E_{Co}^{\circ} - E_{Fe}^{\circ}) \quad (10)$$

Sin embargo, la energía libre de la Ecuación 10 no es la misma que ΔG° , que es la que debe usarse en los cálculos. Esta última corresponde al proceso:



Y la energía libre de la Ecuación 10 corresponde al proceso:



Sin embargo, ΔG° y $\Delta G^{\circ'}$ están relacionadas por:

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G + (w_p - w_r) \quad (13)$$

La diferencia de estos términos de trabajo pueden expresarse como:

$$w_p - w_r = -RT \left(\ln \frac{K_p}{K_r} \right) \quad (14)$$

K_p y K_r representan, respectivamente, las constantes de equilibrio correspondientes a la formación del complejo sucesor a partir de los productos separados y del complejo precursor a partir de los reactivos separados, y pueden calcularse mediante:

$$K_i = \frac{4}{3} 10^3 \pi N_A r^3 \exp(-\beta V_{AD}^{EF}(r, I)) \quad (15)$$

$V_{AD}^{EF}(r, I)$ es el potencial de fuerza media entre los reactivos, o entre los productos, $\beta=1/k_B T$ y N_A es el número de Avogadro. El potencial de interacción se calculó mediante el procedimiento de Eigen-Fuoss:²²

$$V_{AD}^{EF}(r, I) = \frac{Z_A Z_D e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_s r (1 + \kappa r)} \quad (16)$$

Z_A y Z_D son las valencias del aceptor y del dador electrónico, respectivamente; e es la carga del proton, ϵ_0 la permititividad en el vacío y ϵ_s la constante dieléctrica relativa del medio. r es la distancia entre los iones (tomada como la suma de los radios iónicos)²³ y κ es la constante de apantallamiento de Debye, que depende de la fuerza

iónica, I . Se ha tenido en cuenta la fuerza iónica que proporcionan los reactivos (0.037 M) y se ha obtenido un valor para w_p-w_r de 7.9 kJ mol^{-1} , valor que coincide con las estimaciones realizadas en las referencias 18 y 19 para reactivos similares. De esta forma se han obtenido los valores de ΔG° que aparecen en las Tablas 1 y 2. Finalmente, a partir de ΔG^\ddagger y ΔG° , se calcularon los valores de λ , usando la Ecuación 1b.

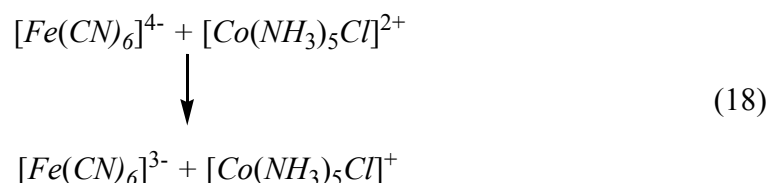
Como puede verse en las Tablas 1 y 2, la energía de reorganización no cambia apreciablemente en presencia de las dos CDs. Así pues, la diferencia en sus comportamientos se debe a las diferencias en ΔG° , es decir, a los diferentes potenciales redox del complejo de hierro en las dos CDs: en el caso de la β CD, al encapsularse el complejo de hierro, ΔG° se hace menos favorable, mientras que se observa lo contrario en el caso de la H β CD. La influencia del receptor en el potencial de un ligando redox depende de las constantes de unión de su forma reducida y de su forma oxidada al receptor.²⁴

$$E^\circ = E_o^\circ + RT \ln \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} = E_o^\circ + RT \ln \frac{1 + K_{red}[CD]}{1 + K_{ox}[CD]} \quad (17)$$

Es decir, la presencia del fragmento 2-hidroxipropil en la H β CD hace que la forma oxidada se una con mayor fuerza que la reducida. El caso contrario se da en presencia de la β CD.

5.3.3. Disoluciones del éter 18-corona-6.

En el caso de las disoluciones que contienen el éter el objetivo fue el mismo que en el caso de las disoluciones de las ciclodextrinas: averiguar si la influencia de la unión al éter corona en la cinética de la reacción:



proviene de los efectos que dicha unión ejerce sobre λ , sobre ΔG° , o sobre ambos. Sin embargo, en este caso el potencial redox del complejo de cobalto no puede obtenerse con el mismo procedimiento que se empleó en el caso de las CDs. Esto se debe a que, en el caso que ahora se considera, el medio de reacción debe contener acetonitrilo (para disolver el éter corona). En estas condiciones ($x_{ACN} = 0.4$) fueron determinadas las constantes de velocidad en la referencia 25, que se van a emplear en este estudio. En este medio de reacción no están disponibles los potenciales de los pares $[Co(NH_3)_5L]^{+3/+2}$. Por tanto, se usó otro procedimiento, en el que se emplea la ecuación:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{E_{op}^2}{4\lambda} \quad (19)$$

Esta ecuación resulta de la combinación de las Ecuaciones 1b y 8 y permite obtener λ a partir de la combinación de datos cinéticos (ΔG^\ddagger) y espectroscópicos (E_{op}). Una vez que se ha obtenido λ se puede obtener ΔG° empleando la Ecuación 8.

Sin embargo, la obtención de E_{op} en un sistema reactivo es complicada. Por este motivo, en lugar de medir E_{op} de la banda MMCT del sistema $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ se han determinado los valores de E_{op} del sistema $[Ru(CN)_6]^{4-}/[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Evidentemente, esto conlleva la necesidad de corregir los valores de E_{op} medidos. Brevemente, estas correcciones son las siguientes:^{18,19}

- a) Corrección del diferente acoplamiento espín-orbita que se produce en el complejo de hierro y el de rutenio
- b) Corrección del diferente potencial redox de estos complejos
- c) Corrección de la diferencia de espín del Co (II) que resulta de una transición óptica (bajo espín) y térmica (alto espín).

Tras la aplicación de estas correcciones (véase el Apéndice 5), se obtiene el valor de E_{op} que ha de usarse en la Ecuación 19, $(E_{op})_{corr}$, para las diferentes concentraciones del éter corona. Los diferentes valores de $(E_{op})_{corr}$ se muestran en la Tabla 5. Nótese que estos valores corresponden al mismo proceso que tiene lugar mediante una transición térmica. Es decir, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (bajo espín) \rightarrow $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{1+}$ (alto espín).

Con los valores de $(E_{op})_{corr}$ y ΔG^\ddagger que aparecen en la Tabla 5, se obtuvieron los valores de λ^* que aparecen en dicha tabla mediante la Ecuación 19. Finalmente, a partir de los valores de λ y con la Ecuación 1b (o con la 8), se calcularon los valores de $\Delta G^{\circ\prime}$ que aparecen en la misma tabla.

Tabla 5. Valores de k_{et} , ΔG^\ddagger , $(E_{op})_{exp}$, $(E_{op})_{corr}$, $\Delta G^{\circ\prime}$ y λ para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ en una mezcla de acetonitrilo y agua ($x_{\text{ACN}} = 0.4$) a diferentes concentraciones de 18C6.

[18C6] /M	k_{et} /s ⁻¹	ΔG^\ddagger /kJ mol ⁻¹	$(E_{op})_{exp}$ /kJ mol ⁻¹	$(E_{op})_{corr}$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta G^{\circ\prime}$ /kJ mol ⁻¹	λ /kJ mol ⁻¹
0	1.06	70.7	324	275	7.2	268
0.020	1.22	70.3	321	272	9.3	263
0.035	1.34	70.1	320	271	9.4	261
0.050	1.46	69.9	319	270	10	260
0.10	1.61	69.7	317	268	10	258
0.20	1.72	69.4	316	267	10	257
0.30	1.77	69.4	316	267	10	257
0.40	1.87	69.3	316	267	10	257
0.50	1.90	69.3	316	267	10	256

* Véase que el empleo de la Ecuación 19 permite obtener λ sin considerar la anchura de la banda.¹⁷ La estimación de λ a partir de dicha anchura proporciona valores sobreestimados de este parámetro debido al ensanchamiento inhomogéneo de las bandas.²⁶

Las variaciones de k_{et} con la concentración de 18C6 pueden describirse con la Ecuación 4, al igual que los cambios de k_{et} en presencia de ciclodextrinas. El aumento de k_{et} en las disoluciones de 18C6 es consecuencia, fundamentalmente, de los cambios en λ , mientras que ΔG° ejerce sólo una pequeña influencia (en sentido opuesto a λ , pero de acuerdo con la Ecuación 17).¹⁴ Esto es contrario a lo que sucede en las disoluciones de ciclodextrinas, en las que son los cambios en ΔG° los que marcan la tendencia de k_{et} , mientras que λ permanece, prácticamente, constante.

5.4. Comentarios finales.

En este capítulo se han estudiado dos procesos de transferencia electrónica en los que uno de los reactivos participa como una especie enlazada a un receptor. Se ha trabajado en unas condiciones tales que han permitido medir k_{et} directamente. A partir de los valores de k_{et} , y mediante dos procedimientos diferentes, se han obtenido los valores de λ y ΔG° en presencia de dos ciclodextrinas (M β CD y H β CD) y del éter corona 18C6. Estos datos muestran que una misma tendencia de k_{et} (en 18C6 y en H β CD) puede tener orígenes diferentes. También ha sido posible explicar las tendencias opuestas en los dos tipos de ciclodextrinas empleadas.

Este tipo de análisis puede ser útil para conseguir un conocimiento más detallado de las reacciones de transferencia electrónica en condiciones de geometría restringida.

5.5. Referencias.

1. Lopez-Cornejo, P.; Perez, P.; García, F.; de la Vega, R.; Sanchez, F. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5154 (2002) y referencias en este artículo.
2. Véase, por ejemplo, Secco, F.; Venturini, M.; Lopez, M.; Perez, P.; Prado, R.; Sanchez, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4412 (2001).
3. Prado-Gotor, R.; Jimenez, R.; Perez-Tejeda, P.; Lopez-Cornejo, P.; Lopez-Lopez, M.; Sanchez, A.; Muriel-Delgado, F.; Sanchez, F. *Prog. React. Kinet. Mech.* **25**, 371 (2000) y referencias en este artículo.
4. a) Prado-Gotor, R.; Jimenez, R.; Perez-Tejeda, P.; Lopez-Lopez, M.; Sanchez, F. *Chem. Phys.* **263**, 139 (2001). b) Neto-Ponce, P.; Sanchez, F.; Perez, F.; Garcia-Santana, A.; Perez-Tejeda, P. *Langmuir* **17**, 980 (2001). c) Lopez-Cornejo, P.; Sanchez, F. *J. Phys. Chem. B* **105**, 10523 (2001). d) Lopez-Cornejo, P.; Mozo, J.D.; Roldan, E.; Domínguez, M.; Sanchez, F. *Chem. Phys. Lett.* **352**, 33 (2002). e) Lopez-Cornejo, P.; Prado-Gotor, R.; Garcia-Santana, A.; Perez, F.; Sanchez, F. *Langmuir* **19**, 3185 (2003). f) de la Vega, R.; Perez, P.; Prado-Gotor, R.; Sanchez, F. *Chem. Phys.* **297**, 163 (2004). g) de la Vega, R.; Perez-Tejeda, P.; Prado-Gotor, R.; Lopez-Cornejo, P.; Jimenez, R.; Perez, F.; Sanchez, F. *Chem. Phys. Lett.* **398**, 82 (2004). h) Lopez-Cornejo, P.; Hernandez, M.; Perez-Tejeda, P.; Perez, F.; Prado-Gotor, R.; Sanchez, F. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1703 (2005). i) Grueso, E.; Alcantara, D.; Martinez, J.; Mancera, M.; Penades, S.; Sanchez, F.; Prado-Gotor, R. *J. Phys. Chem. A* **111**, 9769 (2007).
5. Marcus, R.A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964).
6. Hush, N.H. *J. Chem. Phys.* **28**, 962 (1958).
7. a) Graff, D.; Claude, J.P.; Meyer, T.J. *Electron Transfer Reactions, Inorganic, Organometallic and Biological Applications*, Advances in Chemistry Series, 1997, vol. 253, p. 183. S.S. Isied (Ed.) American Chemical Society, Washington DC b) Tominaga, K.; Klinner, D.A.V.; Johnson, A.E.; Levinger, N.E.; Barbara, P.F. *J. Chem. Phys.* **98**, 1228 (1993). c) Nelsen, S.; Ismagilov, R.F. *J. Phys. Chem. A* **103**, 5373 (1999). d) Marcus, R.A. *J. Phys. Chem. B* **102**, 10071 (1998). e) Piotroviak, P. *Inorg. Chem.* **225**, 269 (1994). f) Blackburn, R.L.; Hupp, J.T. *J. Chem. Phys.* **94**, 1788 (1990). g) Blackburn, R.L.; Hupp, J. *J. Phys. Chem.* **90**, 2817 (1988). h) Jonas, J. *Acc. Chem. Res.* **17**, 74 (1984). i) Gorelsky, S.I.; Kotov, V. Yu.; Lever, A.B.P. *Inorg. Chem.* **37**, 4584 (1998).

8. Schlessinger, G. *Inorganic Syntheses*. **6**, 173 (1960).
9. Newton, T.W.; White, J.D. *J. Phys. Chem.* **75**, 2117 (1971).
10. Schlessinger, G.G. *Inorganic Syntheses*. **9**, 160 (1967).
11. Juretic, R.; Paulovic, D.; Asperger, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2029 (1979).
12. Roldan, E.; Dominguez, M.; Gonzalez-Arjona, D. *Comput. Chem.* **10**, 187 (1986).
13. Johnson, M.D.; Bernard, J.G. *Chem. Commun.* 185 (1996).
14. Ando, I. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 185 (2004).
15. Marcus, R.A. *Discuss. Faraday Soc.* **29**, 21 (1960).
16. Creutz, C. *J. Phys. Chem. B* **111**, 6713 (2007).
17. Hush, N.S. *Inorg. Chem.* **8**, 391 (1967).
18. Lopez-Lopez, M.; Perez-Tejeda, P.; Lopez-Cornejo, P.; Sanchez, F. *Chem. Phys.* **250**, 321 (1999).
19. Sanchez, F.; Perez-Tejeda, P.; Perez, F.; Lopez-Lopez, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3035 (1999).
20. Lever, A.B.P. *Inorg. Chem.* **29**, 1271 (1990).
21. Marcus, R.; Sutin, N. *Inorg. Chem.* **14**, 213 (1975).
22. a) Eigen, M.Z. *Physik. Chem. (N.F)* **1**, 176 (1954). b) Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5059 (1958).
23. a) Curtis, J.C.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **21**, 1562 (1982). b) Brunshwig, B.S.; Ehrenson, S.; Sutin, N. *J. Phys. Chem.* **90**, 3657 (1986).
24. Lopez-Lopez, M.; Lopez-Cornejo, P.; Garcia, A.; Sanchez, F. *J. Sol. Chem.* **37**, 519 (2008).
25. Borreguero, A.; Prado-Gotor, R. *J. Phys. Chem. A* **112**, 2813 (2008).
26. a) Oxtoby, D.W. *Adv. Chem. Phys.* **40**, 1 (1979) b) Jonas, J. *Acc. Chem. Res.* **17**, 74 (1984). c) Loring R.F.; Mukamel, S. *J. Chem. Phys.* **83**, 2116 (1985) d) Cannon, R.D. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **21**, 179 (1988).

 **Parte II**

Reacciones con participación de
reactivos en estado excitado

Capítulo 6

Cinética de reacciones fotoquímicas en condiciones de geometría restringida.

Este capítulo corresponde a la revisión “ Kinetics of Photochemical Reactions under Restricted Geometry Conditions” publicada en: *Progr. React. Kinet. Mech.* **34**, 399 (2009).

6.1.	Introducción.....	153
6.2.	Especies excitadas en condiciones de geometría restringida.....	154
6.3.	Influencia de la interacción ligando/receptor en la reactividad del ligando.	157
6.3.1.	Límite de intercambio rápido.....	160
6.3.1.1.	<i>Medidas dinámicas</i>	160
6.3.1.2.	<i>Medidas en estado estacionario</i>	162
6.3.2.	Límite de intercambio lento.....	164
6.3.2.1.	<i>Medidas dinámicas</i>	164
6.3.2.2.	<i>Medidas en estado estacionario</i>	164
6.4.	Efectos transitorios.....	167
6.5.	Micelas como receptores.....	170
6.5.1.	El modelo de Infelta.....	175
6.5.1.1.	<i>Caso 1</i>	176
6.5.1.2.	<i>Caso 2</i>	178
6.5.1.3.	<i>Caso 3</i>	179
6.5.1.4.	<i>Extensiones del modelo de Infelta</i>	180
6.5.2.	El modelo de Almgren.....	185
6.5.2.1.	<i>Caso 1</i>	186
6.5.2.2.	<i>Caso 2</i>	189
6.5.3.	El modelo de Quina.....	191
6.5.3.1.	<i>Caso 1</i>	191
6.5.3.2.	<i>Caso 2</i>	192
6.5.4.	Otros casos.....	193
6.5.5.	Aplicación del Modelo de Marcus.....	194
6.6.	Polímeros como receptores.....	198
6.7.	Ciclodextrinas como receptores.....	207
6.8.	Conclusiones.....	213
6.9.	Referencias.....	215

6.1. Introducción.

Una gran cantidad de reacciones de interés se producen en condiciones de geometría restringida. Entre ellas caben destacar las reacciones enzimáticas y otros muchos procesos biológicos, como los procesos fotosintéticos en los que participan reactivos electrónicamente excitados, localizados en diferentes pseudofases. En este sentido, conviene destacar que el origen de muchos de los estudios de reacciones fotoquímicas en condiciones de geometría restringida ha sido la búsqueda de sistemas artificiales de almacenamiento de energía solar que imitasen a los sistemas fotosintéticos naturales.¹ Así, se ha establecido que “*any practical system for solar energy conversion and storage will involve heterogeneous reactions at some stage of the process*”.² Esto se sigue de la necesidad de aislar los productos primarios que se originan tras la separación de carga inducida por la luz. De esta forma se evita la

recombinación entre estas especies ricas en energía. Si estos productos se unen a fases diferentes, el problema de la transferencia electrónica inversa puede solucionarse: Considérese una transferencia electrónica fotoinducida entre dos reactivos neutros que se produce junto a micelas cargadas negativamente:



La reacción da lugar a productos con cargas de diferente signo de forma que el donador oxidado, D^+ , tendrá tendencia a estar cerca de las micelas cargadas negativamente mientras que el producto con carga negativa, A^- , será parcial o totalmente eliminado de la región cercana a las micelas. Esta separación de los productos evitará (o reducirá) la transferencia electrónica inversa:



Por otro lado, las condiciones de geometría restringida pueden promover la selectividad de los productos, lo cual tiene interés en el campo de la química sintética.³

Los párrafos anteriores dan una idea del interés de los estudios de reactividad de reacciones fotoquímicas en condiciones de geometría restringida. De este tipo de estudios trata esta segunda parte de la tesis y en este capítulo en concreto se revisará el estado actual del tema.

6.2. Especies excitadas en condiciones de geometría restringida.

Como se indicó en los capítulos anteriores, cuando una molécula pasa del *bulk* de la disolución a un receptor, su entorno cambia drásticamente. Esto produce cambios en las propiedades de las moléculas, entre ellas, de las propiedades fotofísicas. Así, el tiempo de vida del estado excitado de una molécula, su espectro de emisión (tanto la intensidad

como la posición), *etc.* pueden cambiar. Para receptores con diferentes sitios de unión, los cambios de estas propiedades dependen del sitio en el que se localice el ligando. Por ejemplo, en el caso de receptores micelares estos cambios son diferentes si la molécula se sitúa en la superficie o en el interior de la micela. De igual modo, en el caso del ADN, las propiedades de la molécula serán diferentes en función de su posición (unión externa, unión al surco menor, al surco mayor o intercalación). Evidentemente, la influencia de dicha localización depende de las características de la molécula. Así el complejo $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ (dppz = dipirodofenazina) en su estado excitado sufre, en disolución acuosa, un proceso rápido de *quenching* como consecuencia de una transferencia protónica del disolvente al ligando dppz.⁴ En presencia de ADN este ligando se intercala entre las bases del ADN de forma que queda protegido del agua y del proceso de *quenching*, ya que la transferencia protónica queda impedida; esto se traduce en un cambio del tiempo de vida del complejo en estado excitado. Un incremento similar del tiempo de vida se ha observado en presencia de micelas catiónicas.⁴ Por otro lado, el pireno y sus derivados poseen propiedades fotofísicas que dependen de la polaridad del entorno de la molécula.^{5,6} La causa de esta dependencia es que estos compuestos poseen dos estados excitados cercanos en energía: un estado luminiscente y un estado “oscuro”, cuyas poblaciones relativas dependen de la polaridad del medio.⁶ En presencia de ADN, los derivados del pireno se vuelven menos emisivos. De acuerdo con Nakamura *et al.*⁷ la intercalación de los derivados del pireno entre las bases del ADN es la responsable de esta disminución de la emisión: cuando se intercalan, los ligandos experimentan una menor polaridad que promueve el aumento de la población del estado “oscuro”.

Estos ejemplos muestran claramente como ligandos diferentes localizados en entornos similares se ven afectados de forma opuesta: un aumento de la emisión en el caso del complejo de rutenio y una disminución en el caso pireno y sus derivados.

Los cambios que se observan en las propiedades fotofísicas de las moléculas fluorescentes al unirse a los receptores se han utilizado para investigar las características del medio y las de los receptores. Por ejemplo, la dinámica de la solvatación en condiciones de geometría restringida ha sido investigada mediante sondas fluorescentes.⁸ El interés de conocer esta dinámica reside en que muchos procesos, entre los que se encuentran muchos de carácter biológico, transcurren en condiciones de geometría restringida y están, o pueden estar, influidos por la dinámica local del medio. Estos estudios han permitido demostrar la existencia de una componente ultra-lenta en la dinámica de solvatación, de forma que la solvatación en estos ambientes restringidos es más lenta que en el *bulk* del disolvente (agua). Esta componente lenta tiene consecuencias cinéticas: retarda de forma notable las reacciones con estados de transición polares debido a una solvatación incompleta de ese estado de transición por las (“lentas”) moléculas de disolvente. Como consecuencia, aumenta la barrera de energía para este tipo de reacciones en relación con la barrera que existe en el *bulk*. Por otro lado, los estudios de despolarización de la fluorescencia de las sondas solubilizadas proporcionan información acerca de la movilidad de la sonda y de su orientación, así como las características mecánicas del medio que rodea a la sonda. Por lo tanto, mediante esta técnica puede estimarse la microviscosidad de la región donde se solubiliza la sonda.⁹

Fukuzumi y Ohkubo han estudiado los cambios originados en los espectros de emisión de algunos fluoróforos al unirse a los receptores, con diferentes propósitos. Por ejemplo, los cambios en el espectro de emisión de la 10-metilacridina en presencia de

iones metálicos se han usado para determinar la acidez de estos iones, pues el valor de $h\nu_{em}$ es una medida de esa acidez.¹⁰

Las sondas fluorescentes se usan frecuentemente en el campo de las disoluciones micelares para investigar propiedades de éstas, como la concentración micelar crítica o el número de agregación,¹¹ los coeficientes de distribución de solutos entre las diferentes pseudofases del sistema, el grado de asociación de los contraiones, la penetración de oxígeno, la influencia de aditivos en las propiedades de permeabilidad del receptor, *etc.*

Las condiciones de geometría restringida también afectan a las ecuaciones que describen la reactividad de las sondas. Así, se encuentran desviaciones del esquema cinético de Stern-Volmer cuando la sonda y/o el *quencher* se distribuyen entre diferentes pseudofases. Es más, estas desviaciones se han observado también cuando ambos, el *quencher* y la sonda, pueden unirse al receptor en diferentes sitios.

6.3. Influencia de la interacción ligando/receptor en la reactividad del ligando.

Como se ha visto en los capítulos precedentes, los cambios de reactividad observados en reacciones en las que los reactivos que participan se encuentran en su estado fundamental (en lo que sigue me referiré a este tipo de reacciones simplemente como reacciones en estado fundamental) se han explicado a partir del Modelo de Pseudofase de Menger y Portnoy.¹² Existen también versiones modificadas de este modelo para tener en cuenta efectos cooperativos o la saturabilidad de las uniones.¹³ Alternativamente, como se ha visto en la primera parte de la tesis, puede emplearse la ecuación de Brönsted¹⁴ para interpretar los resultados llevados a cabo en condiciones de geometría restringida.¹⁵ De hecho, la equivalencia de ambos modelos ha sido

demostrada en el Capítulo 1, para el caso más simple, y, en otros casos, en la referencia 16.

Como se ha expuesto anteriormente, el Modelo de Pseudofase considera que el reactivo R , en presencia de un receptor, M , establece el equilibrio:



de forma que las concentraciones de ligando libre, R_f , y ligando asociado, R_b , están relacionadas por:

$$K = \frac{[R_b]}{[R_f][M]} \quad (4)$$

Y cada una de estas concentraciones vienen dadas por:

$$[R_f] = \frac{1}{1 + K[M]} [R] \quad (5a)$$

$$[R_b] = \frac{K[M]}{1 + K[M]} [R] \quad (5b)$$

$$[R] = [R_b] + [R_f] \quad (5c)$$

En el Modelo de Pseudofase se supone que las Ecuaciones 4 y 5 siguen siendo válidas si R reacciona. Es decir: la reacción no perturba el equilibrio que aparece en la Ecuación 3. Esto implica que *la velocidad de la reacción en la que R participa es lenta en relación con los procesos directos e inversos* de dicha ecuación. Si se dan estas condiciones, la constante de velocidad, k_{obs} , viene dada por:

$$k_{obs} = \frac{k_f + k_b K[M]}{1 + K[M]} \quad (6)$$

si uno sólo de los reactivos se une al receptor. En los Capítulos 2-4 se han desarrollado otras expresiones para la constante de velocidad en función de los caminos de reacción involucrados y del número de pseudofases presentes. Todas las ecuaciones fueron deducidas suponiendo que los procesos de la Ecuación 3 están en equilibrio, incluso

cuando tiene lugar una reacción. Esta condición implica la siguiente cuestión: *Puesto que las reacciones fotoquímicas son, generalmente, muy rápidas, ¿es el Modelo de Pseudofase aplicable a las reacciones fotoquímicas? Más aún, en el caso en el que estas ecuaciones ajusten los datos experimentales, las constantes de equilibrio que aparecen en esas ecuaciones, ¿corresponden al reactivo en estado excitado o en estado fundamental?* Antes de dar una respuesta a esta pregunta, se expondrán algunos ejemplos:

Las constantes directa e inversa para la inclusión de $R = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{4,4'bpv}]^{2+}$ en β -ciclodextrina son, respectivamente, $36 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y 122 s^{-1} .¹⁷ Estas constantes de velocidad son más pequeñas que la constante de velocidad correspondiente al decaimiento de una especie excitada típica como el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $k \sim 1.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, o que la constante de velocidad del proceso de *quenching* de esta especie excitada por el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $k_q = 6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ambos valores corresponden a los datos en agua).¹⁸ Estos hechos apuntan a que no es posible aplicar el Modelo de Pseudofase a reacciones fotoquímicas. Sin embargo, la Ecuación 6 (y algunas de sus modificaciones) se han aplicado satisfactoriamente a reacciones fotoquímicas en c.g.r.^{19,20,21} En particular, en la referencia 19, se ha aplicado la Ecuación 6 a los datos de *quenching* del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ por $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en disoluciones micelares de AOT. Esta ecuación ajusta bien los cambios de k_{obs} al variar la concentración de AOT. De hecho, la constante de unión del complejo de rutenio obtenida de este ajuste es próxima a la que se obtiene para una reacción similar en estado fundamental: la oxidación del $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ por $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en las mismas disoluciones micelares.²²

En cuanto a la pregunta formulada anteriormente acerca de la aplicabilidad del Modelo de Pseudofase a reacciones fotoquímicas, la respuesta, en general, será no. Sin embargo, pueden imaginarse algunos casos particulares en los que este modelo puede

aplicarse, al menos formalmente. Se considerarán dos casos límite para la reacción de R^* con Q en presencia de un receptor M : el límite de intercambio rápido entre R_f^* y R_b^* y el límite de intercambio lento entre estas especies. En ambas situaciones límites se considerarán dos tipos de estudios, aquellos en los que se emplean medidas dinámicas (medidas de tiempo de decaimiento de la intensidad de fluorescencia) y en los que utilizan medidas en estado estacionario (medidas de intensidad de fluorescencia).

6.3.1. Límite de intercambio rápido.

En este caso la interacción de las especies excitadas con los receptores es suficientemente rápida (en la dirección directa e inversa) para suponer que los procesos



están en equilibrio.

6.3.1.1. Medidas dinámicas.

En primer lugar se considerarán los estudios de *quenching* mediante medidas de decaimiento de la fluorescencia. Tras un pulso láser (por ejemplo) se produce la especie excitada a $t=0$:



Evidentemente, a $t=0$ la distribución de R^* en las formas R_f^* y R_b^* será la misma que el estado fundamental, siempre que el láser proporcione una frecuencia de excitación correspondiente al punto isobéstico de los espectros de absorción de R_f y R_b . Sin embargo, tras un período (corto, por hipótesis, en relación con el tiempo de decaimiento) en el que R^* se distribuye entre los dos estados, las proporciones de R_f^* y R_b^* vendrán dadas por:

$$[R_f^*] = \frac{1}{1 + K^*[M]} [R^*] \quad (9a)$$

$$[R_b^*] = \frac{K^*[M]}{1 + K^*[M]} [R^*] \quad (9b)$$

Así que:

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = -\frac{d[R_f^*]}{dt} - \frac{d[R_b^*]}{dt} = k_f[R_f^*] + k_b[R_b^*] \quad (10)$$

con

$$k_f = k_{of} + k_{qf}[Q] \quad (11a)$$

$$k_b = k_{ob} + k_{qb}[Q] \quad (11b)$$

En las Ecuaciones 11a y 11b, k_{oi} son las constantes de decaimiento espontáneo ($i=f, b$) y k_{qi} son las constantes correspondientes a las reacciones de *quenching*. Para simplificar las ecuaciones se ha supuesto que, en ausencia de *quencher*, sólo hay decaimiento radiativo (esta aproximación se elimina en el tratamiento realizado en el Capítulo 8). También se ha supuesto que el *quencher* se encuentra uniformemente distribuido y, por tanto, su concentración es la misma en ambas pseudofases. En estas condiciones:

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = \frac{k_f + k_b K^*[M]}{1 + K^*[M]} [R^*] \quad (12)$$

Es decir, se observará un decaimiento monoexponencial de la intensidad de emisión, con una constante aparente que viene dada por:

$$k_{app} = \frac{k_f + k_b K^*[M]}{1 + K^*[M]} \quad (13)$$

Si se tienen en cuenta las Ecuaciones 11a y 11b, puede escribirse:

$$k_{app} = \frac{k_{of} + k_{qf}[Q] + (k_{ob} + k_{qb}[Q])K^*[M]}{1 + K^*[M]} \quad (14)$$

Esta ecuación puede reorganizarse en:

$$k_{app} = k_{o,app} + k_{q,app}[Q] \quad (15)$$

con

$$k_{o,app} = \frac{k_{of} + k_{ob}K^*[M]}{1 + K^*[M]} \quad (16a)$$

$$k_{q,app} = \frac{k_{qf} + k_{qb}K^*[M]}{1 + K^*[M]} \quad (16b)$$

Así pues, la constante de decaimiento espontáneo ($k_{o,app}$), y también la de *quenching* ($k_{q,app}$) seguirán el Modelo de Pseudofase, pero con K^* , la constante de equilibrio correspondiente a la distribución de las especies excitadas, en lugar de K .

6.3.1.2. Medidas en estado estacionario.

En condiciones de estado estacionario:²³

$$\frac{d[R_f^*]}{dt} = (I_{abs})_f - k_f[R_f^*] = 0 \quad (17a)$$

$$\frac{d[R_b^*]}{dt} = (I_{abs})_b - k_b[R_b^*] = 0 \quad (17b)$$

En estas ecuaciones I_{abs} es la velocidad de absorción de luz. De acuerdo con esto, las intensidades de emisión vendrán dadas por:

$$I_f = \frac{(I_{abs})_f}{k_f} k_{of} \quad (18a)$$

$$I_b = \frac{(I_{abs})_b}{k_b} k_{ob} \quad (18b)$$

En ausencia de *quencher* ($k_i = k_{oi}$) puede escribirse:

$$I_{of} = (I_{abs})_{of} \quad (19a)$$

$$I_{ob} = (I_{abs})_{ob} \quad (19b)$$

Pero

$$(I_{abs})_{of} = \frac{(I_{abs})_o}{1 + K[M]} \quad (20a)$$

$$(I_{abs})_{ob} = \frac{(I_{abs})_o K[M]}{1 + K[M]} \quad (20b)$$

$$(I_{abs})_o = (I_{abs})_{of} + (I_{abs})_{ob} \quad (20c)$$

De acuerdo con las ecuaciones anteriores y la Ecuación 11, puede escribirse:

$$\frac{I_{of}}{I_f} = \frac{(I_{abs})_o}{I_{abs}} (1 + (K_{SV})_f [Q]) \quad (21a)$$

$$\frac{I_{ob}}{I_b} = \frac{(I_{abs})_o}{I_{abs}} (1 + (K_{SV})_b [Q]) \quad (21b)$$

Estrictamente, $(I_{abs})_o \neq I_{abs}$ pero si la proporción $[R^*]/[R]$ es pequeña (como suele suceder), la Ecuación 21 se simplifica a:

$$\frac{I_{of}}{I_f} = 1 + (K_{SV})_f [Q] \quad (22a)$$

$$\frac{I_{ob}}{I_b} = 1 + (K_{SV})_b [Q] \quad (22b)$$

$$\frac{I_o}{I} = \frac{I_{of} + I_{ob}}{I_f + I_b} = 1 + \frac{I_f (K_{SV})_f + I_b (K_{SV})_b}{I} [Q] \quad (22c)$$

Teniendo en cuenta que, por hipótesis, R_f^* y R_b^* se encuentran en equilibrio, se cumple:

$$\frac{I_f}{I} = \frac{1}{1 + K^*[M]} \quad (23a)$$

$$\frac{I_b}{I} = \frac{K^*[M]}{1 + K^*[M]} \quad (23b)$$

Y:

$$\frac{I_o}{I} = 1 + \frac{(K_{SV})_f + (K_{SV})_b K^*[M]}{1 + K^*[M]} [Q] \quad (24)$$

Es decir, puede definirse una constante de Stern-Volmer aparente como:

$$(K_{SV})_{app} = \frac{(K_{SV})_f + (K_{SV})_b K^*[M]}{1 + K^*[M]} \quad (25)$$

El comportamiento de esta constante se describe, de nuevo, con el Modelo de Pseudofase. Más aún, si sucede que $k_{of} = k_{ob} = k_o$ se llega a:

$$\frac{(K_{SV})_{app}}{1/k_o} = k_{q,app} = \frac{k_{qf} + k_{qb} K^*[M]}{1 + K^*[M]} \quad (26)$$

Esta expresión de $k_{q,app}$ es la misma que la Ecuación 16b. Sin embargo, para obtener $k_{q,app}$ a partir de medidas dinámicas, el requisito $k_{of} = k_{ob}$ no es necesario.

6.3.2. Límite de intercambio lento.

6.3.2.1. Medidas dinámicas.

En el límite de intercambio lento, el decaimiento de la intensidad de fluorescencia (después del pulso) será biexponencial:²⁴

$$I(t) = aI_1(t) + bI_2(t) \quad (27)$$

puesto que una vez que se ha excitado el fluoróforo a $t=0$, se producirán R_f^* y R_b^* a concentraciones correspondientes a la distribución de equilibrio del estado fundamental. Dichas poblaciones decaerán de forma independiente.

6.3.2.2. Medidas en estado estacionario.

En el caso de medidas de intensidad de fluorescencia para el caso límite de intercambio lento, las Ecuaciones 22a-c continúan siendo aplicables. Sin embargo, en este caso, la Ecuación 23 deja de ser válida. Nos obstante:

$$\begin{aligned} I_o &= (I_{of} + I_{ob}) = I + I_f (K_{SV})_f [Q] + I_b (K_{SV})_b [Q] = \\ &= I + a_f (I_{abs})_f (K_{SV})_f [Q] + a_b (I_{abs})_b (K_{SV})_b [Q] \end{aligned} \quad (28)$$

En la ecuación anterior:

$$I = I_f + I_b \quad (29a)$$

Y a_f y a_b vendrán dados por:

$$a_f = \frac{k_{of}}{k_{of} + k_{qf}[Q]} \quad (29b)$$

$$a_b = \frac{k_{ob}}{k_{ob} + k_{qb}[Q]} \quad (29c)$$

Por consiguiente,

$$\begin{aligned} \frac{I_o}{I} &= 1 + \frac{a_f(I_{abs})_f(K_{SV})_f + a_b(I_{abs})_b(K_{SV})_b}{a_f(I_{abs})_f + a_b(I_{abs})_b} [Q] = \\ &= 1 + \frac{(K_{SV})_f + K_{app}[M](K_{SV})_b}{1 + K_{app}[M]} [Q] \end{aligned} \quad (30)$$

Así pues, en este caso:

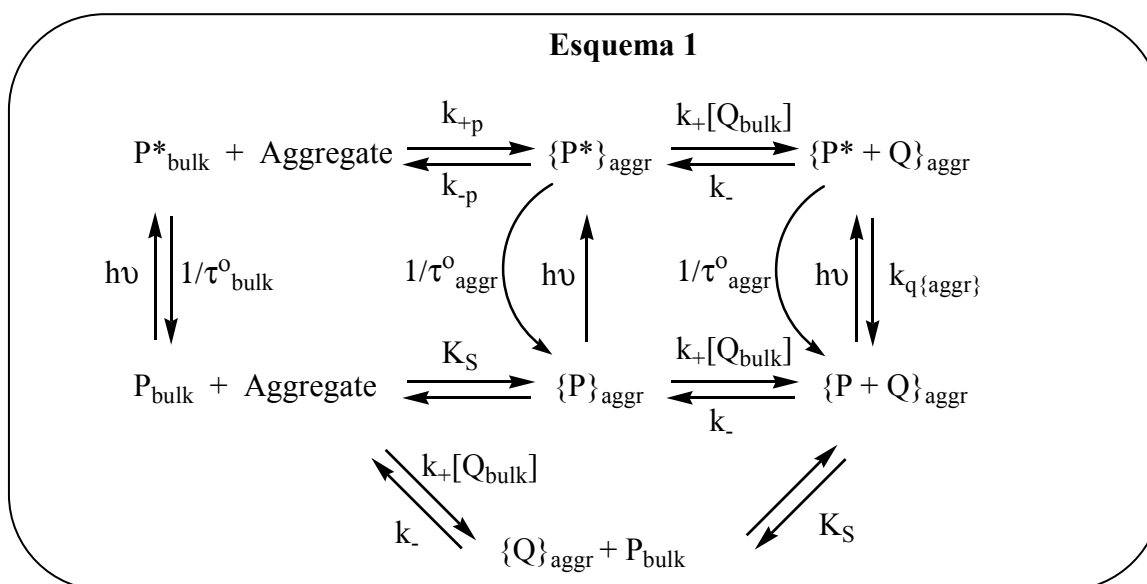
$$(K_{SV})_{app} = \frac{(K_{SV})_f + K_{app}[M](K_{SV})_b}{1 + K_{app}[M]} \quad (31)$$

De nuevo, los cambios en $(K_{SV})_{app}$ con la concentración de receptor sigue el Modelo de Pseudofase. Sin embargo, puesto que K_{app} depende de $[Q]$ (a través de a_f y a_b) se observarán representaciones de Stern-Volmer curvadas, a menos que $k_{oi} \gg k_{qi}[Q]$.* La Ecuación 31 es formalmente idéntica a la Ecuación 25. Sin embargo K_{app} en la Ecuación 31 no representa la constante de unión en el estado excitado, ni en el estado fundamental. De hecho viene dada por $K_{app} = K \frac{a_b}{a_f}$.

Los ejemplos anteriores en los que se cumple el Modelo de Pseudofase (al menos formalmente) son casos extremos simplificados. Además de los supuestos

* Son posibles otros casos en los que esa condición no se cumpla y, sin embargo, se produzcan representaciones de Stern-Volmer lineales.

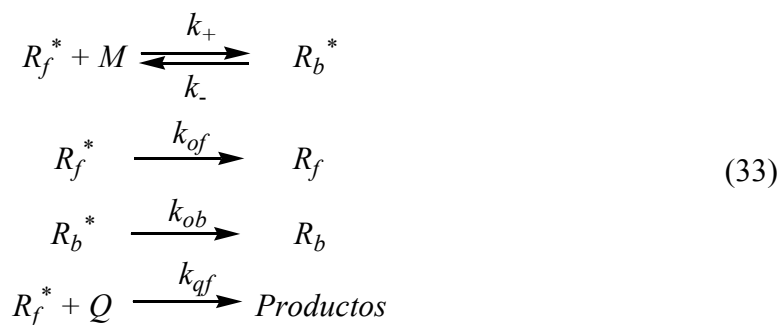
indicados, se ha considerado que el *quencher* no interacciona con el receptor, de forma que en las ecuaciones aparece una única concentración de *quencher*. Sin embargo, este supuesto no puede mantenerse si el *quencher* y el receptor son especies cargadas. Es más, frecuentemente, las cinéticas de entrada y de salida del reactivo (y del *quencher*) al y del receptor se acoplan a las cinéticas del decaimiento espontáneo y los procesos de *quenching* del reactivo. Incluso la posibilidad de que estén presentes más de una especie excitada no puede descartarse. Una idea de la complejidad de los sistemas fotoquímicos en c.g.r. se da en el “esquema mínimo de reacciones” de Quina²⁵ que se reproduce aquí en el Esquema 1.



Esta complejidad indica que para obtener información de los procesos fotoquímicos en c.g.r., se debe realizar una elección cuidadosa de la sonda (el reactivo) y del sistema reactivo/*quencher*. Por ejemplo, para el caso intermedio, es decir, cuando es necesario tener en cuenta las velocidades de entrada y salida del receptor, Yoshida *et al.*²⁶ obtuvieron la siguiente ecuación para I_o/I válida cuando sólo el fluoróforo se distribuye entre el receptor y la fase continua:

$$\frac{I_o}{I} = \frac{k_- + k_{ob} - \frac{k_- k_+ [M]}{k_{of} [Q] + k_{of} + k_+ [M]}}{k_- + k_{ob} - \frac{k_- k_+ [M]}{k_{of} + k_+ [M]}} \quad (32)$$

Las constantes de velocidad que aparecen en esa ecuación corresponden a los procesos siguientes:



Estos autores consideraron una distribución tipo Poisson para R^* en el receptor y que el proceso de *quenching* sólo es significativo en la fase continua.

En las secciones siguientes se realizará una revisión de los procesos fotoquímicos en c.g.r. proporcionadas por diferentes tipos de receptores. Pero antes de esto, se considerarán los efectos transitorios.

6.4. Efectos transitorios.

Como se ha mencionado con anterioridad, los procesos de entrada y salida de los reactivos pueden acoplarse con las cinéticas de los procesos fotoquímicos. Pero incluso en medios convencionales (en ausencia de receptores) la difusión, que en general afecta a los procesos rápidos, influirá sobre las cinéticas de los procesos fotoquímicos.

La influencia de la difusión (difusión mutua de los reactivos) en estado estacionario puede describirse con la primera ley de Fick. Con esta ley, si se consideran las condiciones de contorno de Smoluchowsky,²⁷ se obtiene la conocida ecuación para la constante de velocidad de un proceso controlado por difusión:

$$k_D = 4\pi R_{AB} D_{AB} \quad (34)$$

En esta ecuación D_{AB} es el coeficiente de difusión mutua de los reactivos, A y B , y generalmente se supone que es $D_{AB} = D_A + D_B$. R_{AB} representa la distancia desde el reactivo A a la cual $[B]=0$.

Supóngase ahora que el reactivo A se produce “instantáneamente” (por ejemplo, excitando una especie pre-existente en la disolución). En este caso, a $t=0$ la concentración del segundo reactivo $B(r)$ será constante en toda la disolución. Sin embargo, para $t>0$ la reacción ocurre más rápidamente para las moléculas de B cercanas a A , de forma que en el transcurso del tiempo aparece un gradiente en la $[B]$. La variación de este gradiente tendrá lugar hasta que se alcance un estado estacionario. Durante este período transitorio, evidentemente, no se puede emplear la primera Ley de Fick, sino que debe emplearse la segunda. En este caso, la constante de velocidad que se mide depende del tiempo y viene dada por:²⁸

$$k(t) = 4\pi R_{AB} D_{AB} \left(1 + \frac{R_{AB}}{\sqrt{\pi D_{AB} t}}\right) \quad (35)$$

La cuestión de los efectos transitorios en las reacciones fotoquímicas ha sido tratada por Nemzed y Ware²⁹ en sistemas homogéneos. De acuerdo con estos autores, el decaimiento de la intensidad de la fluorescencia observado vendrá dado por:

$$I_{obs}(t) = \int_0^t G(t') I_L(t-t') dt' \quad (36)$$

En esta ecuación $I_L(t)$ es el pulso empleado en el proceso de excitación y $G(t)$ representa la función de respuesta del sistema (la ley de decaimiento) que puede obtenerse a partir de I_{obs} con un proceso de deconvolución.³⁰ En el contexto del modelo continuo, $G(t)$ viene dado por:

$$G(t) = G(0) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_o} - 4\pi R' D_{R^*Q} N'[Q] t \left[1 + \frac{2R'}{(\pi D_{R^*Q} t)^{1/2}} \right] \right\} \quad (37)$$

Esta ecuación puede escribirse como:

$$G(t) = G(0) \exp \{ -at - 2b\sqrt{t} \} \quad (38)$$

que corresponde a la situación más simple que se encuentra para una reacción fotoquímica:



En la Ecuación 37, N' =Número de Avogadro /1000, τ_o es el tiempo de vida de R^* , $D_{R^*Q} = D_{R^*} + D_Q$, y R' viene dado por:³¹

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_{R^*Q}} - \frac{D_{R^*Q}}{\kappa R_{R^*Q}} \quad (40)$$

Por otro lado, las medidas de intensidad de emisión del mismo sistema pueden describirse mediante la Ecuación 41:

$$\frac{I_o}{I} = (1 + 4\pi R' D_{R^*Q} N'[Q] \tau_o) Y^{-1} \quad (41)$$

En esta ecuación:

$$Y = 1 - (b/a^{1/2}) \pi^{1/2} \exp(b^2/a) \operatorname{erfc}(b/a^{1/2}) \quad (42a)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-u^2} du \quad (42b)$$

$$a = \frac{1}{\tau_o} + 4\pi R' D_{R^*Q} N'[Q] \quad (42c)$$

$$b = 4(R')^2 \sqrt{\pi D_{R^*Q}} N'[Q] \quad (42b)$$

Como puede verse, a y b dependen de la concentración de *quencher*. Por lo que se obtendrían representaciones de Stern-Volmer no lineales si la constante de velocidad de difusión depende fuertemente del tiempo.³¹

En condiciones habituales, el estado estacionario se alcanza en un tiempo del orden de 10 ns.³²

6.5. Micelas como receptores.

Las disoluciones micelares son los medios en los que se han realizado más estudios de reacciones fotoquímicas en condiciones de geometría restringida. Antes de comenzar con los detalles de distintos esquemas cinéticos, se considerarán algunos ejemplos.

El primero de ellos es el *quenching* de benzil-9-antraato, benzil-1-pirenoato y benzil-2-naftoato por trietilamina y dimetilanilina en micelas de Triton X100.³³ Estos reactivos proporcionan un escenario similar al del Caso 3 del modelo de Infelta (véase el apartado 6.5.1.3),³⁴⁻³⁶ es decir, las especies excitadas están presentes sólo en la pseudofase micelar y los *quenchers* se distribuyen entre la pseudofase acuosa y la pseudofase micelar. Además, el *quencher* se distribuye en las micelas siguiendo una distribución de Poisson. Sin embargo, el modelo de Infelta se cumple para $\tau_0 > 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ y $k_q \sim 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, valores que se alejan de los que se encuentran en este ejemplo. Por ello los autores desarrollaron otras ecuaciones distintas de las del modelo de Infelta considerando:

- Que las moléculas de *quencher* en la pseudofase acuosa no contribuyen al proceso de *quenching*.

- Que, aunque las moléculas de *quencher* siguen una distribución de Poisson y su concentración en las micelas no es homogénea, es posible considerar una concentración de *quencher* efectiva $[Q]_b$ definida como la concentración media de *quencher* en la pseudofase micelar *referida al volumen de esta pseudofase*.

- La interacción entre R_b^* y Q_b es un proceso bimolecular, y la movilidad de las especies solubilizadas se describe mediante un coeficiente de difusión efectivo D_{R^*Q} .

En este caso, se observa que la ecuación de Stern-Volmer:

$$\frac{\tau_{ob}}{\tau_b} = 1 + k_{qb}\tau_{ob}[Q]_b \quad (43)$$

se cumple. Si se supone que las moléculas de *quencher* libre y asociado están en equilibrio:



K_e es:³⁷

$$K_e = \frac{[Q]_b}{[Q]_f} \quad (45)$$

$[Q]_b$ puede calcularse como sigue:

$$[Q]_b = \frac{K_e}{1 + (K_e - 1)V_M[M]}[Q] \quad (46)$$

En esta ecuación V_M es el volumen de la pseudofase micelar.

A partir de las Ecuaciones 43 y 46 puede escribirse:

$$\frac{\tau_{ob}}{\tau_b} - 1 = k_{qb}\tau_{ob} \frac{K_e}{1 + (K_e - 1)V_M[M]}[Q] \quad (47)$$

Así, la constante de Stern-Volmer y la constante de *quenching* vendrán dadas por:

$$K_{SV} = \frac{k_{qb}\tau_{ob}K_e}{1 + (K_e - 1)V_M[M]} \quad (48a)$$

$$k_q = \frac{k_{qb}K_e}{1 + (K_e - 1)V_M[M]} \quad (48b)$$

La ecuación anterior puede reescribirse como:

$$\frac{1}{k_q} = \frac{1 - (K_e - 1)(V_M/v)(cmc) + (K_e - 1)(V_M/v)}{k_{qb}K_e} \quad (49)$$

La Ecuación 49 permitió a los autores obtener k_{qb} y K_e a partir de los cambios de k_q con la concentración de tensioactivo. Es importante resaltar que los autores utilizaron tiempos de decaimiento de la fluorescencia en lugar de intensidades de emisión para calcular K_{SV} . Los valores de k_{qb} que obtienen indican que la transferencia electrónica está controlada por difusión. En estas condiciones, no son despreciables los efectos transitorios que afectan a las medidas de intensidad. Por lo tanto, la relación de intensidades difiere de la relación de tiempos de vida ($\tau_o/\tau \neq I_o/I$) por el término Y :

$$\frac{I_o}{I} = (1 + k_{qb}\tau_{ob}[Q]_b)Y^{-1} \quad (50)$$

La Ecuación 50, para bajas concentraciones de *quencher*, se simplifica a:

$$\begin{aligned} \lim_{[Q]_b \rightarrow 0} \frac{I_o}{I} &= 1 + k_{qb}\tau_{ob}[Q]_b \left\{ 1 + R'(\tau_o D_{R^*Q})^{1/2} \right\} = \\ &= 1 + (k_{qb})_{app} \tau_{ob}[Q]_b \end{aligned} \quad (51)$$

En estas circunstancias se espera que las representaciones de Stern-Volmer sean lineales, tanto con τ_o/τ como con I_o/I . Sin embargo, las constantes de Stern-Volmer determinadas a partir de ambas representaciones serán diferentes.

La situación puede complicarse si, simultáneamente a los efectos transitorios, hay *quenching* estático. En este caso, puede demostrarse que (en medios homogéneos), I_o/I viene dada por:^{29,38,39}

$$\frac{I_o}{I} = (1 + k_q\tau_o[Q])Y^{-1} + \exp(N^*V[Q])(1 + \epsilon_r K_c[Q]) \quad (52)$$

En esta ecuación $V = (4\pi/3)(R^3 - R_{R^*}^3)$, K_c es la constante de equilibrio para la formación del complejo de encuentro R/Q en el estado fundamental y ε_r es la relación de los coeficientes de extinción molar de R_b y R_f . La Ecuación 52 se ha generalizado al caso de que el medio estén presentes varias pseudofases, es decir, para condiciones de geometría restringida:⁴⁰

$$\frac{I_o}{I} = \frac{\exp(V[Q]_f)}{\sum_i \frac{f_i}{1 + K_i[Q]_f}} \quad (53)$$

En esta ecuación f_i representa la contribución a la intensidad del reactivo en la pseudofase i .

Las ecuaciones anteriores se usaron para interpretar los resultados del *quenching* del naranja de acridina (AO) por metil viológeno (MV^{+2}) y piroxicam (Px) en microemulsiones de AOT/isooctano/agua y TX-100/ isooctano/agua.³⁸

Microemulsiones de AOT. En el caso del metil viológeno se observó un aumento del *quenching* estático al aumentar el contenido de agua (es decir, al aumentar ω) de la microemulsión. Los autores consideraron que este hecho era consecuencia de la formación de un complejo R^*/Q en la pseudofase acuosa. La constante de *quenching*, obtenida a partir de medidas del decaimiento de la fluorescencia, aumenta cuando lo hace ω , aunque no se alcanza el valor obtenido en agua, debido a que la carga negativa del AOT hace que el MV^{+2} se mantenga cerca de la interfase. En cuanto a los resultados de los experimentos de *quenching* por piroxicam, k_q también aumenta al aumentar el contenido en agua y, de hecho, se alcanza el valor de k_q que se obtiene en agua. Sin embargo, se observa una curvatura hacia abajo en la representación de Stern-Volmer que se explica considerando que hay más de un sitio de unión para el *quencher*. A partir de los datos de *quenching* se obtuvieron datos de microviscosidad. Con ambos

*quencher*s se obtiene, como es de esperar, que la microviscosidad aumenta al aumentar ω .

Microemulsiones de TX-100 (tensioactivo neutro). En los dos casos, con metilviólógeno y con piroxicam, se observa una pequeña curvatura positiva en la representación de Stern-Volmer que no se debe a *quenching* estático. Los autores interpretaron los resultados incluyendo en las ecuaciones los efectos transitorios (Ecuación 52). También k_q sigue la misma tendencia con ambos *quencher*s: disminuye al aumentar el contenido en agua. Esta disminución es más acusada en el caso del piroxicam. En este caso, la tendencia de la variación de la microviscosidad cuando se cambia el contenido de agua que se obtienen con ambos *quencher*s es inusual: disminuye al aumentar el contenido de agua.

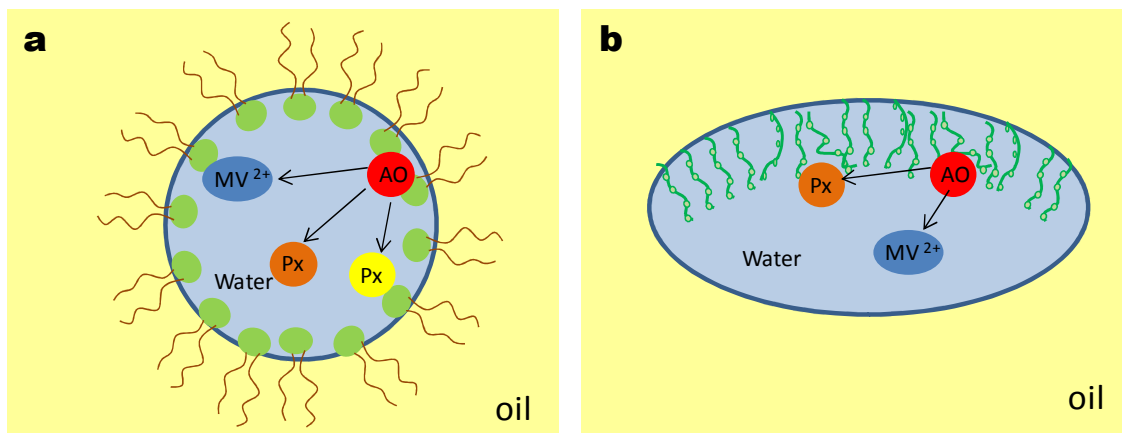


Figura 1. Representación esquemática de los procesos de *quenching* en microemulsiones de AOT/isooctano/agua (a) y TX-100/ isooctano/agua (b), basada en el esquema 2 de la referencia 38.

Costa *et al.*³⁹ emplearon las ecuaciones anteriores en el estudio del *quenching* (por transferencia electrónica fotoinducida) de la tetrafenilporfirina de zinc por la duroquinona y metilviólógeno en microemulsiones no acuosas. De acuerdo con los autores, los dos *quencher*s se localizan, respectivamente en las pseudofases no-polar y

polar, mientras que la porfirina de zinc se distribuye entre las dos pseudofases. De nuevo la Ecuación 52 ajusta bien los datos cuando el *quencher* es duroquinona. Sin embargo, el decaimiento de la fluorescencia es bi-exponencial, lo que indica que algunas moléculas de *quencher* pueden alcanzar la pseudofase polar. Por el contrario, en el caso del metil viológeno, sólo se observa *quenching* en la pseudofase polar.

Otro ejemplo de interés corresponde a los estudios de Altamirano *et al.*⁴¹ sobre el *quenching* de la fluorescencia de algunos derivados del pireno por compuestos indólicos en micelas inversas de AOT. Las sondas, según los autores, permanecen unidas a la superficie de las micelas y los *quenchers* según su naturaleza: *a*) residen principalmente en la fase orgánica, *b*) se distribuyen entre la fase orgánica y la interfase y *c*) se localizan en la interfase.

Para los *quenchers* de tipo *a* y *b*, el proceso de *quenching* sigue la ecuación de Stern-Volmer. Los valores de k_q determinados a partir de tiempos de vida y de intensidad son prácticamente iguales. En estos casos, el decaimiento de los derivados del pireno en micelas inversas, en ausencia y en presencia de *quencher*, son mono-exponenciales. Sin embargo una ecuación mono-exponencial no ajusta el decaimiento en presencia de la clase *c* de *quenchers*. En este caso se cumple la Ecuación 67 (véase más adelante, Caso 3 del Modelo de Infelta). Los autores estudiaron la influencia del cambio de ω sobre las constantes de *quenching*. Llegaron a la conclusión de que la tendencia de estas constantes al variar ω está de acuerdo con los cambios de micropolaridad y microviscosidad que conllevan esos cambios de ω .

6.5.1. El modelo de Infelta.

El modelo de Infelta contempla diferentes escenarios que se considerarán a continuación.

6.5.1.1. Caso 1.³⁶

El primer escenario (véase el Apéndice 6) corresponde al caso en el que R^* está presente sólo en la pseudofase micelar y el *quencher*, Q , se distribuye entre las dos pseudofases presentes en el sistema según:



El decaimiento de R^* sigue la ecuación:

$$-d[R_b^*(t)] = F(t)dt + G(t)dt \quad (55)$$

En ella, $F(t)$ representa la velocidad de decaimiento de R^* en ausencia de *quencher* y su expresión viene dada por:

$$F(t) = k_{ob}[R_b^*(t)] \quad (56)$$

y $G(t)$ es la contribución del *quencher* al decaimiento de R_b^* (R^* sólo está presente como R_b^*). $G(t)$ se calcula como sigue: el número de moléculas de *quencher* que entran en la pseudofase micelar a t_1 (o, entre los tiempos $t_1 + dt_1$) es:

$$k_{q+}[Q]_f[M]dt_1 \quad (57)$$

En el instante t , una fracción

$$\exp(-k_{q-}(t - t_1)) \quad (58)$$

permanecerá en la pseudofase micelar⁴². La probabilidad de que se produzca reacción con una molécula de *quencher* que llega a la pseudofase micelar a t_1 será:

$$k_{qb} \exp(-k_{qb}(t - t_1))dt \quad \text{si } t_1 > 0 \quad (59a)$$

$$k_{qb} \exp(-k_{qb}t)dt \quad \text{si } t_1 < 0 \quad (59b)$$

si se toma como $t=0$ el instante en el que se produce la excitación de R . (Nótese que en las Ecuaciones 59a y 59b k_{qb} tiene dimensiones de s^{-1} pues se ha considerado el

quenching en la pseudofase micelar como un proceso unimolecular). Las ecuaciones anteriores dan el siguiente resultado para $G(t)$:

$$G(t) = \frac{k_{qb}k_{q+}[Q]_f[R_b^*(t)]}{k_{q-} + k_{qb}} \left\{ \frac{k_{qb} \exp[-(k_{q-} + k_{qb})t]}{k_{q-}} + 1 \right\} \quad (60)$$

y

$$[R_b^*(t)] = [R_b^*(0)] \exp \left\{ \begin{aligned} &[-(k_{ob} + C[Q]_f)t] - \\ &- B[Q]_f \{1 - \exp[-(k_{q-} + k_{qb})t]\} \end{aligned} \right\} \quad (61a)$$

$$C = \frac{k_{qb}k_{q+}}{k_{qb} + k_{q-}} \quad (61b)$$

$$B = \frac{(k_{q+} / k_{q-})k_{qb}^2}{(k_{qb} + k_{q-})^2} \quad (61c)$$

Si B es pequeño, la Ecuación 61a se convierte en una ecuación mono-exponencial; en ese caso, C sería una constante de *quenching* aparente. Esta constante, cuando $k_{qb} \gg k_{q-}$, es simplemente la constante de velocidad para la incorporación del *quencher* en la pseudofase micelar, k_{q+} .

Por el contrario, si B es significativo, el decaimiento de R^* será complejo. Sin embargo, incluso en este caso, para tiempos de reacción largos, cuando $\exp[-(k_{q-} + k_{qb})t] \ll 1$, el decaimiento sería de nuevo mono-exponencial.

$$\log[R_b^*(t)] = \log[R_b^*(0)] - (k_{ob} + C[Q]_f)t - B[Q]_f \quad (62)$$

Esta ecuación permite obtener C , B y k_{ob} (si se trabaja a diferentes concentraciones de $[Q]_f$). Una vez que se han determinado estos parámetros, se pueden calcular:

$$k_{q-} = \frac{C}{\sqrt{K_Q B}} \quad \left(K_Q = \frac{k_{q+}}{k_{q-}} \right) \quad (63a)$$

$$k_{q+} = C \sqrt{K_Q B} \quad (63b)$$

$$k_{qb} = \frac{C}{K_Q - \sqrt{K_Q B}} \quad (63c)$$

6.5.1.2. Caso 2.³⁶

En este caso (véase el Apéndice 6), R^* puede intercambiarse entre la pseudofase micellar y la pseudofase continua, pero con la condición inicial $R_b^*(0) = R^*(0)$ y $R_f^*(0) = 0$ y se supone que el *quencher* sólo está presente en la pseudofase continua ($[Q_b] = 0$).

En este caso, el decaimiento de R^* vendrá dado por:

$$[R^*(t)] = \frac{[R^*(0)]}{\alpha} \left\{ \left(\gamma - \frac{\beta - \alpha}{2} \right) \exp\left[\frac{\beta - \alpha}{2} t \right] - \left(\gamma - \frac{\beta + \alpha}{2} \right) \exp\left[\frac{\beta + \alpha}{2} t \right] \right\} \quad (64a)$$

$$\alpha = \left\{ \left(k_{qf}[Q] + k_+[M] + 2k_{ob} + k_- \right)^2 - 4 \left[(k_{ob} + k_-) (k_{qf}[Q] + k_{ob} + k_+[M] - k_+[M]k_-) \right] \right\}^{1/2} \quad (64b)$$

$$\beta = (k_{qf}[Q] + k_+[M] + 2k_{ob} + k_-) \quad (64c)$$

$$\gamma = -(k_{qf}[Q] + k_{ob} + k_+[M] + k_-) \quad (64d)$$

Si $[M]$ es pequeña de forma que la entrada de R^* en la pseudofase micelar no es significativa, el decaimiento de R^* vendrá dado por:

$$[R^*(t)] = [R^*(0)] \exp[-(k_{ob} + k_-)t] \left\{ 1 + \frac{k_-}{k_{qf}[Q] - k_-} (1 - \exp[-(k_{qf}[Q] - k_-)t]) \right\} \quad (65)$$

A altas concentraciones de *quencher*, cuando $k_{qf}[Q] \gg k_-$ y el segundo término entre llaves es mucho menor que 1, se observará un decaimiento mono-exponencial con un tiempo de vida media aparente:

$$\tau_{app} = \frac{\ln 2}{k_{ob} + k_-} \quad (66)$$

6.5.1.3. Caso 3.³⁵

En este caso Infelta contempla una situación en la que tanto la sonda como el *quencher* se encuentran en la pseudofase micelar (R_b^* y Q_b) y Q_b se distribuye en las micelas siguiendo una distribución de Poisson (véase el Apéndice 6). Este caso considera, además, que el *quenching* tiene lugar sólo en aquellos agregados que contienen a ambos reactivos (R_b^* y Q_b) en el momento de la excitación. Es decir, se excluye el *quenching* entre R_b^* y Q_b si están unidos a micelas diferentes. Esto implica que se excluye la posibilidad de intercambio de Q y R^* entre micelas durante el tiempo de vida de R_b^* .

Por otro lado, se considera que la velocidad de *quenching* es, en una micela que contiene *quenchers* y especies excitadas, directamente proporcional al número de moléculas de *quencher* que contiene la micela.

Teniendo todo esto en cuenta, la variación temporal de la concentración de R_b^* vendrá dada por:

$$[R_b^*(t)] = [R_b^*(0)] \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_{ob}} + \bar{n} [\exp(-k_{qb}t) - 1] \right\} \quad (67)$$

Para tiempos cortos tales que $k_{qb}t \ll 1$ esta ecuación se simplifica a:

$$[R_b^*(t)] = [R_b^*(0)] \exp \left\{ -\left(\frac{1}{\tau_{ob}} + k_{qb} \bar{n} \right) t \right\} \quad (68)$$

que representa un decaimiento mono-exponencial “normal” de R_b^* . Esta ecuación es igual que la Ecuación 37 cuando $1 \gg 2R' / (\pi D_{R^*Q} t)^{1/2}$.

La Ecuación 67 es una situación particular de la Ecuación 61 (Caso 1). En el Caso 1 el *quencher* podía distribuirse entre las dos pseudofases, mientras que en el caso que nos ocupa (Caso 3) el *quencher* sólo está presente en la pseudofase micelar. Por tanto, para obtener la Ecuación 67 a partir de la 61 es necesario considerar que k_{q+} y k_{q-} son

pequeñas y mantener un valor medio de ocupación \bar{n} ($k_{q+}/k_{q-}[Q]_f = \bar{n}$). Esto equivale a *congelar* el movimiento del *quencher* entre las dos pseudofases sin alterar la distribución de equilibrio.

6.5.1.3. Extensiones de modelo de Infelta.

- *Extensión 1: formación de clusters en microemulsiones.*

Almgren *et al.*⁴³ extendió el Caso 3 de Infelta considerando la posibilidad de la formación de *clusters* de micelas (inversas). De acuerdo con los autores, esto implica algunas modificaciones en las ecuaciones de Infelta *et al.* El proceso de *quenching* dentro del *cluster* depende del tiempo que tardan en encontrarse dentro de una misma micela una molécula de reactivo excitado, R^* y de *quencher*, Q , tras irse desplazando de forma aleatoria de micela a micela. Por supuesto, el detalle cinético depende del tamaño del *cluster* y de su conectividad. Si se supone que el movimiento de R^* y de Q entre micelas, dentro de un *cluster*, puede describirse como un proceso de primer orden con una constante k_{R^*Q} , (que puede considerarse como el producto del número medio de saltos que se requieren para formar el complejo de encuentro y el factor de frecuencia medio de los saltos), el decaimiento de la fluorescencia vendrá dado por:

$$\ln \frac{I(t)}{I(0)} = -\frac{t}{\tau_{ob}} + \bar{n}[\exp(-k_{qb}t) - 1] + (\bar{n}_c - \bar{n})[\exp(-k_{R^*Q}t) - 1] \quad (69)$$

En esta ecuación \bar{n} representa el número medio de *quenchers* por micela, τ_o el tiempo de vida de R^* en ausencia de *quencher* y \bar{n}_c el número medio de moléculas de *quencher* por *cluster*.

En condiciones habituales, $k_{qb} \gg k_{R^*Q}$ y, para tiempos largos ($\exp(-k_{qb}t) \rightarrow 0$), la Ecuación 69 se simplifica a:

$$\ln \frac{I(t)}{I(0)} \approx -\frac{t}{\tau_o} - \bar{n} + (\bar{n}_c - \bar{n})[\exp(-k_{R^*Q}t) - 1] \quad (70)$$

Más aún, cuando la reacción de *quenching* dentro del *cluster* ha decaído ($k_{R^*Q}t \gg 1$) se tiene que:

$$\ln \frac{I(t)}{I(0)} \approx -\frac{t}{\tau_o} - \bar{n}_c \quad (71)$$

Así, a partir de las Ecuaciones 70 y 71 es posible obtener \bar{n} y \bar{n}_c .

Por otro lado, para tiempo cortos tales que $\exp[-k_{R^*Q}t] \sim (1 - k_{R^*Q}t)$:

$$\ln \frac{I(t)}{I(0)} = -\frac{t}{\tau_o} - (\bar{n}_c - \bar{n})k_{R^*Q}t + \bar{n}[\exp(-k_q t) - 1] \quad (72)$$

A partir del ajuste de las curvas de decaimiento a esta ecuación es posible obtener k_{R^*Q} y k_{qb} una vez conocidos \bar{n} y \bar{n}_c .

- *Extensión 2: Cinética del quenching en vesículas y otros agregados de gran tamaño.*

Miller y Evans^{44,45} hicieron una interesante observación al modelo de Infelta *et al.* Estos autores indicaron que “*the unique form of equation 67 is due to two factors: i) the small, almost molecular, volume of the micelle ensures that the kinetics (of micellar quenching) will be first order, although the rate constant will be proportional to the number of quenchers per micelle, and ii) fluorescent probes in micelles do not encounter an average number of quenchers, as would be the case in bulk solution, but instead each probe encounters a unique number of quenchers based upon the statistical distribution of quenchers among the micelles*”. Sin embargo, la situación puede ser diferente en agregados más grandes que las micelas, como las vesículas. Para agregados grandes, la cinética del *quenching* tiene las mismas características que en el *bulk*. Así, el decaimiento de R^* en estos agregados vendrá dado por:

$$\frac{d[R^*]_b}{dt} = -k_{ob}[R^*]_b - k_{qb}[R^*]_b[Q]_b \quad (73)$$

$$[R^*(t)]_b = [R^*(0)]_b \exp[-(k_{ob} + k_{qb}[Q]_b)t] \quad (74)$$

De acuerdo con esto, la ecuación de Stern-Volmer se mantendría. Sin embargo, Miller y Evans encontraron desviaciones de la Ecuación 73 para el decaimiento inicial de la fluorescencia, que atribuyeron a la disminución en el número de colisiones entre R^* y Q .⁴⁶⁻⁴⁸ Esta disminución se observa cuando los procesos de difusión son lentos en la escala de tiempo del estado excitado, de forma que el proceso de *quenching* pasa a ser un proceso controlado por difusión. En este caso, el decaimiento sigue la ecuación:

$$[R^*(t)]_b = [R^*(0)]_b \exp[-(k_{ob} + k_{qb}[Q]_b)t + k_{D,b}[Q]_b t^{1/2}] \quad (75)$$

Tanto k_{qb} como el término difusivo, $k_{D,b}$, dependen del coeficiente de difusión relativa $D_{R^*/Q}$ y de la distancia de encuentro (véase la sección 6.5). La Ecuación 75 para tiempos largos se reduce a la Ecuación 74, es decir, el decaimiento sería mono-exponencial.

Otra posibilidad para que un proceso de *quenching* no siga la ecuación de Stern-Volmer, como apuntaron Miller y Evans^{44,45} proviene del carácter inhomogéneo de las vesículas, especialmente si el intercambio entre diferentes sitios de las vesículas (donde las constantes de *quenching* son diferentes) es pequeño.

- *Extensión 3: Cinética del quenching en micelas sin suposición explícita de la distribución de especies.*

Barzykin y Tachiya⁴⁹ consideraron la situación del *quenching* en la pseudofase micelar sin realizar ninguna suposición explícita acerca de la distribución del *quencher*. Obtuvieron así una función de decaimiento que es la misma que resulta si en la Ecuación 61 (Caso 1) se sustituye $k_{q+}/k_{q-}[Q]_f$ por \bar{n} . De acuerdo con los autores, esto indica que, el modelo original que trata con una distribución del *quencher* entre las

micelas tipo Poisson, equivale a considerar una micela aislada en la que el número de moléculas de *quencher* fluctúa.

- *Extensión 4: R^* de tiempo de vida largo y posibilidad de intercambio de contenido entre micelas.*

El modelo de Infelta considerado anteriormente fue extendido por Almgren, *et al.*⁵⁰ considerando que R^* también puede intercambiarse entre las dos pseudofases durante el tiempo de vida de R^* y que es posible el intercambio de contenido entre las micelas. La apariencia general del decaimiento de la fluorescencia es similar a la que predice la Ecuación 61.

Supusieron tres posibles mecanismo de intercambio en el sistema: migración intermicelar del *quencher*, migración de las especies excitadas y procesos de fusión-fisión de las micelas.

En estas circunstancias, si x representa el número de moléculas de *quencher* en una micela dada, que contiene una especie excitada, y suponiendo que:

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \alpha \langle x \rangle + \beta \quad (76)$$

se llega, formalmente, a la misma ecuación que la que se obtiene en el modelo de Infelta para el decaimiento de la fluorescencia (véase la referencia 42 y la Ecuación 61 con $k_{q+}/k_{q-}[Q]_f = \bar{n}$):

$$I(t) = A_1 \exp\{-A_2 t + A_3 [\exp(-A_4 t) - 1]\} \quad (77)$$

Pero los parámetros A_2 , A_3 y A_4 tienen distintos significados en el tratamiento de Infelta y de Almgren:

	Modelo Infelta	Modelo Almgren	
A_2	$k_{ob} + k_{qb}k_{q-}\bar{n}(k_{qb} + k_{q-})^{-1}$	$k_{ob} + k_{qb}\langle x \rangle_s$	(78)
A_3	$k_{qb}^2k_{q-}\bar{n}(k_{qb} + k_{q-})^{-2}$	$\bar{n}(1 - \langle x \rangle_s / \bar{n})^2$	
A_4	$k_{qb} + k_{q-}$	$k_{qb} / (1 - \langle x \rangle_s / \bar{n})$	

$\langle x \rangle_s$ representa el valor medio de x en condiciones de estado estacionario ($d\langle x \rangle/dt = 0$). El parámetro $\langle x \rangle_s$ se determina a través de un proceso iterativo por lo que no es posible una determinación directa de la constante de transferencia intermicelar de la sonda, k_p :



En esta ecuación M_n^* representa una micela que contiene n moléculas de *quencher* y una molécula de reactivo excitado y M_j una micela que contiene j moléculas de *quencher* y ningún reactivo en estado excitado.

Nótese que los parámetros del modelo de Almgren se convierten en los del modelo de Infelta cuando: $\alpha=1, \beta=0, k_p=0$ y $\langle x \rangle_s = k_- \bar{n} (k_q + k_-)^{-1}$.

Genhlen *et al.*⁵¹ hicieron uso de un modelo estocástico para obtener $\langle x \rangle_s$ en una situación en la que hay migración de la sonda, pero no del *quencher*, durante el tiempo de vida del estado excitado de la sonda. Según estos autores, $\langle x \rangle_s$ viene dado por:

$$\langle x \rangle_s = k \left\{ 1 - \exp \left[-\bar{n} k_{qb} / (k_{qb} + k_{ob}) \right] \right\} / k_{qb} \quad (80)$$

En esta ecuación $k = k_p M^o$ y M^o es la concentración total de micelas. De esta forma:

$$\begin{aligned} A_2 &= k + k \left\{ 1 - \exp \left[-\bar{n} k_{qb} (k_{qb} + k)^{-1} \right] \right\} \\ A_3 &= \bar{n} \left\{ 1 - k \left[1 - \exp \left(-\bar{n} k_{qb} (k_{qb} + k)^{-1} \right) \right] / k_{qb} \bar{n} \right\}^2 \\ A_4 &= k_{qb} \left\{ 1 - k \left[1 - \exp \left(-\bar{n} k_{qb} (k_{qb} + k)^{-1} \right) \right] / k_{qb} \bar{n} \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (81)$$

Los autores también derivaron una ecuación general, la Ecuación 82, que da la intensidad relativa de la fluorescencia para los casos:

- a) sonda no transferible-*quencher* transferible
- b) sonda transferible-*quencher* no transferible
- c) sonda no transferible-*quencher* no transferible

$$\frac{I}{I_0} = k_o \exp(-A_3) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{A_3^m}{m!(A_2 + mA_4)} \quad (82)$$

Como puede verse en la Figura 2 esta ecuación predice representaciones de Stern-Volmer curvadas.

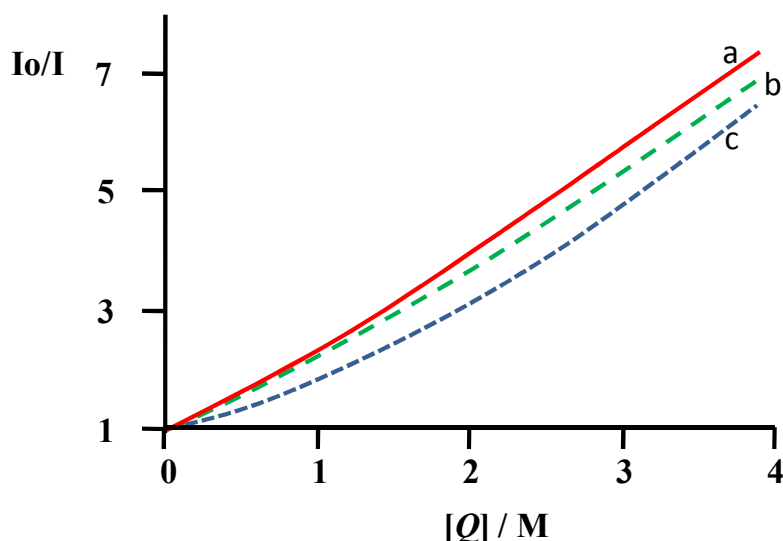


Figura 2. Dependencia de la intensidad de fluorescencia relativa con la concentración de *quencher*: a) sonda no transferible-*quencher* transferible, b) sonda transferible-*quencher* no transferible, c) sonda no transferible-*quencher* no transferible. $k_{qb} = k = 1 \cdot 10^7$ s⁻¹ y $1/k_{ob} = 200$ ns. Tomada de la referencia 51.

6.5.2. El modelo de Almgren.

El modelo de Almgren *et al.*^{52,56} considera en detalle el acoplamiento de la entrada y la salida de las especies involucradas en el proceso de *quenching* con el proceso de *quenching* en sí mismo.

6.5.2.1. Caso 1.

En principio, la consideración detallada de los factores que determinan las velocidades de entrada y salida de las sondas es un ejercicio complejo. Sin embargo, es de esperar que, si la constante de entrada no está controlada por difusión y la sonda es más soluble en la pseudofase micelar que en la acuosa, la sonda permanezca en la micela durante al menos varios microsegundos, que es del orden del tiempo de vida de las sondas fosforescentes. Por lo tanto, Almgren *et al.*⁵² emplearon arenas fosforescentes en el estudio de las constantes de salida de las micelas.

Los autores consideraron el siguiente esquema de reacción en ausencia de *quencher*:



Y



cuando se añade un *quencher*, soluble solamente en la fase continua. En estas ecuaciones R^* es una sonda fosforescente. Puede verse que es un escenario muy similar al Caso 2 del Modelo de Infelta (véase el Apéndice 6).

Obviamente, la presencia del *quencher* reducirá el tiempo de vida del estado excitado de R^* . Pero, dado que el *quenching* sólo tiene lugar en la pseudofase continua, para altas concentraciones de *quencher* el proceso de salida de la sonda será la el paso determinante de la velocidad.

En el caso general puede escribirse:

$$-\frac{d[R_b^*]}{dt} = k_-[R_b^*] - k_+[R_f^*][M] + k_{ob}[R_b^*] \quad (85a)$$

$$-\frac{d[R_f^*]}{dt} = k_{qf}[R_f^*][Q_f] + k_{of}[R_f^*] - k_-[R_b^*] + k_+[R_f^*][M] \quad (85b)$$

Si se supone que R_f^* se encuentra en estado estacionario (el razonamiento que conduce a esta suposición se aclarará en el segundo párrafo de la página 188) se tiene:

$$-\frac{d[R_f^*]}{dt} = 0 \quad (86a)$$

$$[R_f^*] = \frac{k_-[R_b^*]}{k_{qf}[Q_f] + k_{of} + k_+[M]} \quad (86b)$$

Y así:

$$-\frac{d[R_b^*]}{dt} = k_-[R_b^*] - \frac{k_+[M]k_-[R_b^*]}{k_{qf}[Q_f] + k_{of} + k_+[M]} + k_{ob}[R_b^*] \quad (87)$$

De esta ecuación se extrae que R_b^* decae con una cinética de primer orden, y con una constante de velocidad que viene dada por:

$$k_{app} = \frac{1}{\tau_{app}} = k_- + k_{ob} - \frac{k_-k_+[M]}{k_{qf}[Q_f] + k_{of} + k_+[M]} \quad (88)$$

A partir de esta ecuación, si la concentración de *quencher* es suficientemente grande se tienen que:

$$k_{app} = k_- + k_{ob} \quad (89)$$

Esta ecuación conduce a una expresión para τ_{app} que coincide la Ecuación 66 que obtuvo Infelta para el Caso 2. Si además la especie excitada tiene un tiempo de vida suficientemente largo, (k_{ob} pequeña) la constante de decaimiento de R_b^* coincide con la constante de salida, k_- .

Por otro lado, para grandes concentraciones de micela, cuando $k_+[M] \gg k_{qf}[Q_f] + k_{of}$, se tiene que:

$$k_{app} = \frac{(k_-k_{qf}+k_{ob}k_{qf})[Q_f]}{k_+[M]} + \frac{k_-k_{of}+k_{ob}k_{of}+k_{ob}k_+[M]}{k_+[M]} \quad (90)$$

Y para R^* de tiempo de vida largo:

$$k_{app} = \frac{k_-k_{qf}[Q_f]}{k_+[M]} + \frac{k_-k_{of}+k_{ob}k_+[M]}{k_+[M]} \quad (91)$$

Nótese que en esta ecuación aparece la relación $(k_-/k_+) = 1/K^*$. Es decir, que en las condiciones en las que es aplicable la Ecuación 91, puede obtenerse K^* a partir de los datos de k_{app} a diferentes $[Q_f]$ o $[M]$.

Es importante darse cuenta de que las ecuaciones de Almgren *et al.*⁵² se dedujeron considerando que el estado excitado de R^* es mucho más soluble en la pseudofase micelar que en la acuosa, de forma que $[R_b^*] \gg [R_f^*]$. Esta condición es necesaria para considerar la aproximación de estado estacionario para $[R_f^*]$ (Ecuación 86a).

La constante de equilibrio para la distribución de R^* entre las pseudofases puede obtenerse a partir de experimentos en ausencia de *quencher* ya que, la población de R_f^* y R_b^* puede obtenerse experimentalmente. Así, si los tiempos de vida de estas especies son diferentes y puede demostrarse que:⁵²

$$\frac{I_\infty - I_o}{I_m - I_o} = 1 + (K^*[M])^{-1} \quad (92)$$

En la Ecuación 92, I_∞ es la intensidad de emisión cuando R^* está totalmente unido a las micelas, I_o es la emisión cuando $[M]=0$ e I_m es el mismo parámetro a un determinado valor de $[M]$.

El tratamiento de Almgren *et al.* fue comprobado por Turro y Aikawa en el caso del *quenching* del 1-cloro-naftaleno por NO_2^- en SDS y por $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en disoluciones micelares de HDTBr.⁵³

La constante de equilibrio K para el reactivo en su estado fundamental puede determinarse usando el procedimiento de Quina y Toscano⁵⁴ mediante *quenching* de

fluorescencia (de tiempo característico en torno a 1-100 ns), procedimiento en el que la salida de la sonda (de tiempo característico μs -ms) no interfiere. Por tanto, se observará tan sólo el *quenching* en la pseudofase continua. En este caso:

$$\frac{\Phi^o}{\Phi^o - \Phi} = \left(\frac{a\Phi_b^o}{b\Phi_f^o} + 1 \right) \left(1 + \frac{1}{k_{qf}\tau_f^o[Q_f]} \right) \quad (93)$$

Φ representa el redimiento cuántico de fluorescencia y a y b las fracciones de reactivo en la pseudofase micelar y acuosa, respectivamente. Alternativamente,²⁵

$$\frac{I_o}{I_o - I} = \left(\frac{aI_b^o}{bI_f^o} + 1 \right) \left(1 + \frac{1}{K_{sv}[Q_f]} \right) \quad (94)$$

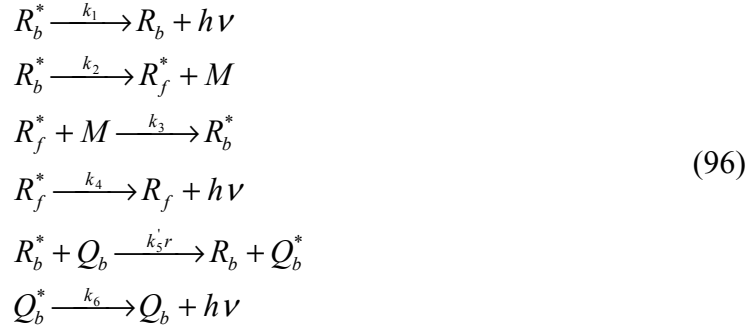
La constante de equilibrio de distribución de R viene dada por:

$$K = \frac{a}{b[M]} \quad (95)$$

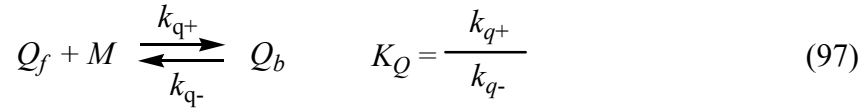
Estrictamente hablando, $[M]$ representa la concentración de micelas sin R_b^* , es decir, que para aplicar las ecuaciones anteriores uno debe de estar seguro de que no hay micelas doblemente (o más) ocupadas. Sin embargo, si la distribución de R entre las micelas sigue una distribución de Poisson, puede tomarse $[M]$ como la concentración total de micelas. En cualquier caso, si el número de ocupación es pequeño, no hay diferencias. Sin embargo, si \bar{n} no es pequeño, K/\bar{n} depende de \bar{n} , es decir, que K depende de este número.⁵⁵ De hecho, para que K sea independiente de \bar{n} es necesario que haya una distribución de Poisson, lo que implica la ausencia de efectos cooperativos en la unión.

6.5.2.2. Caso 2.

Almgren *et al.*⁵⁶ para explicar las características de la transferencia de energía desde estados tripletes de hidrocarburos aromáticos a iones de tierras raras (Tb^{3+} y Eu^{3+}), desarrollaron las ecuaciones cinéticas para el siguiente esquema de reacción (véase también el Apéndice 6):



En este caso, Q puede estar presente en las dos pseudofases (micellar y acuosa) (Ecuación 97) pero el proceso de *quenching* (por transferencia de energía) tiene lugar sólo en la pseudofase micellar.



$k_5 r$ es una constante de pseudo-primer-orden para la transferencia de energía en la micela. Esta velocidad es proporcional al número promedio de iones de tierras raras en las micelas, r .

$$r = \frac{[Q_b]}{[M]} = K_Q [Q_f] = \frac{K_Q}{K_Q[M] + 1} [Q] \tag{98}$$

Si se define k_5 como:

$$k_5 = k_5' \frac{K_Q}{K_Q[M] + 1} \tag{99}$$

y si se supone que $\frac{d[R_f^*]}{dt} = 0$, se obtiene, para el decaimiento de R_b^* y de Q^* las siguientes ecuaciones:

$$[R_b^*(t)] = [R_b^*(0)] \exp(-t/\tau_p) \tag{100}$$

$$[Q^*] = \frac{k_5 [Q_f] [R_b^*]}{k_6 - \tau_p} \{ e^{-t/\tau_p} - e^{-k_6 t} \} \tag{101}$$

τ_p es el tiempo de vida de R_b^* en presencia de Q :

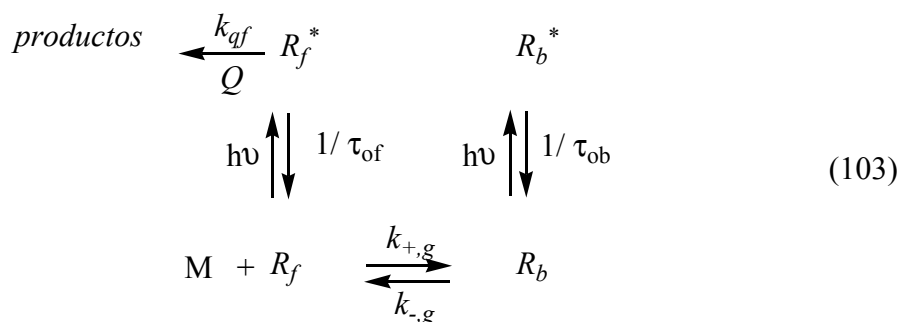
$$\tau_p^{-1} = k_5[Q] + k_1 + k_2 - \frac{k_2 k_3}{k_4 + k_3[M]} = \tau_{po}^{-1} + k_5[Q] \quad (102)$$

τ_{po} es el tiempo de vida de R_b^* en ausencia de Q .

6.5.3. El modelo de Quina.

6.5.3.1. Caso 1.

En el trabajo mencionado previamente de Quina y Toscano,⁵⁴ se consideró el siguiente esquema para el *quenching* del 4-(1-pireno)butirato por Γ en disoluciones micelares de SDS:



En este caso, no hay intercambio entre las poblaciones de R^* entre las pseudofases micellar y acuosa (véase el Apéndice 6), es decir, se ha considerado el límite de intercambio lento de la sección 6.3.2.

En el esquema puede verse claramente que el decaimiento de R_b^* es independiente de la concentración de *quencher*. Por otro lado, se cumple la ecuación de Stern-Volmer en la pseudofase acuosa.

$$\frac{\Phi_f^o}{\Phi_f} = 1 + k_{gf} \tau_f^o [Q] \quad (104)$$

Si la excitación corresponde a la longitud de onda del punto isosbético de los espectros de absorción de R_b y R_f , el rendimiento cuántico total en ausencia de *quencher* viene dado por:

$$\Phi^o = a\Phi_b^o + b\Phi_f^o \quad (105)$$

Si el *quencher* está presente (sólo en la pseudofase acuosa):

$$\Phi = a\Phi_b^o + b\Phi_f^o \quad (106)$$

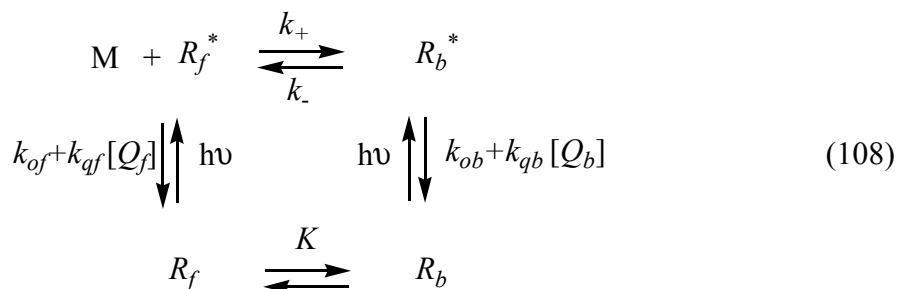
A partir de las Ecuaciones 104-106, se obtiene la Ecuación 93. De acuerdo con esta última ecuación, la representación de $\Phi^0/(\Phi^0 - \Phi)$ vs. $[Q]^{-1}$ debe ser una línea recta. A partir de la pendiente y de la ordenada en el origen de esta representación puede obtenerse $K_{SV,f}$, que es prácticamente la misma que en ausencia de micelas, como era de esperar según el esquema 103. Por otro lado, a partir de Φ_b^o y Φ_f^o y conocida la c.m.c. y el número de agregación de las micelas, \bar{N} , se tiene que:

$$K = \frac{a}{b} \left\{ \frac{[SDS] - cmc}{\bar{N}} - a[R] \right\} \quad (107)$$

En el caso estudiado por Quina y Toscano se obtiene que $k_{+,g} = 2.5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{-,g} \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$. Para el rango de concentraciones micelares empleadas en este trabajo, $k_{+,g}[M] \sim 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Esto proporciona tiempos de vida del orden de 10^{-7} s , por lo que parece que las condiciones del esquema 103 se cumplen.

6.5.3.2. Caso 2

Quina *et al.*⁵⁷ también consideraron la posibilidad de intercambio de R^* y Q (véase el Apéndice 6):



con $[Q_f] = [Q_b] = [Q]$

De acuerdo con este esquema de reacción, la constante de velocidad observada, k_{app} , vendrá dada por:⁵⁷

$$k_{app} = \frac{1}{\tau_{app}} = k_- + k_{ob} + k_{qb} [Q] - \frac{k_- k_+ [M]}{k_{qf} [Q] + k_{of} + k_+ [M]} \quad (109)$$

Así pues, la representación de k_{app} vs. $[Q]$ se curvará hacia abajo. La Ecuación 109 coincide con la Ecuación 88 (Caso 1 de Almgren), si a ésta se le añade el término correspondiente al *quenching* en la pseudofase micelar, ($k_{qb} [Q]$), que no se contempla en el Caso 1 de Almgren.

Todas las constantes de velocidad que aparecen en la Ecuación 109 pueden obtenerse a partir de los datos de k_{app} correspondientes a diferentes concentraciones de micela y de *quencher*. (Nótese que k_{of} y k_{qf} pueden obtenerse de forma independiente con experimentos en ausencia de *quencher* y de micela, respectivamente).

Es interesante ver que si $k_{qb} = 0$, k_{app} alcanzará un valor límite (k_-), para grandes concentraciones de Q . Si $k_{qb} < k_{qf}$ (pero $k_{qb} \neq 0$) a grandes concentraciones de Q , k_{app} vs. $[Q]$ será una línea recta cuya pendiente corresponderá a k_{qb} .

La curvatura hacia abajo, mencionada anteriormente, se debe a que el *quencher* no accede a la sonda incorporada a la micela. Dicha curvatura contiene información del proceso de asociación (k_+): cuanto más lenta es la asociación, mayor es la desviación de la linealidad observada en disolución acuosa.

La Ecuación 109 se ha comprobado en sistemas micelares⁵² y también en presencia de ciclodextrinas⁵⁸ y agregados de sales biliares.^{55,59}

6.5.4. Otros casos.

Los modelos presentados en las secciones anteriores para reacciones en sistemas micelares se han comprobado en muchas ocasiones con datos experimentales. Puede concluirse, pues, que estos modelos funcionan bien si sus hipótesis básicas pueden aplicarse en el sistema de estudio. Sin embargo, el comportamiento de los sistemas micelares con más de dos componentes puede ser más complejo, ya que hay que tener en cuenta la posibilidad de que se produzcan cambios de fases al variar la composición del sistema. Un ejemplo de estos cambios ocurre claramente en el caso del *quenching* del antraceno por N,N-dietilanilina en el sistema SDS/alcohol bencílico/agua.⁶⁰

En el extremo opuesto de simplicidad, puede mencionarse el *quenching* del estado excitado del [Ru(phen)₂bps] por 4,4'-diheptil viológeno en presencia de SDS, estudiado por Hackett y Turro.⁶¹ Este sistema se seleccionó para obtener “*the electron transfer quenching rate constant at the micelles surface without the use of complex equations discussed above*”. El complejo de rutenio es neutro y es de esperar que se localice, principalmente, en la pseudofase acuosa, mientras que la cola hidrofóbica del aceptor es de suponer que permanezca en el interior hidrofóbico de las micelas y su grupo redox activo en la superficie de las mismas. De esta forma, los autores fueron capaces de obtener k_{qb} ($k_{qb} = 8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Este valor es considerablemente menor que k_{qf} , $3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hay varias explicaciones posibles a esta diferencia: *a*) un cambio en el potencial de reducción del viológeno al unirse al SDS; *b*) el menor coeficiente de difusión del aducto *quencher*-micela que el del *quencher*, o *c*) un cambio de orientación del

intermedio de reacción debido a la repulsión electrostática entre los grupos bps-SO₃⁻ y las cargas en la superficie micelar.

6.5.5. Aplicación del tratamiento de Marcus.

Dressick *et al.*⁶² estudiaron reacciones de transferencia electrónica con complejos de Ru(II) fotoexcitados en sistemas micelares y aplicaron el tratamiento de Marcus.⁶³ Un hallazgo interesante de estos autores es que la energía libre de activación intrínseca, $\lambda/4$ (λ es la energía libre de reorganización) es considerablemente mayor en sistemas micelares que en agua. La causa de este aumento, según los autores, es el aumento de la componente de esa energía debida al disolvente (λ_{out}). Este aumento en la energía de reorganización en sistemas micelares ha sido confirmado por otros autores.⁶⁴ Esa confirmación se obtuvo a partir de medidas espectroscópicas de la banda de transferencia metal-metal en el complejo binuclear [(NH₃)₅Ru^{III}NCRu^{II}(CN)₅]⁻. Esta banda corresponde a una transferencia electrónica (óptica) desde el centro de Ru^{II} al centro de Ru^{III}. La energía de esta banda (E_{op}) se relaciona con la energía libre de activación correspondiente a la transferencia térmica ($\Delta G^{o'}$) mediante la ecuación:⁶⁵

$$E_{op} = \lambda + \Delta G^{o'} \quad (110)$$

Y estos parámetros se relacionan con la energía libre de activación por:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{E_{op}^2}{4\lambda} = \frac{(\lambda + \Delta G^{o'})^2}{4\lambda} \quad (111)$$

De acuerdo con los resultados de Dressick *et al.*, la energía libre de reorganización para esta transferencia electrónica aumenta en presencia de tensioactivos aniónicos y catiónicos. Como es de esperar, el aumento de λ depende de la carga de la micela (el complejo binuclear tiene carga negativa). Se observa que λ es mayor en presencia del tensioactivo catiónico (CTACl) que del tensioactivo aniónico (SDS). En el caso de las micelas de SDS, las variaciones en λ son del orden de 2 kJ/mol en el rango de

concentraciones estudiado (10^{-2} - 0.2 M). En el caso de las micelas de CTACl, en un rango similar de concentraciones, se observó un cambio en λ de 10 kJ/mol.

Por otro lado, Weidemaier *et al.*⁶⁶ desarrollaron un modelo para las reacciones de transferencia electrónica en sistemas micelares que tiene en cuenta la posibilidad de que varios dadores y aceptores se unan a la misma micela, así como la posibilidad de difusión de estas especies sobre la superficie. En este trabajo se modelaron las micelas como esferas de radio R . En la superficie de una micela están presentes un dador y un aceptor y sus posiciones relativas se establecen a través del ángulo azimutal, θ , y la distancia entre ambos, r . El modelo proporciona una expresión de k_{et} tipo Marcus:

$$k_{et}(R, \theta) = \frac{2\pi}{h} H_{ab}(R, \theta) FC \quad (112)$$

En esta ecuación H_{ab} es el elemento matricial del acoplamiento electrónico y FC es el factor de Frank-Condon. Weidemaier *et al.*^{66b} aplicaron este modelo a la transferencia electrónica fotoinducida entre la N,N-dimetilanilina y la octadecilrodamina en presencia de DTAB, TTAB y CTAB. Se observa que, a pesar de la similitud de las superficies micelares, las cinéticas son bastantes diferentes. El modelo empleado es capaz de explicar las diferencias: éstas tienen su origen en que las energías de reorganización son diferentes porque dependen de la longitud del tensioactivo, pues λ es función de R . Además, el hecho de que las propiedades dieléctricas locales sean diferentes también contribuye a las diferencias en λ .

El modelo de Weidemaier fue empleado por Pal *et al.*⁶⁷ para interpretar los resultados de la transferencia electrónica entre la N,N-dimetilanilina (DMA) y la oxazina 1 en micelas de SDS y de TX-100. Este es un ejemplo interesante del cambio en las características de la relajación nuclear debido a las micelas: la velocidad de esta reacción en DMA pura (k_{et}^{DMA}) es mayor que la relajación del disolvente, de forma que puede considerarse que durante la transferencia electrónica no hay movimiento a lo

largo de la coordenada del disolvente. Es decir, el sistema alcanza el estado de transición a través del movimiento en la coordenada interna (vibracional). En presencia de micelas, la velocidad de la reacción es menor que en DMA puro, y es menor aún en agua, de forma que $k_{et}^{DMA} > k_{et}^m > k_{et}^w$. El hecho de que $k_{et}^{DMA} > k_{et}^m$ se debe a que las moléculas de tensioactivo provocan un aumento de la distancia dado-aceptor mientras que en DMA puro dador y aceptor están siempre en contacto. La distancia es aún mayor en agua pura y por ello $k_{et}^m > k_{et}^w$. Debido a que la molécula de oxazina presenta un cambio muy pequeño del momento dipolar cuando se excita electrónicamente y que es una sonda poco solvatada, Pal *et al.* descartaron que la ralentización de la reacción se debiera a que la dinámica de solvatación se haga más lenta, como se ha observado en otros medios organizados.^{8,68}

Barzykin y Tachiya⁶⁹ presentaron una teoría para reacciones influenciadas por la difusión en las superficies micelares. Estos autores demostraron que prácticamente cualquier reacción, en cualquier geometría, puede describirse con una formulación matricial.

En línea con el trabajo de Barzykin y Tachiya, Ranganathan *et al.*⁷⁰ comprobaron la descripción de las constantes de velocidad de colisión bimoleculares proporcionada por la ecuación de Stokes-Einstein-Smoluchowski (SES) en micelas de SDS. Ranganathan *et al.* estudiaron el *quenching* de la fluorescencia de pireno por varios *quenchers*. La ecuación de SES describe los resultados extraordinariamente bien. Para aplicar esta ecuación, los autores determinaron la microviscosidad de la capa polar de las micelas a partir de medidas de resonancia de espín de uno de los *quenchers*.

6.6. Polímeros como receptores.

Los polímeros pueden actuar como receptores con algunas semejanzas con las micelas. Así, la reactividad en presencia de ADN, un polímero natural cargado negativamente, puede interpretarse (en el estado fundamental) con el Modelo de Pseudofase, es decir, los cambios en las constante de velocidad con la concentración de ADN pueden describirse mediante la Ecuación 6 (y sus derivadas).^{71a} Sin embargo, el ADN (y otros polímeros) se comporta de forma más compleja que las micelas. Frecuentemente, se observa que en esas ecuaciones K depende de la relación $[ADN]/[R]$,^{71b} que es una evidencia de la existencia de cooperatividad en la unión de los ligandos a los polímeros. Es más, los materiales poliméricos son frecuentemente heterogéneos y presentan diferentes sitios de unión. Así, en el caso del ADN se sabe que, según su naturaleza, algunos ligandos se unen con él como consecuencia de interacciones electrostáticas con los grupos fosfato. Otros, en cambio, se unen al surco mayor o al menor, y entonces intervienen otras interacciones además de las electrostáticas. Finalmente, otros ligandos se intercalan entre las bases del ADN.⁷²

En relación con las reacciones fotoquímicas en presencia de polímeros, el número de estudios llevados a cabo es sensiblemente menor que el de los realizados en sistemas micelares. Sin embargo, hay abundantes estudios fotoquímicos y fotofísicos de ligandos potencialmente útiles para la fabricación de sensores de ADN.⁷³ En estos estudios, el ligando se encuentra, con frecuencia, unido covalentemente al polímero, como en el trabajo de Morrison *et al.*,⁷⁴ en el que los autores estudiaron la fotoquímica de arenos unidos covalentemente a polielectrolitos (por lo que en el sistema R estará presente sólo como R_b^*) y el *quencher* se distribuye entre el polímero y la pseudofase continua. En función de la accesibilidad del *quencher* pueden distinguirse diferentes sitios de unión de los arenos. Estas diferencias de accesibilidad se deben a los cambios

conformacionales del polímero. (Aunque pueden imaginarse otras causas, como que el receptor sea aun agregado supramolecular y los monómeros puedan producir distintos tipos de agregados⁶¹ o, puede que, de forma intrínseca, haya diferentes sitios de unión, como ocurre en el ADN).

Morrison *et al.* consideraron el *quenching* del 9-etanol antraceno covalentemente unido a ácido polimetacrílico y del vinildifenilantraceno unido al sulfonato de poliestiereno. El *quencher* empleado fue Tl⁺. Se observó que, para bajas concentraciones, las medidas de intensidad de fluorescencia cumplen la ecuación de Stern-Volmer; sin embargo, a altas concentraciones de *quencher* se observan desviaciones que siguen la siguiente ecuación:

$$\frac{\langle \tau_o \rangle}{\langle \tau \rangle} = \frac{I_o}{I} = 1 + K_{SV}[Q] + A_I[Q]^2 \quad (113)$$

En esta ecuación $\langle \tau_o \rangle$ y $\langle \tau \rangle$ son los tiempos de vida promedios de de las especies excitadas cuando el *quencher* está ausente y presente, respectivamente. Estos tiempos vienen dado por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \langle \tau \rangle &= \int I(t) dt = \sum_i a_i \tau_i \\ o \\ \langle \tau_o \rangle &= \int I_o(t) dt = \sum_i a_i \tau_i \\ \left(\sum_i a_i = 1 \right) \end{aligned} \quad (114)$$

Por su parte, $I(t)$ se calcula de acuerdo con la Ecuación 36. Puede verse que las desviaciones de la ecuación simple de Stern-Volmer pueden tener causas distintas a la del *quenching* estático (véase también la sección 6.5). En este caso, se observa una curvatura negativa que se debe a que una fracción del fluoróforo es inaccesible al *quencher*.

En cuanto a la variación de la intensidad de fluorescencia con el tiempo, se observa un decaimiento mono-exponencial a bajas concentraciones de *quencher*, que pasa a ser multi-exponencial a altas concentraciones.

Las sales influyen en el comportamiento del proceso de *quenching*. De hecho, en presencia de un electrolito inerte, a altas concentraciones de *quencher*, $\tau_o/\tau \neq I_o/I$.⁷⁵ Según Morrison *et al.* hay dos causas posibles para este comportamiento: *i*) cambios conformacionales en el receptor (polímero) causados por la sal (y el *quencher*) que darían lugar a sitios con diferentes accesibilidades o *ii*) una distribución de *quencher* heterogénea cerca del polímero. Los autores explicaron sus resultados con el modelo de dos estados. Así pues, consideraron que R^* puede localizarse en dos sitios (estados) diferentes, *A* y *B*. Se supuso que el estado *A* era accesible al *quencher* mientras que el *B* no lo era (o era menos *quencheado* que el *A*). En ausencia de *quencher*, la intensidad de emisión vendrá dada por:

$$I_o = I_{ob,A} + I_{ob,B} \quad (115)$$

En presencia de *quencher*, la intensidad de emisión desde el estado *A* disminuye pero la emisión desde *B* no cambia. En estas circunstancias:

$$\frac{I_o}{I_o - I} = \frac{1}{f_A} + \frac{1}{k_q \tau_{ob,A} f_A [Q]} \quad (116a)$$

$$f_A = \frac{I_{ob,A}}{I_{ob,A} + I_{ob,B}} \quad (116b)$$

Esta ecuación permite calcular f_A , la fracción de sitios *A* ocupados y, con este dato se puede obtener la constante de equilibrio del cambio conformacional para un medio de reacción (una concentración salina) dado.

Nótese que la Ecuación 116 se asemeja a las Ecuaciones 93 y 94; esto era de esperar pues en la obtención de estas ecuaciones también se supuso un modelo de dos estados. Así, en el caso que se considera aquí, R_b^* no es accesible al *quencher* (estado

B), sólo lo es R_f^* (estado A). Se han descrito también otras situaciones en las que ambos estados son accesibles al *quencher*.⁷⁶

La segunda posibilidad considerada por Morrison *et al.*⁷⁷ como una causa de la desviación de la ecuación de Stern-Volmer simple es una saturación de la concentración de *quencher* en las proximidades del cromóforo. Es decir, la curvatura de la representación de Stern-Volmer refleja como la concentración de *quencher* en las proximidades del cromóforo depende de la concentración de *quencher* en la pseudofase continua.

Morrison *et al.* en la referencia 77 desarrollaron un tratamiento en el que se incorpora la teoría de condensación de Manning,⁷⁸ así como algunas ideas del trabajo de Moroshima *et al.*⁷⁹ Este tratamiento revela que la curvatura en la representación de Stern-Volmer es consecuencia de la competición entre los contraiones del polielectrolito y el *quencher* (TI^+) por estar cerca de R^* (covalentemente unido al polielectrolito). Un resultado interesante es que dicha curvatura depende del tiempo de vida de R^* (véase la referencia 75) y de la dimensión radial del polielectrolito.

Chu y Thomas⁸⁰ también estudiaron el *quenching* de un cromóforo unido covalentemente a un polielectrolito. El cromóforo que emplearon fue pireno y el polímero fue poli(ácido metacrílico). La unión covalente se realizó *a*) en los extremos del polímero o *b*) de forma aleatoria, con no más de un pireno por cadena polimérica en ambos casos. Además, también estudiaron *c*) la unión no covalente, introduciendo el cromóforo con una simple solubilización en la disolución que contiene el polímero en su forma compacta.⁸¹ El decaimiento de la fluorescencia del pireno unido covalentemente al polímero en su forma compacta es biexponencial:

$$I_b(t) = I_b(0) \{ \alpha e^{-k_1 t} + (1 - \alpha) e^{-k_2 t} \} \quad (117)$$

lo que significa que el pireno se localiza en dos sitios. A partir de estos decaimientos puede obtenerse α (y $1-\alpha$) y, por tanto, la proporción de los dos sitios de unión. Como *quencher*s Chu y Thomas emplearon el TI^+ y el Γ . La carga del polímero (y su conformación) se puede cambiar a través de variaciones en el pH. Cuando el polímero se encuentra en su forma compacta (hasta $\text{pH}\sim 4$), se observan comportamientos similares en los datos de decaimiento en los tres casos. Sin embargo, una vez que el polímero se ha abierto, hay diferencias entre TI^+ y Γ : en el primer caso, la carga negativa del polímero hace aumentar la concentración local de este *quencher*, lo que conduce a un aumento drástico del *quenching* de la fluorescencia. Por el contrario, los iones Γ son repelidos por el polímero (cargado negativamente), lo que hace disminuir la concentración local de *quencher*. La adición de nitrometano al sistema provoca un aumento de las velocidades de decaimiento de la fluorescencia del pireno en los dos sitios de unión: k_{1b} y k_{2b} aumentan de forma lineal con la concentración de nitrometano.⁸²

Los resultados de los experimentos en estado estacionario corroboran los análisis cinéticos a través de la ecuación:

$$\frac{I_o}{I} = \frac{\left(\frac{\alpha}{k_{1b}^o} + \frac{1-\alpha}{k_{2b}^o} \right)}{\left(\frac{\alpha}{k_{1b}} + \frac{1-\alpha}{k_{2b}} \right)} \quad (118)$$

en la que k_{ib}^o es la constante de velocidad correspondiente al decaimiento en ausencia de *quencher* en el sitio i .

Turro *et al.*^{83,84} también estudiaron el sistema pireno/poli(ácido metacrílico) pero con grandes densidades de pireno en el polímero. En este caso, son posibles interacciones pireno/pireno. Los autores estudiaron el *quenching* con nitrometano, TI^+ , Cu^{+2} , Γ y 4-dimetilaminopiridina. Además, también estudiaron el *quenching* del pireno

unido a monómeros de ácido metacrílico. En el caso de los monómeros, las representaciones de I_0/I vs. $[Q]$ son lineales a todas las concentraciones de *quencher*, pero las constantes de Stern-Volmer sólo coinciden con las que se obtienen de τ_0/τ vs. $[Q]$ cuando $Q =$ nitrometano, TI^+ , Γ pero no cuando $Q = \text{Cu}^{+2}$, 4-dimetilaminopiridina. El comportamiento anómalo de estos dos *quenchers* fue atribuido al *quenching* estático, a pesar de la linealidad en las representaciones de Stern-Volmer. De hecho, un caso de *quenching* estático implicaría que:

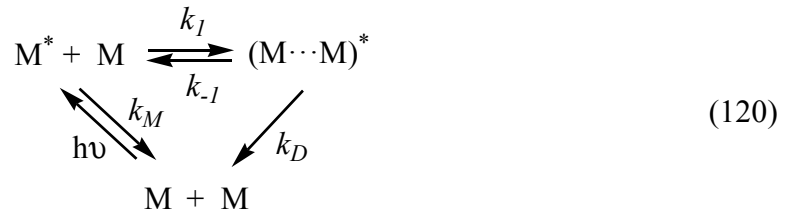
$$\frac{I_0}{I} = 1 + (K_{Q/R} + K_{SV})[Q] + K_{Q/R}K_{SV}[Q]^2 \quad (119)$$

En esta ecuación $K_{Q/R}$ es la constante de unión fluoróforo/*quencher* (en el estado fundamental) y K_{SV} la verdadera constante de Stern-Volmer (que se obtendría de τ_0/τ vs. $[Q]$). Considérese ahora el caso de un *quencher* muy eficaz que está presente en bajas concentraciones. En este caso, el término que contiene $[Q]^2$ será pequeño y se observará una representación de Stern-Volmer lineal. La constante aparente de Stern-Volmer sería $(K_{SV})_{\text{app}} = K_{Q/R} + K_{SV}$. Para este caso (y los casos previos) puede verse claramente que una representación de Stern-Volmer lineal no excluye la posibilidad de que haya *quenching* estático y una representación curva no implica, necesariamente, la existencia de este efecto. En cualquier caso, a partir de la diferencia $(K_{SV})_{\text{app}} - K_{SV}$ puede obtenerse $K_{Q/R}$.

Cuando el pireno se encuentra unido al polímero (en lugar de al monómero) el *quenching* es menos eficiente. Los autores explicaron esta menor eficacia como una consecuencia de la ralentización de la difusión de los *quenchers* hacia R^* (esto implica un control total o parcial por difusión). En este caso, también aparecen diferencias entre los dos tipos de *quenchers*. De nuevo, la representación de Stern-Volmer es lineal para $Q =$ nitrometano, TI^+ , Γ y curvadas para $Q = \text{Cu}^{+2}$, 4-dimetilaminopiridina. También se

observó emisión de la fluorescencia del excímero debido a la interacción entre los pirenos de una misma cadena polimérica.⁸³

Los polímeros pueden inducir un aumento en la formación de excímeros y exciplejos debido a que producen un aumento de la concentración local de cromóforo. Esta cuestión fue considerada por Turro *et al.*⁸⁵ quienes estudiaron la influencia del poli(sulfonato de estireno) en la formación del excímero del cloruro de (α -naftilmetil)amonio. El análisis cinético de la formación de excímeros, en agua y en disoluciones que contienen al polímero, se realizó de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



Según los autores, los decaimientos de la fluorescencia del monómero, I_M , y del excímero, I_D , vienen dados por:

$$\begin{aligned}
 I_M(t) &= C_M \{ \exp(-\lambda_1 t) + A \exp(-\lambda_2 t) \} \\
 I_D(t) &= C_D \{ \exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t) \}
 \end{aligned} \quad (121)$$

C_M , C_D son las concentraciones de monómero y excímero, respectivamente, A , λ_1 y λ_2 dependen de las constantes de velocidad que se muestran en el esquema. De hecho, λ_1 y λ_2 pueden obtenerse experimentalmente y, puesto que:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = k_M + k_D + k_{-1} + k_1[M] \quad (122)$$

k_I puede conseguirse a partir de la representación lineal de $\lambda_1 + \lambda_2$ vs $[M]$. Los resultados de este trabajo revelan que la presencia de polímero hace que k_I aumente en un factor de 10^3 , y que el efecto sobre k_{-I} es, prácticamente, insignificante.

Debe indicarse que, evidentemente, los trabajos anteriores corresponden a una situación en la que R^* está presente sólo en su estado enlazado, mientras que Q puede encontrarse como Q_f o Q_b . La distribución de Q_f y Q_b no es, necesariamente, una distribución de equilibrio (considérese la discusión previa para disoluciones micelares). Sin embargo, si $[Q_f]$ y $[Q_b]$ son suficientemente grandes en relación con $[R_b^*]$, los cambios en $[Q_b]$ serán pequeños y la distribución será próxima a la de equilibrio.

Un estudio interesante en el que el sistema se encuentra en el límite de difusión rápida (el límite de intercambio rápido en la sección 6.3.1) fue el estudiado por Wensel *et al.*⁸⁶ que consideraron los efectos del ADN sobre las velocidades de transferencia energética entre iones. De acuerdo con los autores, en el límite de difusión rápida, todos los estados excitados de R^* , R_b^* y R_f^* , son equivalentes, por lo que después de un pulso de luz se observará un decaimiento mono-exponencial de la luminiscencia:⁸⁷

$$-\frac{d[R^*]}{dt} = \frac{[R^*]}{\tau} = [R^*] \left(\frac{1}{\tau_o} + k_q[Q] \right) \quad (123)$$

Puede demostrarse que, en el límite de difusión rápida y suponiendo que no hay movimientos correlacionados del *quencher* y de las especies excitadas,⁸⁸ la relación entre las constantes de decaimiento en presencia de ADN viene dada por:

$$\frac{k}{k_o} = \frac{a[ADN]}{(C_+)^2} + \left[1 - \frac{a[ADN]}{C_+} \right]^2 \quad (124)$$

k es la constante de decaimiento para una concentración de *quencher* dada y k_o la constante en ausencia de *quencher*. C_+ es la concentración total de iones positivos (R^* , Q y contraiones).

Arkin *et al.*⁸⁹ estudiaron el *quenching* del $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ fotoexcitado, que es capaz de intercalarse entre las bases del ADN, por dos especies que también pueden intercalarse, el $[\text{Ru}(\text{phi})_2\text{bpy}]^{3+}$ y el $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{phe}]^{3+}$. Con fines comparativos, también se estudiaron en presencia de micelas de SDS. (En las micelas de SDS no existen los modos de interacción que aparecen en sistemas altamente organizados, como las interacciones π de apilamiento en el ADN, que pueden influir en las reacciones entre reactivos a largas distancias. Es decir, es de esperar que en las micelas la reacción se produzca sólo a través de colisiones moleculares). La disminución de la intensidad de emisión sigue la ecuación de Stern-Volmer en sistemas micelares, pero esta representación se curva en presencia de ADN, debido a un proceso de *quenching* estático. Los resultados en las disoluciones micelares se interpretaron en base a las ideas de Berezin y colaboradores.⁹⁰ Según el modelo propuesto por estos autores (que puede aplicarse cuando, como aquí, la reacción sigue una cinética de Stern-Volmer) la constante observada, k_{obs} , viene dada por:

$$k_{obs} = \frac{(k_m / V)K_a K_b}{K_a + K_b + K_a K_b C} \quad (125)$$

En esta ecuación k_m la constante de velocidad de *quenching* en la micela, V es el volumen molar parcial del SDS en la micela y C es la concentración de tensioactivo micelizado. K_a y K_b son las constantes de equilibrio de disociación de los reactivos A y B (sonda y *quencher*), respectivamente. Las diferencias observadas en las disoluciones de ADN y SDS (*quenching* estático en el ADN y dinámico en las micelas) indican que la estructura del ADN juega un papel central en la mediación de las reacciones de transferencia electrónica: las interacciones de apilamiento en el ADN permiten un fuerte acoplamiento electrónico entre el dador y el aceptor que no se da en las micelas.

En relación con la transferencia electrónica fotoinducida entre los reactivos intercalados en el ADN, Fukuzumi *et al.*⁹¹ estudiaron el *quenching* de una serie de

agentes intercalantes por bromuro de etidio. Estos autores investigaron la dependencia de la energía libre del proceso en función del potencial redox de los agentes intercalantes. Observaron que la constante de *quenching* se comporta de acuerdo con la teoría de Marcus para reacciones de transferencia electrónica intramoleculares no adiabáticas. De hecho, algunas de estas reacciones están en la denominada región invertida, es decir, que k_q disminuye al hacerse la reacción más favorable termodinámicamente.

Las complicaciones adicionales que el uso de polímeros como receptores introducen (como la cooperatividad o los cambios conformacionales), se reflejan en que el número de publicaciones sobre este tema es bastante menor que aquellos en los que se emplean micelas. Además, la mayoría de las investigaciones se centran en desarrollar teorías de polielectrolitos o encontrar sondas de polímeros biológicos importantes, como del ADN.

6.7. Ciclodextrinas como receptores.

En los siguientes párrafos se considerará la fotoquímica de algunos reactivos en presencia de ciclodextrinas.

En primer lugar, es importante tener en cuenta que no hay diferencias esenciales entre este tipo de receptor y, por ejemplo, las micelas. De hecho, la mayoría de los tratamientos descritos anteriormente para micelas y polímeros pueden ser, y han sido, aplicados a la fotoquímica en disoluciones de ciclodextrinas. Así, Turro *et al.*^{92a} usaron el mismo modelo que Almgren *et al.*⁵² en sistemas micelares para estudiar la dinámica de intercambio del 1-bromonaftaleno en disoluciones de β -ciclodextrina (que también contenían ACN) y fueron capaces de determinar las constantes de entrada y salida del 1-bromonaftaleno en la cavidad de la β -ciclodextrina. Sin embargo, se ha considerado

oportuno incluir una sección separada para las ciclodextrinas porque son ejemplos representativos de receptores saturables,⁹³ es decir, de receptores que pueden albergar un número pequeño (uno, o dos en algunos casos) y bien definido de ligandos. Esto da lugar a algunas diferencias con las micelas, ya que aunque éstas, para concentraciones altas de ligando, podrían saturarse, debido a las bajas concentraciones de reactivos que generalmente se emplean en los experimentos fotoquímicos, se comportan, prácticamente, como receptores no-saturables. Es más, la reacción entre dos reactivos incluidos en ciclodextrinas diferentes no puede excluirse, sin embargo sí puede excluirse la reacción entre reactivos que están unidos a micelas diferentes (véase el Capítulo 2). Así pues, sí que hay algunas diferencias entre ciclodextrinas y micelas (o polímeros).

Además, como se señaló en la Introducción del Capítulo 3, el uso de ciclodextrinas con cavidades de diferentes tamaños permite modular los cambios en las reactividades. El ejemplo que se dio en el Capítulo 3 fue el de los estudios de Yorozu *et al.*⁹⁴ acerca de la influencia de la encapsulación en la constante de disociación del β -naftol y en el *quenching* bimolecular del β -naftol por yoduro. En ese caso, se trabajó en el límite de intercambio lento, de forma que el estado excitado del β -naftol decae en la misma pseudofase en la que se produce. En estas condiciones, los parámetros a_b y a_f , definidos en la Ecuación 29, son iguales ($a_b = a_f = 1$) *en ausencia de quencher*, de forma que la distribución de naftol libre y asociado es la misma que en el estado fundamental (aunque esta distribución en el estado excitado puede que sea una distribución de no-equilibrio). Esta idea se refuerza con el hecho de que la distribución del β -naftol determinada por medidas de absorbancia (en el estado fundamental) es la misma que la que se obtiene por medidas de emisión (en el estado excitado).

Los autores realizaron medidas sólo en dos condiciones: en ausencia de ciclodextrina y a una concentración de ciclodextrina lo suficientemente alta como para encapsular todo el β -naftol presente en la disolución. Es decir, estudiaron el sistema para: i) $[R_f] = [R]$, $[R_b] = 0$ y ii) $[R_b] = [R]$, $[R_f] = 0$. Los autores comprobaron que la constante de disociación del β -naftol depende del tipo de ciclodextrina. Así, para la γ -ciclodextrina, esta constante es prácticamente igual a la que se obtiene en agua ($6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ y $5.8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, respectivamente). En presencia de β - y α -ciclodextrina esta constante disminuye considerablemente a $1.7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ y $0.8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Este es un claro ejemplo de que lo que se mencionó previamente acerca de que ciclodextrinas diferentes pueden influenciar de distinta forma los procesos fotoquímicos. En este caso, de acuerdo con los autores, estas diferencias provienen de las diferentes geometrías de inclusión: en la α -ciclodextrina el grupo OH del naftol se encuentra en la cavidad del receptor, mientras que en la β y en la γ -ciclodextrina el grupo OH está parcialmente expuesto al agua, y más en la γ -ciclodextrina (véase la Figura 7 de la referencia 94).

Por el contrario, el grupo naftaleno está más expuesto en la α -ciclodextrina y, por tanto, el *quenching* por el Γ es más efectivo.

Por otro lado, Andrade-Dias *et al.*⁹⁶ estudiaron las diferencias en las interacciones entre las ciclodextrinas nativas y sustituidas (metiladas) con el tensioactivo decanoato sódico. Según los autores, estas diferencias pueden deberse a que la sustitución provoque distorsiones en las conformaciones de las ciclodextrinas que den lugar a una reducción del acceso a las cavidades y del espacio disponible para la inclusión.

La posibilidad de encontrar diferentes complejos ligando/ciclodextrina puede dificultar la interpretación de los datos fotoquímicos en presencia de ciclodextrinas. Así el naftaleno y la β -ciclodextrina pueden formar dos tipos de complejos de inclusión, 1:1 y 2:2. El *quenching* del estado excitado del naftaleno en este sistema (por Γ y IO_3^-)

fue estudiado por Hamai.⁹⁷ Tras un cuidadoso análisis de los espectros de absorción y emisión del sistema naftaleno/ β -ciclodextrina (en ausencia de *quencher*s), el autor fue capaz de calcular las propiedades del naftaleno libre, y formando los complejos 1:1 y 2:2 para cualquier concentración de receptor y de ligando. Así, a partir del decaimiento de la intensidad de emisión (a varias longitudes de emisión, en presencia de los *quencher*s), Hamai obtuvo las constantes de velocidad de *quenching* para las tres clases de naftaleno presentes en disolución.

Nelson y Warner⁹⁸ también estudiaron el *quenching* del naftaleno por I^- en disoluciones de β -ciclodextrina y al 1% (v/v) de alcohol bencílico. Los datos son consistentes con un modelo que supone la existencia de sólo dos especies de naftaleno en disolución: libre y formando un complejo 1:1 con la β -ciclodextrina, cuyas proporciones vienen dadas por:⁹⁹

$$[N_f] = (1 - A)[N] \quad (126a)$$

$$[N_b] = A[N] \quad (126b)$$

$$A = \frac{K[CD]}{1 + K[CD]} \quad (126c)$$

De acuerdo con esto, las intensidades de emisión serán:

$$I_{N_f} = \alpha_2 [N_f] \quad (127a)$$

$$I_{N_b} = \alpha_1 [N_b] \quad (127b)$$

α_1 y α_2 son constantes de proporcionalidad que tienen en cuenta las absorptividades y los rendimientos cuánticos de las dos especies de naftaleno, así como factores instrumentales. En presencia de *quencher*, si se supone que solo el naftaleno libre puede ser *quencheado*, puede escribirse:

$$\frac{I_o}{I} = \frac{(I_o)_{N_b} + (I_o)_{N_f}}{(I)_{N_b} + (I)_{N_f}} \quad (128a)$$

$$\frac{(I_o)_{N_f}}{(I)_{N_f}} = 1 + (K_{SV})_f [Q] \quad (128b)$$

Si se combinan las Ecuaciones 126 y 128 se tiene:

$$\frac{I_o}{I} = \frac{\alpha_1 A + \alpha_2 (1 - A)}{\alpha_1 A + \left[\frac{\alpha_2 (1 - A)}{(K_{SV})_f [Q] + 1} \right]} \quad (129)$$

Y si se introduce $r_{\max} = (\alpha_2 / \alpha_1) / (K[CD])$ (r_{\max} representa la relación límite de intensidades que puede conseguirse en el sistema a una concentración dada de ciclodextrina), la Ecuación 129 se convierte en:

$$\frac{I_o}{I} = \frac{((K_{SV})_f [Q] + 1)(1 + r_{\max})}{(K_{SV})_f [Q] + 1 + r_{\max}} \quad (130)$$

Esta ecuación implica que para $[Q]$ tales que $(K_{SV})_f [Q] + 1 \gg r_{\max}$:

$$\frac{I_o}{I} = 1 + r_{\max} \quad (131)$$

En en límite opuesto ($r_{\max} \gg (K_{SV})_f [Q] + 1$):

$$\frac{I_o}{I} = 1 + (K_{SV})_f \left[\frac{r_{\max}}{1 + r_{\max}} \right] [Q] \quad (132)$$

Es decir, el sistema se comporta como si la constante de Stern-Volmer (aparente) fuera:

$$K_{SV}^{app} = (K_{SV})_f \left[\frac{r_{\max}}{1 + r_{\max}} \right] \quad (133)$$

Estas ecuaciones se cumplen en presencia de alcohol, pero no en su ausencia, lo cual se debe a que la ciclodextrina protege al naftaleno del *quencher* sólo si el alcohol está presente.

Un caso interesante de *quenching* corresponde a la situación en la que tanto el *quencher* como el fluoróforo pueden incluirse en la cavidad de la misma ciclodextrina. Kano *et al.*¹⁰⁰ estudiaron la aceleración de esta clase de reacciones bimoleculares. Emplearon para ello el pireno como fluoróforo, la dietilamina como *quencher* y la β -ciclodextrina como receptor. Más tarde, otros autores confirmaron sus resultados.¹⁰¹⁻¹⁰³ Los autores demostraron, a partir de la elevada componente de *quenching* estático que se observó, que se forma un complejo ternario fluoróforo/ciclodextrina/*quencher*. Esta componente estática no está presente cuando en el medio no está hay ciclodextrina.¹⁰⁴ De hecho, la constante de Stern-Volmer determinada a partir de medidas de tiempos de vida en presencia de ciclodextrinas es la misma que la que se obtiene a partir de medidas de intensidad en ausencia del receptor, pero mucho menor que la que se obtienen por medidas de intensidad en presencia de ciclodextrinas.

Du *et al.*¹⁰⁵ estudiaron un caso similar: el *quenching* de la fluorescencia del Triton X-100 encapsulado en diferentes β -ciclodextrinas modificadas, siendo el *quencher* el 1-bromonaftaleno. En este caso, el proceso de *quenching* es una transferencia de energía (Föster) desde el estado excitado del TX-100 al 1-bromonaftaleno que da lugar a la fosforescencia de este último.

Esto tipos de complejos ternarios son interesantes por sus aplicaciones analíticas. Por ejemplo, se ha demostrado que el 1-bromonaftaleno puede emplearse como sonda para detectar mentol en presencia de β -ciclodextrina.¹⁰⁶ El mentol es una sustancia difícil de detectar por los métodos espectroscópicos convencionales ya que no contiene ningún grupo cromóforo. Sin embargo, en su presencia se produce un aumento de la

fosforescencia del 1-bromonaftaleno cuando en el medio también hay β -ciclodextrina. Es más, dicho aumento de la fosforescencia depende del enantiómero del mentol que esté presente en la disolución, por lo que es posible una discriminación quiral. En este, y otros ejemplos relacionados,¹⁰⁷ se ha considerado que el mentol (y otras especies) ejerce un efecto protector sobre el *quenching* del 1-bromonaftaleno por el oxígeno triplete. Se ha justificado este efecto protector por el aumento de la constante de unión de la sonda a la ciclodextrina.

Al contrario que los polímeros, las ciclodextrinas poseen una estructura bien definida en un amplio rango de concentraciones y medios. Sus cavidades son capaces de acomodar una gran variedad de ligandos luminiscentes con una estequiometría bien definida. Por estos y otros motivos, las ciclodextrinas son unos receptores adecuados para comprobar modelos cinéticos en c.g.r. Además, dado que es posible tener ciclodextrinas sustituidas (estas sustituciones pueden convertir a las ciclodextrinas en receptores cargados, por ejemplo) existe la posibilidad de un amplio campo de investigación basado en el empleo de estos receptores.

6.8. Conclusiones.

En este capítulo se ha hecho hincapié en la complejidad de la cinética de las reacciones fotoquímicas en condiciones de geometría restringida. El Modelo de Pseudofase, que se ha empleado clásicamente para interpretar los datos cinéticos de las reacciones en estado fundamental en estas condiciones, no puede aplicarse, en general, a reacciones tan rápidas como las fotoquímicas. Sin embargo, en los límites en los que los reactivos libre y asociado se intercambian rápida y lentamente en relación con el tiempo de vida del fluoróforo, el Modelo de Pseudofase se cumple, al menos formalmente.

Además de esta relación entre los tiempos de vida y los de intercambio, la naturaleza del *quencher* y del receptor juegan un papel importante a la hora de sugerir un esquema cinético. En este capítulo se han introducido los modelos más importantes que contemplan diferentes escenarios. Estos modelos se desarrollaron para explicar las reactividades en sistemas micelares. Sin embargo, se pueden extender a otros sistemas como disoluciones de polímeros y de ciclodextrinas.

A pesar de la complejidad de los procesos fotoquímicos en c.g.r., se ha visto que, si se elige el sistema de forma cuidadosa, es posible obtener la información que se desea.

6.9. Referencias.

1. Gust, D.; Moore, T.A.; Moore, T.L. *Acc. Chem. Res.* **34**, 40 (2001).
2. Clark, C.D.; Hoffman, M.Z. *Coord. Chem. Rev.* **159**, 359 (1997).
3. Pattabiran, M.; Kaanumalle, L.S.; Ramamurthy, V. *Langmuir* **22**, 2185 (2006).
4. Olson, E.J.C.; Hu, D.; Horman, A.M.; Jonkman, A.M., Arkin, M.R.; Stemp, E.D. A.; Barton, J. K.; Barbara, P.F. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11458 (1997).
5. Véase por ejemplo: a) Okamoto, A.; Katani, K.; Saito, I. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4820 (2004). b) Kawamoto, T.; Hashidzume, A.; Moroshima, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **291**, 537 (2005) y sus referencias.
6. Kalyanasundaram, K.; Thomas, J.K. *J. Phys. Chem.* **81**, 2176 (1977).
7. Nakamura, M.; Fukunaga, Y.; Sasa, K.; Ohtoshi, Y.; Kanaori, K.; Hayashy, H.; Nakano, H.; Yamana, K. *Nucleic Acids Res.* **33**, 5887 (2005).
8. Bhattacharyya, K. *Acc. Chem. Res.* **36**, 95 (2003) y sus referencias.
9. Kalyanasundaram, K. *Chem. Soc. Rev.* **7**, 453 (1978).
10. Fukumuzi, S.; Ohkubo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10270 (2002).
11. Ananthapadmanabhan, K.P.; Goddard, E D.; Turro, N.J.; Kuo, P.L. *Langmuir* **1**, 352 (1985).
12. Menger, F.M.; Portnoy, C.E. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4698 (1917).
13. López-Cornejo, P.; Prado-Gotor, R.; Gómez-Herrera, C.; Jiménez, R.; Sánchez, F. *Langmuir.* **19**, 5991 (2003).
14. Brönsted, J.N. *Physik Chem.* **102**, 169 (1922).
15. Marchena, M.; Sanchez, F. *Prog. React. Kinet. Mech.* **31**, 221 (2006).
16. Gómez-Herrera, C.; Jiménez, R.; Pérez-Tejeda, P.; López-Cornejo, P.; Prado-Gotor, R.; Sánchez, F. *Prog. React. Kinet. Mech.* **29**, 289 (2004).
17. Martin, C.; Sánchez, F.; Jiménez, R.; Prado, R.; Perez-Tejeda, P.; López-Cornejo, P. *J. Phys. Chem. B.* **110**, 12959 (2006).
18. Lopes-Costa, T.; Lopez-Cornejo, P.; Villa, I.; Perez-Tejeda, P.; Prado-Gotor, R.; Sánchez, F. *J. Phys. Chem. B.* **110**, 4196 (2006).
19. López-Cornejo, P.; Sánchez, F. *J. Phys. Chem. B.* **105**, 10523 (2001).
20. Lopez-Cornejo, P.; Mozo, J.D.; Roldán, E.; Domínguez, M.; Sanchez, F. *Chem. Phys. Lett.* **352**, 33 (2001).

21. Pelizzeti, E.; Pramauro, E. *Inorg. Chem.* **18**, 882 (1979).
22. Sánchez, M.; Moyá, M.L.; Jiménez, R.; Gómez-Herrera, C.; Carmona, M.C.; López-Cornejo, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 2181 (1997).
23. Nótese que se ha supuesto que el proceso descrito en la Ecuación 7 está en equilibrio. Es decir, no es necesario considerar las constantes de entrada y salida.
24. Maiti, N.C.; Krishna, M. M. G.; Britto, P.J.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. B* **101**, 11051 (1997).
25. Quina, F.H.; Lise, E.A. *Acc. Chem. Res.* **37**, 703 (2004).
26. Yoshida, N.; Takechi, M.; Asano, T.; Moroi, Y.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *Chem. Phys. Lett.* **332**, 265 (2000).
27. Rice, S.A. en *Comprehensive Chemical Kinetics*. Editores: Bamford, C.H.; Tipper, C.F.H.; Compton, R.G. Vol. 25, Elsevier (1985) capítulo 2.
28. Pilling, M.J.; Seakins, P. . *Reactions Kinetics*. Oxford Science (1997), p. 149.
29. Nemzek, T.L.; Ware, W.R. *J. Chem. Phys.* **62**, 477 (1975).
30. Ware, W.R.; Dolmery, L.J.; Nemzek, T.L. *J. Phys. Chem.* **77**, 2038 (1973).
31. Para una definición precisa del parámetro κ véase la Ecuación A-2 de la referencia. 30.
32. Rice, S.A. en *Comprehensive Chemical Kinetics*. Editores: Bamford, C.H.; Tipper, C.F.H.; Compton, R.G. Vol. 25, Elsevier (1985) p 16.
33. Costa, S. M. B.; Maçanita, A.L. *J. Phys. Chem.* **84**, 2408 (1980).
34. Infelta, P.P. *Chem. Phys. Lett.* **61**, 88 (1979).
35. Maestri, M. Infelta, P. P.; Grätzel, M. *J. Chem. Phys.* **69**, 1522 (1978).
36. Infelta, P.P.; Grätzel, M.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.* **78**, 190 (1974).
37. Nótese que K_e está definida en función de las concentraciones refereridas al volumen de la pseudofase correspondiente.
38. Andrade, S.; Costa S. M. B. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2**, 605 (2003).
39. Costa, S. M. B.; López-Cornejo, P.; Togachi, D. M.; Laia, C.A.T. *J. Photochem. Photobiol. A* **142**, 151 (2001).
40. Eftink, M. R.; Ghiron, C.A. *Anal. Biochem.* **114**, 199 (1981).
41. Altamirano, M.S.; Borsarelli, C. D.; Costa, J.J.; Previtali, C.M. *J. Colloid Inter. Sci.* **205**, 390 (1998).

42. Al escribir la Ecuación 58 se ha supuesto que las moléculas que entran en la micela en el tiempo t_I están ausentes en el tiempo t debido a la migración a la pseudofase continua.
43. Johannsson, R.; Almgren, M.; Alsins, J. *J. Phys. Chem.* **95**, 3819 (1991).
44. Miller, D.D.; Evans, D.F. *J. Phys. Chem.* **93**, 323 (1989).
45. Miller, D.D.; Magid, L.J.; Evans, D.F. *J. Phys. Chem.* **94**, 5921 (1990).
46. Collins, F.C.; Kimball, G.E.; *J. Colloid Interface Sci.* **4**, 425 (1949).
47. Weller, A.Z. *Physik. Chem. (Munich)*. **13**, 335 (1957).
48. Choi, H.T.; Lipsky, S.J. *J. Phys. Chem.* **85**, 4089 (1981).
49. Barzykin, A.V.; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **102**, 1296 (1998).
50. Almgren, M.; Löfroth, J.-E.; van Stam, J. *J. Phys. Chem.* **90**, 4431 (1986).
51. Gehlen, M.H.; Vander Auweraer, M.; Reekmans, S.; Neumann, M.G.; De Schryver, F.C. *J. Phys. Chem.* **95**, 5684 (1991).
52. Almgren, M.; Grieser, F.; Thomas, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 279 (1979).
53. Turro, N.J.; Aikawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4866 (1980).
54. Quina, F.M.; Toscano, V.G. *J. Phys. Chem.* **81**, 1750 (1977).
55. Dougherty, S.J.; Berg, J.C. *J. Colloid Interface Sci.* **48**, 110 (1974).
56. Almgren, M.; Grieser, F.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2021 (1979).
57. Yihwa, C.; Quina, F.M.; Bohne, C. *Langmuir* **20**, 9983 (2004).
58. Turro, N.J.; Okubo, T.; Chung, C. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1789 (1982).
59. Rinco, O.; Nolet, M.C.; Ovans, R.; Bohne, R. *Photochem, Photobiol. Sci.* **2**, 1140 (2003).
60. Guo, X.; Xu, H.; Guo, R. *J. Colloid Interface. Sci.* **240**, 559 (2001).
61. Hackett, J.W.; Turro, C. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5728 (1998).
62. Dressick, W.J.; Hauenstein, B.L.; Demas, J.N.; DeGraff, B.A. *Inorg. Chem.* **23**, 1107 (1984).
63. a) Marcus, R.A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964). b) Marcus, R.A.; Sutin N. *Biochim. Biophys. Acta.* **811**, 265 (1985).
64. Sanchez, F.; Lopez-Lopez, M.; Perez-Tejeda, P. *Langmuir* **14**, 3762 (1998).
65. Hush, N.S. *Prog. Inorg. Chem.* **8**, 391 (1967).

66. a) Weidemaier, K.; Fayer, M.D. *J. Phys. Chem.* **100**, 3767 (1996) .b) Weidemaier, K.; Tavernier, H. L.; Fayer, M.D. *J. Phys. Chem. B.* **101**, 9352 (1997). c) Weidemaier, K.; Fayer, M.D. *J. Chem. Phys.* **102**, 3820 (1995).
67. Pal, S.K.; Mandal, D.; Sukul, D.; Bhattacharyya, K. *Chem. Phys.* **249**, 63 (1999).
68. a) Nandi, N.; Bagchi, B. *J. Phys. Chem.* **100**, 13914 (1996).
- b) Vajda, S.; Jimenez, R.; Rosenthal, S.; Fidler, V.; Fleming, G.R.; Castner, E.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 867 (1995).
- c) Lundgren, J.S.; Heitz, M.P.; Bright, F.V. *Anal. Chem.* **67**, 3775 (1995).
- d) Das, S.; Datta, A.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem. A* **101**, 3299 (1997).
- e) Ritler, R.E.; Williard, D.M.; Levinger, N.E. *J. Phys. Chem. B* **102**, 2705 (1998).
- f) Shirota, H.; Horil, K. *J. Phys. Chem. B* **103**, 1437 (1999).
- g) Sakar, N.; Datta, A.; Das, S.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem.* **100**, 15483 (1996).
- h) Cho, C.B.; Chung, M.; Lee, J.; Nguyen, T.; Singh, S.; Vedamuthu, M.; Yas, B.S.; Zhu, S.B. *J. Phys. Chem.* **99**, 7806 (1995).
- i) Datta, A.; Mandal, D.; Pal, S. .; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem. B* **101**, 10221 (1997).
- j) Pal, S.K.; Datta, A.; Mandal, D.; Bhattacharyya, K. *Chem. Phys. Lett.* **288**, 793 (1998).
69. Barzykin, A. V.; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **103**, 9156 (1999).
70. Ranganathan, R.; Vautier-Giongo, C.; Bales, B.L. *J. Phys. Chem. B* **107**, 10312 (2003).
71. a) Secco, F.; Venturini, M.; López, M.; Pérez, P.; Prado, R.; Sánchez, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4412 (2001). b) Lopez Cornejo, P.; Perez, P.; Garcia, F.; de la Vega, R.; Sanchez, F. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5154 (2002).
72. a) Armitage, B.A. en *DNA Binders and related subjects. Top. Curr. Chem.* **253**, 55 (2005). Editores: Waring, M.J.; Chaires, J. B. Berlín, New York. Springer (2005) b) Lavery, R. en *DNA structure, dynamics and recognition. Multiple Aspects of DNA and RNA: From Biophysics to Bioinformatics.* Editores: Chatenay, D.; Cocco, S. Amsterdam, San Diego. Elsevier (2005) p. 33 y siguientes.
73. a) Scaiano, J.C.; Aliaga, C.; Chrétien, M.N.; Frenette, M.; Focsaneanu, K.S.; Mikelsons, L. *Pure Appl. Chem.* **77**, 1009 (2005). b) Nielsen, P.E. *J. Mol. Recogn.* **3**, 1 (1990). c) Li, W.-Y. ; Guo, X.-Q.; Xu, J.-G.; Zhu, Q.-Z.; Zhao, Y.-B. *Analytica Chimica Acta* **340**, 291 (1997). d) Pandey, P.C.; Weetall, H.H. *Anal. Chem.* **66**, 1236 (1994) e) Ami, T.; Fujimoto, K. *Sci. Techn. Adv. Mat.* **7**, 249 (2006).

74. Morrison, M.E.; Dorfman, R.C.; Clendening, W.D.; Kiserov, D.J.; Rossky, P.J.; Webber, S.E. *J. Phys. Chem.* **98**, 5534 (1994).
75. La concentración de *quencher* a la que $\langle \tau_0/\tau \rangle$ comienza a ser diferente de I_0/I parece que depende del tiempo de vida del estado excitado (véase la referencia 76).
76. Yekta, A.; Duhamel, J.; Winnik, M.A. *J. Chem. Phys.* **97**, 1554 (1990).
77. Morrison, M.E.; Dorfman, R.C.; Webber, S.E. *J. Phys. Chem.* **100**, 15187 (1996).
78. Manning, G.S.Q. *Rev. Biophys.* **11**, 179 (1978).
79. Morishima, Y.; Ohgi, H.; Kamachi, M. *Macromolecules* **26**, 4293 (1993).
80. Chu, D.-Y.; Thomas, J.-K. *Macromolecules* **17**, 2142 (1984).
81. Las moléculas aromáticas en disolución acuosa se solubilizaron solo en la forma compacta del polímero, por debajo de un grado de ionización de 0.2. La forma extendida, que se forma a mayores grados de disociación, no conduce a la solubilización.
82. El nitrometano puede alcanzar los sitios donde el pireno se localiza, al contrario que los *quenchers* iónicos.
83. Turro, N.J.; Arora, K.S. *Polymer* **27**, 783 (1986).
84. Arora, K.S.; Turro, N.J. *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.* **25**, 259 (1987).
85. Turro, N.J.; Okibo, T.; Chung, C.-J.; Emert, J.; Catena, R. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4799 (1982).
86. Wensel, T.G.; Meases, C.F.; Vlachy, V.; Matthew, J.B. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **83**, 3267 (1986).
87. Esta ecuación es una versión simplificada de las ecuaciones que se muestran en la sección 6.3.
88. Esta ecuación también es una simplificación ya que, en este caso tanto el *quencher* como R^* son especies iónicas; sin embargo, esta simplificación es razonable a elevadas fuerzas iónicas.
89. Arkin, M.R.; Stemp, E.D.A.; Turro, C.; Turro, N.J.; Barton, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2267 (1996).
90. Berezin, I.V.; Maitirrek, K.; Yatsimirskii, A.K. *Russian Chem. Rev.* **42**, 787 (1973).
91. Fukuzumi, S.; Nishimine, M.; Ohkubo, K.; Tkachenko, N.V.; Lemmetyinen, M. *J. Phys. Chem. B* **107**, 12511 (2003).
92. a) Turro, N.J.; Bolt, J.D.; Kuroda, Y.; Tabushi, I. *Photochem. Photobiol.* **35**, 69 (1982). b) Turro, N.J.; Cox, G.S.; Li, X. *Photochem. Photobiol.* **37**, 149 (1983).

93. Este tipo de receptores incluye, por ejemplo, a los calixarenos éteres corona o nanopartículas de silicium. Este último tipo de receptores se ha usado en estudio fotoquímicos recientes con el objetivo de explorar las posibilidades de usar estos receptores para el transporte de fármacos. Miyoshi, H.; Matsuo, Y.; Liu, Y.; Liu, Y.; Sakata, T.; Mori, H. *J. Colloid Interface Sci.* **331**, 507 (2009).
94. Yorozu, T.; Hoshino, M.; Imamura, M.; Shizuka, H. *J. Phys. Chem.* **86**, 4422 (1982).
95. Marchena, M.; Sanchez, F. *Chem. Phys. Lett.* **471**, 234 (2009).
96. Andrade-Dias, C.; Lima, S.; Teixeira-Dias, J.J.; Texeira, J. *J. Phys. Chem. B* **112**, 15327 (2008).
97. Hamai, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 2721 (1982). La formación de más de un tipo de complejos de inclusión no se refiere solo a complejos de diferentes estequiometrías. Puede ocurrir que, para una estequiometría dada, haya varios complejos debido a diferentes orientaciones del ligando. Este caso ha sido considerado en Nakamura, A.; Sayito, K.; Toda, F. *Chem. Phys. Lett.* **187**, 110 (1991).
98. Nelson, G.; Warner, I.M. *J. Phys. Chem.* **94**, 576 (1990).
99. Al realizar esta simplificación lo autores ha supuesto que K tienen el mismo valor que K^* .
100. Kano, K.; Takenoshita, I.; Ogawa, T. *Chem. Lett.* 1035 (1980).
101. Rideout, D.C.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7816 (1980).
102. Kobashi, H.; Takahashi, M.; Muramatsu, Y.; Morita, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 2815 (1981).
103. Breslow, R.; Czarniecki, M.F.; Emert, J.; Hamaguchi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 762 (1980).
104. Kano, K.; Takenoshita, I.; Ogawa, T. *J. Phys. Chem.* **86**, 1833 (1982).
105. Du, X.; Lu, W.; Wang, Y.; Sun, Y.; Deng, H.; Hou, J.G. *Supramol. Chem.* **17**, 209 (2005).
106. Garcia-Ruiz, C.; Hu, X. S.; Ariese, F.; Gooijer, C. *Talanta* **66**, 634 (2005).
107. Ponce, A.; Wong, P.A.; Way, J.J.; Nocera, D.G. *J. Phys. Chem.* **97**, 11137 (1993).

Capítulo 7

Estudio fotodinámico de las estructuras del lumicromo en agua y en presencia de receptores químicos y biológicos.

7.1.	Introducción.....	225
7.2.	Parte experimental.....	230
7.2.1.	Reactivos.....	230
7.2.2.	Espectros de absorción.....	230
7.2.3.	Espectros de emisión.....	231
7.2.4.	Medidas de tiempos de decaimiento de la fluorescencia.....	231
7.2.5.	Medidas de tiempos de relajación rotacional.....	232
7.3.	Resultados y discusión.....	232
7.3.1.	En ausencia de receptores.....	232
7.3.1.1.	<i>Espectros de absorción y de emisión.....</i>	232
7.3.1.2.	<i>Tiempos de decaimiento de la fluorescencia.....</i>	237
7.3.2.	En presencia de β CD.....	239
7.3.2.1.	<i>Espectros de absorción y de emisión.....</i>	239
7.3.2.2.	<i>Tiempos de decaimiento de la fluorescencia.....</i>	242
7.3.3.	En presencia de HSA.....	244
7.3.3.1.	<i>Espectros de absorción y de emisión.....</i>	244
7.3.3.2.	<i>Tiempos de decaimiento de la fluorescencia.....</i>	247
7.3.4.	Tiempos de relajación rotacional.....	251
7.4.	Conclusiones.....	256
7.5.	Referencias.....	257

7.1. Introducción.

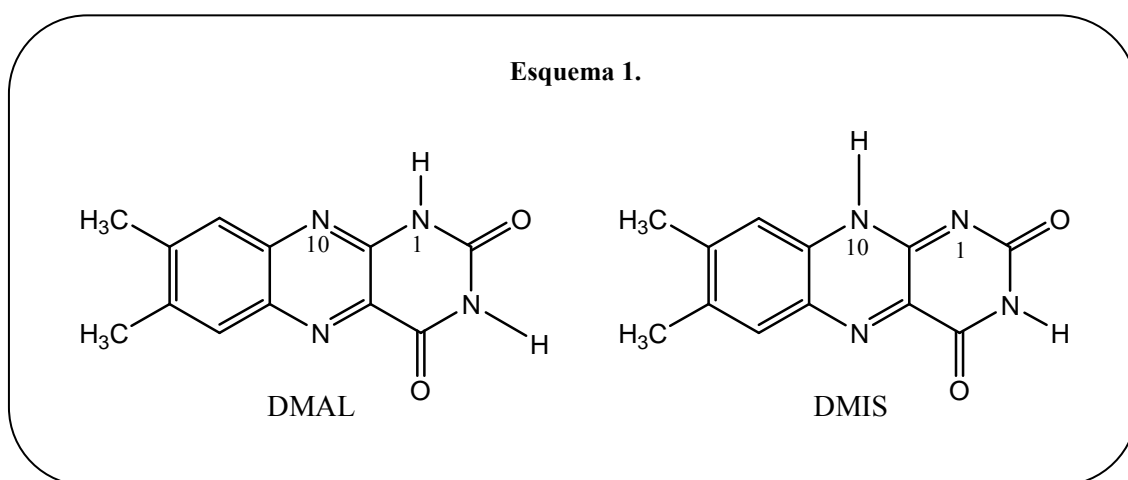
El presente capítulo se centra en el estudio de las propiedades fotofísicas del lumicromo en condiciones de geometría restringida. Esas condiciones de geometría restringida provienen de su interacción con una proteína, la seroalbúmina humana (HSA) o con la β -ciclodextrina (β CD).

En primer lugar, me referiré a la importancia biológica del lumicromo y a su interés desde un punto de vista fotoquímico.

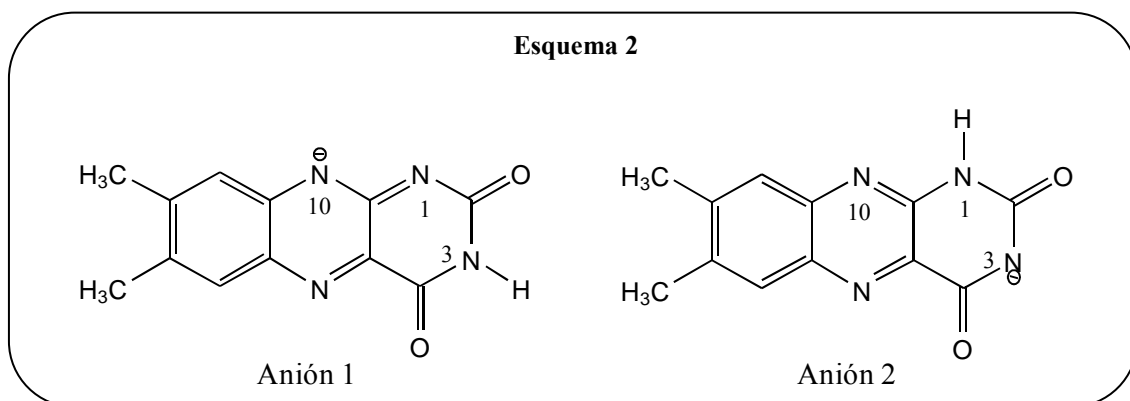
El lumicromo (Lc) es un producto mayoritario de la descomposición y biodegradación de la riboflavina (también conocida como vitamina B₂) y, al igual que ésta, es no-mutagénico y no-genotóxico.¹ Puede asociarse con las flavinas en los sistemas biológicos y está implicado en algunos procesos en sistemas de este tipo.² Por ejemplo, se ha encontrado que el Lc puede impedir que el hígado asimile riboflavina.

También se ha visto que el Lc es un inhibidor de la enzima flavin reductasa y que potencia el efecto inhibidor de la hidroxauréa en la enzima ribonucleótido reductasa en *E. coli*. Este último hecho indica que el Lc puede inhibir la síntesis de ADN y, en general, que tiene una actividad antiproliferativa.³ Desde otro punto de vista, el Lc es interesante porque, como las demás aloxazinas, es un fotosensibilizador eficiente para la producción de oxígeno en estado singulete.⁴⁻⁷

El lumicromo (7,8-dimetilaloxazina) posee un esqueleto aloxazínico no sustituido en la posición N-1 (forma DMAL, Esquema 1). Por tanto, puede producirse un proceso de tautomerización en el que un protón en N-1 pasa a la posición N-10, dando lugar a una estructura tipo isoaloxazínica (7,8-dimetilisoaloxazina, forma DMIS) (véase el Esquema 1). Dicha estructura isoaloxazínica (no sustituida en N-10) es inestable en estado fundamental y se tautomeriza a la forma aloxazínica.⁸ Sin embargo, en el estado excitado se ha encontrado que la formación de enlaces de hidrógeno con aceptores, tales como algunos derivados de piridina o el ión acetato promueve esta reorganización.^{9,10} Aniones con una gran capacidad de aceptar enlaces de hidrógeno (como el fluoruro) también inducen la tautomerización del DMAL.⁸ Recientemente, se ha demostrado que el curcurbit[7]uril facilita esta transferencia protónica.¹¹



Por otro lado, el lumicromo puede desprotonarse y dar lugar a los aniones 1 y 2 (Esquema 2). Ambas desprotonaciones tienen un pKa ~ 8.4. De hecho, a pH~10 se observan dos especies: una “forma roja” (anión 1) y una “forma azul” (anión 2).^{12*}

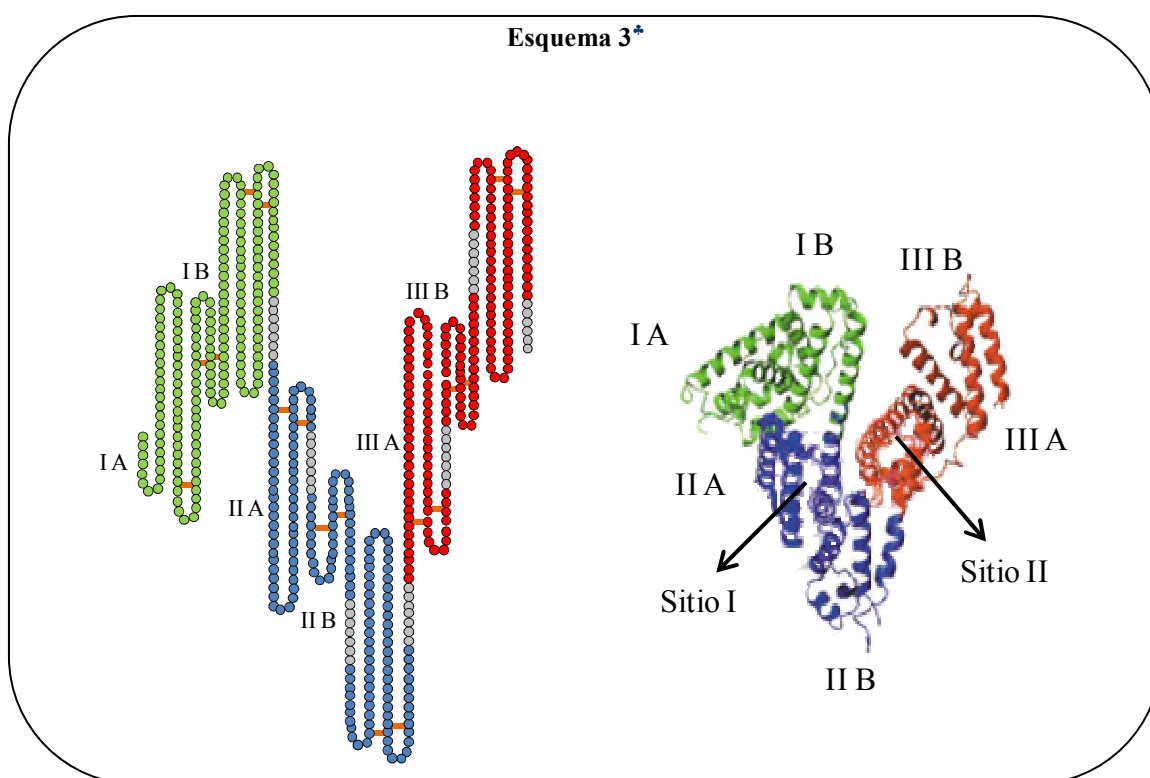


Las flavoproteínas son proteínas que usan diferentes flavinas como cofactores. Este papel especial que juegan las flavinas se debe a la capacidad de su anillo de isoaloxazina de mediar en una o dos etapas de la transferencia electrónica entre centros redox. Algunas de estas flavoproteínas tienen el fragmento flavonoide unido covalentemente a la apoproteína, aunque en la mayoría de ellas la unión es no-covalente. Recientemente, se ha estudiado mediante espectroscopía de fluorescencia y con rayos-X la unión del lumicromo a una dodecina, una pequeña flavoproteína dodecamérica.¹³

Estos hallazgos nos han impulsado a estudiar las interacciones no-covalentes del Lc con la seroalbúmina humana (HSA), una de las proteínas más abundantes del sistema circulatorio. La HSA es el sistema de transporte más importante de ácidos grasos, iones metálicos, hormonas esteroideas, vitaminas y fármacos.^{14,15} Esta proteína contiene 585 residuos de aminoácidos, y sólo uno de ellos es de triptófano. Su

* Esta denominación hace referencia a que el anión 1 emite a mayores longitudes de onda (al rojo) mientras que el anión 2 lo hace a longitudes de ondas más cortas (al azul).


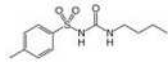
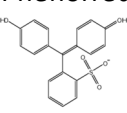
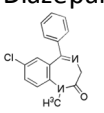
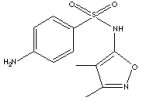
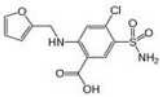
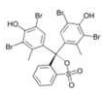
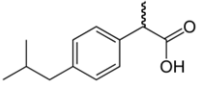
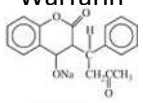
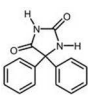
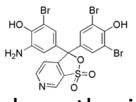
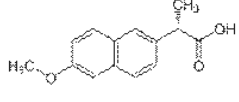
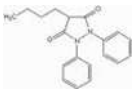
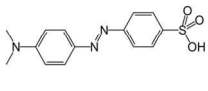
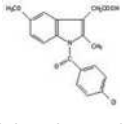
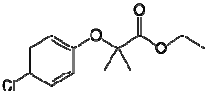
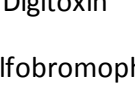
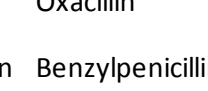
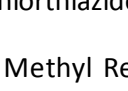
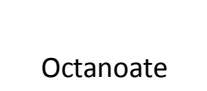
estructura primaria (Esquema 3) consiste en 9 bucles que se mantienen unidos a través de 17 enlaces de disulfuro, que da lugar a tres dominios α -hélice homólogos (enumerados como I, II y III a partir del grupo amino) y cada dominio se divide en dos subdominios (A y B). Finalmente, los bucles se asocian para formar la estructura globular.^{16,17} La HSA tiene un número de sitios de unión limitado a los que los ligandos se unen, generalmente, de forma reversible y con constantes de unión del orden de 10^4 - 10^8 M^{-1} .^{15,18} Para compuestos aromáticos relativamente pequeños se acepta que hay dos zonas fundamentales de interacción: el sitio I (subdominio IIA) y el sitio II (subdominio IIIA).¹⁹



*Figuras basadas en aquellas que se representan en las referencias 17, 18 y 20.

Los ligandos típicos que se unen al sitio I son aniones herocíclicos voluminosos con la carga situada en una región central de la molécula. En cambio, los que se unen al sitio II son generalmente ligandos neutros y de carácter aromático; también se unen al sitio II aniones con la carga localizada en una zona periférica de la molécula. Algunos ejemplos de ligandos que se unen a estos sitios aparecen en la Tabla 1.

Tabla 1. Estructuras de algunos fármacos y compuestos que se unen a la HSA.¹⁸

Sitio I			Sitio II
Salicylate 	Tolbutamide 	Phenol red 	Diazepam 
Sulfisoxazole 	Furosemide 	Bromocresol Green 	Ibuprofen 
Warfarin 	Phenytoin 	Bromophenol Blue 	Naxopren 
Fenilbutazone 	MethylOrange 	Indomethacin 	Clofibrate 
Digitoxin 	Oxacillin 	Chlorthiazide 	Octanoate 
Sulfobromophthalein	Benzylpenicillin	Methyl Red	

En este capítulo, se presentan los resultados del estudio de la interacción del lumicromo con la HSA. Con el fin de comparar los resultados de este estudio con los correspondientes a un típico ambiente hidrófobo, también se ha estudiado la interacción del lumicromo con la β CD.

7.2. Parte experimental.

7.2.1. Reactivos.

El lumicromo (de Fluka-Sigma-Aldrich) se recrystalizó en etanol y se secó a vacío antes de usarlo. Para comprobar su pureza, se realizó una medida del tiempo de vida de su estado excitado en 1,4-dioxano, obteniéndose un valor de 0.45 ns, que coincide con el valor que aparece en la referencia 10. Se comprobó que al cambiar la concentración del Lc en agua (10^{-7} - 10^{-5} M) y en THF (10^{-6} - 10^{-4} M) no se producían cambios en el espectro de absorción. La proteína HSA (del 99%, de Sigma-Aldrich) y la β CD (del 99%, de Across Organics) se usaron sin ninguna purificación posterior. Las disoluciones que contenían a la proteína, y en los casos concretos que se mencionan, se prepararon con tampón de fosfato, a pH 7, empleando para ello KH_2PO_4 y NaOH a concentraciones 62.8 mM y 37.1 mM, respectivamente.

7.2.2. Espectros de absorción.

Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro Jasco V-670. En los experimentos realizados en agua y en β CD ($5 \cdot 10^{-3}$ M) la concentración de lumicromo empleada fue $7.4 \cdot 10^{-6}$ M (absorbancia ~ 0.08). En los experimentos a pH 7, con y sin HSA, la concentración de lumicromo fue $2.1 \cdot 10^{-5}$ M y la de HSA varió entre $2.5 \cdot 10^{-6}$ M y $100 \cdot 10^{-6}$ M.

Para la obtención de la estequiometría del complejo Lc/HSA mediante el método de Job se usaron concentraciones diferentes de Lc y de HSA a las mencionadas anteriormente. En este caso, se prepararon disoluciones concentradas de HSA ($3 \cdot 10^{-3}$

M) y de Lc ($3 \cdot 10^{-3}$ M).^{*} De estas disoluciones se tomaron volúmenes diferentes para tener disoluciones de diferentes fracciones molares ($X_{\text{HSA}} = n_{\text{HSA}} / (n_{\text{HSA}} + n_{\text{Lc}})$) y se diluyeron hasta obtener una concentración total (la concentración de HSA + la concentración de Lc) de $9.75 \cdot 10^{-5}$ M en todas las disoluciones que se midieron.

7.2.3. Espectros de emisión.

Los espectros de emisión en estado estacionario se obtuvieron en un espectrofotómetro Fluoromax-4 (Jobin-Yvone).

Las concentraciones de los reactivos empleadas son las mismas que las que se usaron para obtener los espectros de absorción.

7.2.4. Medidas de tiempos de decaimiento de la fluorescencia.

Los tiempos de vida se midieron mediante la técnica *time-correlated single-photon counting* (TCSPC) con un equipo FluoTime 200 que se describe en la referencia 21. Las muestras se excitaron con láseres de 40 ps de pulso centrados a 371, 433 y 470 nm y la función de respuesta del instrumento (IRF) fue de 70-90 ps. Para realizar los ajustes, la señal de emisión fue deconvolucionada con la IRF y se realizó un ajuste global de los decaimientos a las distintas longitudes de onda de emisión, usando el programa Fluorofit.

Las concentraciones de lumicromo fueron las mismas que las de los apartados anteriores, las concentraciones de β CD y de HSA fueron $5 \cdot 10^{-3}$ M y 10^{-4} M, respectivamente.

^{*} Para preparar una disolución de Lc de esta concentración fue necesario añadir DMSO. La disolución final contenía un 3 % (v/v) de DMSO.

7.2.5. Medidas de tiempos de relajación rotacional.

Los cambios temporales de la anisotropía de emisión se obtuvieron empleando la expresión $r(t)=(I_{\parallel}-GI_{\perp})/(I_{\parallel}+GI_{\perp})$. G es la relación entre la intensidad de fluorescencia polarizada paralela (I_{\parallel}) y perpendicularmente (I_{\perp}) respecto al haz incidente. El valor de G se midió seleccionando la porción de los decaimientos en los que la fluorescencia estaba casi completamente despolarizada (técnica del *tail-matching*). La calidad de los ajustes se caracterizó con los valores de χ^2 y con la distribución de los residuales.

Las concentraciones de los reactivos empleadas en estas medidas son las mismas que se usaron en los experimentos descritos en los apartados anteriores.

Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente (~293 K).

7.3. Resultados y discusión.

7.3.1. En ausencia de receptores.

7.3.1.1. Espectros de absorción y de emisión.

En la Figura 1 aparecen los espectros de absorción y de emisión del Lc en agua (a pH = 6.7). El espectro de absorción presenta un máximo bien definido a 354 nm y un hombro a 390 nm. Además, se observa una absorción débil a 450 nm.

El espectro de emisión, obtenido al excitar a 350 nm, muestra un máximo a 475 nm que se debe a la estructura DMAL. Pero la posición del máximo de esta banda de emisión depende de la longitud de onda de excitación (λ_{exc}): la posición del máximo se desplaza al variar λ_{exc} y llega a los 520 nm cuando se emplea $\lambda_{\text{exc}}=450$ nm (véase la Figura 2B). Esta evolución de las bandas apunta a que en la disolución hay dos especies que emiten en distintas regiones, ya que los casos en los que una especie presenta dos estados excitados, con diferentes espectros de emisión, son escasos.²² La Figura 2A muestra el espectro de excitación del Lc en agua a dos longitudes de onda de

observación: 450 y 570 nm. El espectro obtenido al observar a 450 nm coincide con el espectro de absorción, lo que indica que la forma que predomina del Lc (DMAL) tiene su máximo de emisión en esta región. Por el contrario, al observar a 570 nm, se observa un aumento significativo de la intensidad en la región 430 – 460 nm. Esto indica que la débil banda que se observa en el espectro de absorción en torno a 450 nm se debe a una forma diferente del Lc.

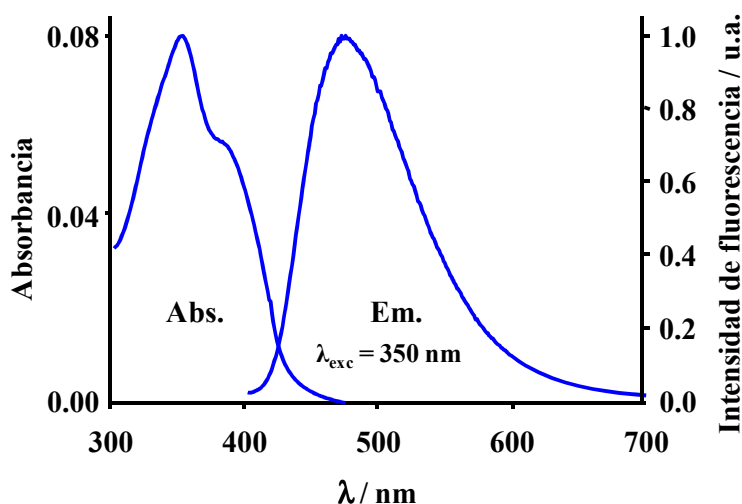


Figura 1. Espectro de absorción (Abs.) y de emisión (Em.) del lumicromo en disolución acuosa a pH 6.7. La longitud de onda de excitación empleada fue 350 nm.

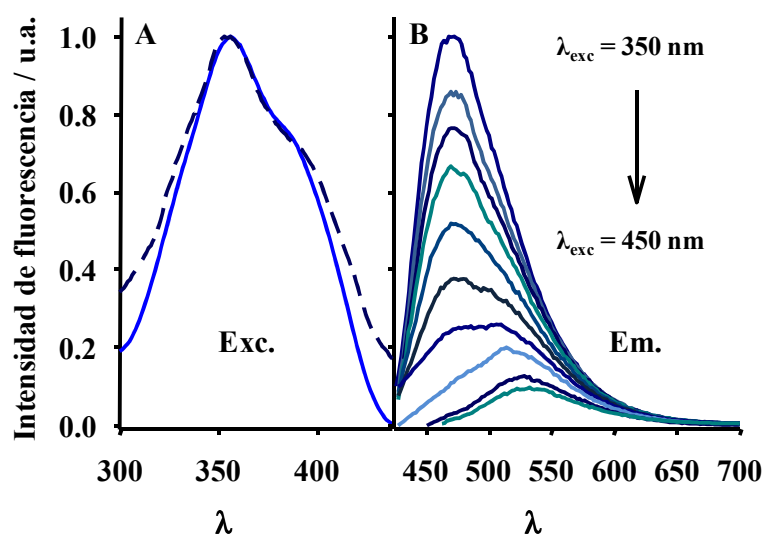


Figura 2. A. Espectro de excitación del Lc en disolución acuosa obtenido al observar a 450 nm (—) y a 570 nm (---). B. Espectros de emisión del Lc en disolución acuosa obtenidos al excitar con diferentes longitudes de onda, desde 350 nm hasta 450 nm.

Al excitar a esta forma diferente del Lc ($\lambda_{\text{exc}}=450\text{ nm}$) se observa una banda de emisión con el máximo a 520 nm. Dicha banda puede deberse tanto al tautómero DMIS como al anión 1 (véase la Figura 3), pues ambos poseen estructuras isoaloxazínicas y emiten en la misma región del espectro. Sin embargo, la presencia de la forma DMIS producida por una reacción de transferencia protónica en estado fundamental en disolución acuosa se ha descartado, ya que la forma DMIS en estado fundamental es inestable en agua.²³ En estas disoluciones debe tenerse en cuenta también la existencia de equilibrios iónicos. Estudios previos muestran que a valores de pH mayores de 6 se encuentran en disolución dos estructuras monoaniónicas y una dianiónica.¹² Para confirmar este comportamiento del Lc en función del pH en nuestras condiciones de trabajo, se midieron los espectros de absorción, emisión y excitación a valores de pH de 8, 10.5, 12, 13 y 13.5. La Figura 3 muestra los espectros de absorción y emisión obtenidos a estos valores de pH y la Figura 4 los espectros de excitación. Los espectros de emisión se obtuvieron excitando a 370 nm, como referencia para las medidas de los tiempos de vida obtenidos al excitar a esa longitud de onda.

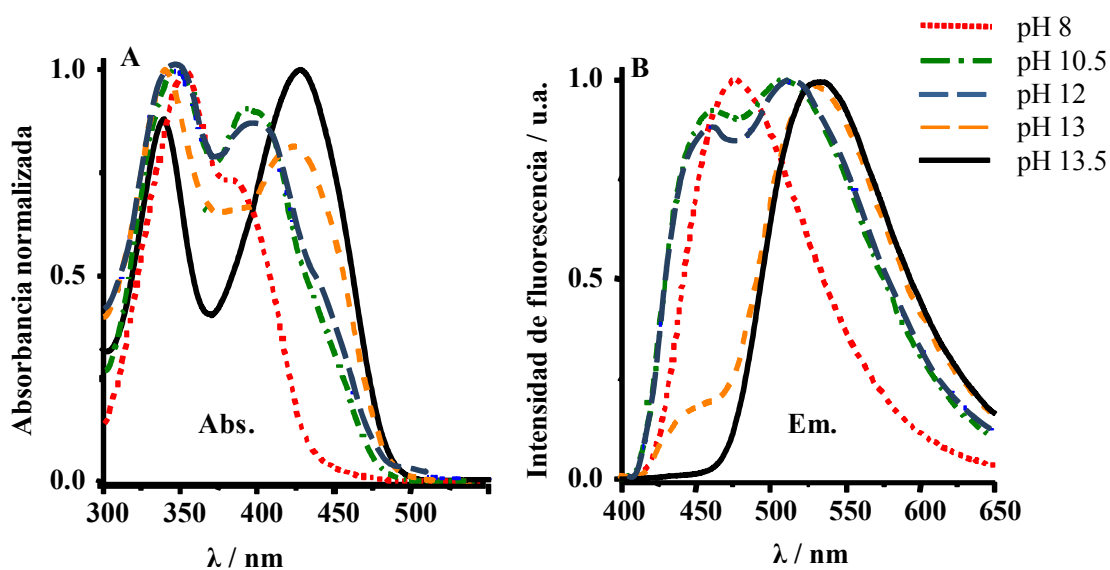


Figura 3 . Espectros de absorción (A) y emisión (B) del Lc a distintos valores de pH.

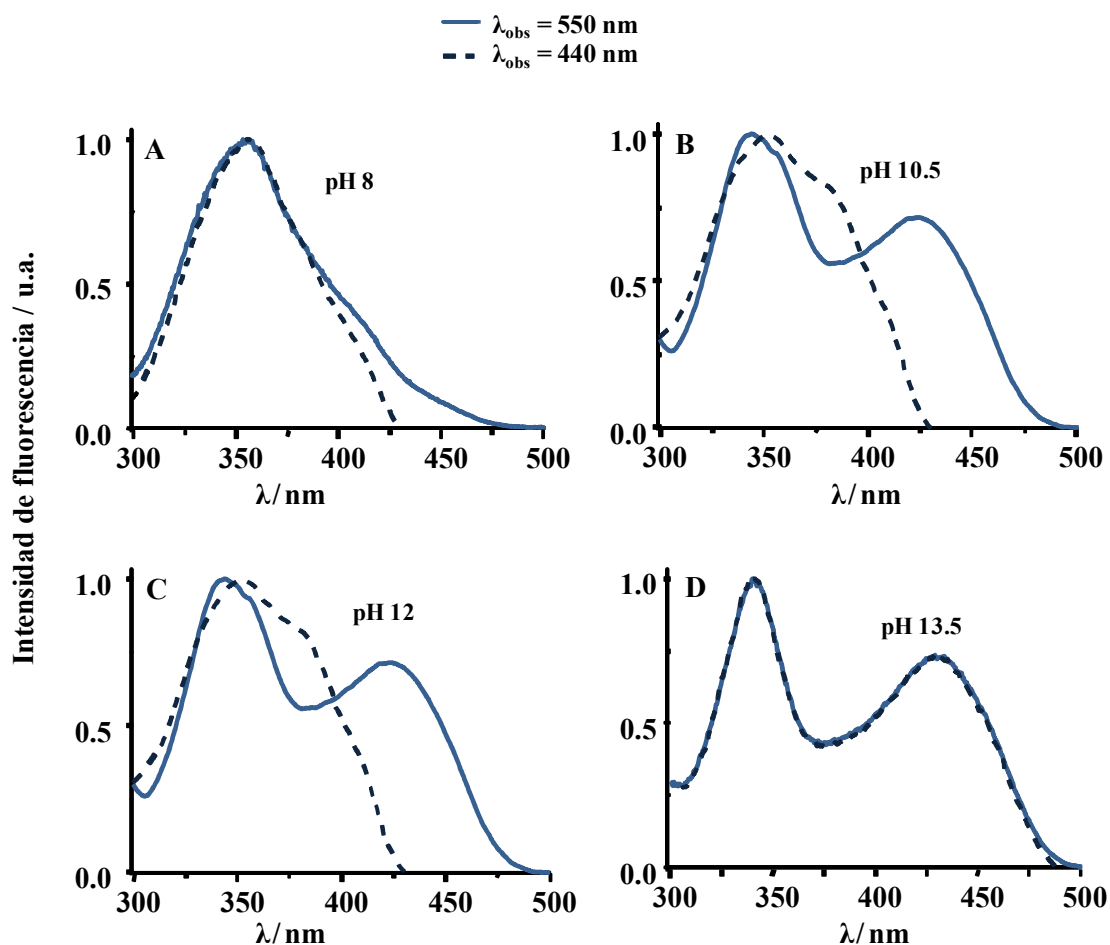


Figura 4. Espectros de excitación del Lc a pH 8, 10.5, 12 y 13.5. Las longitudes de onda de observación se indican en la figura.

◦ A pH 8 todos los espectros obtenidos son similares a los que se obtienen a pH 6.7. Esto indica que es la forma DMAL la que predomina en el estado fundamental, S_0 , en este intervalo de pH. Las posibles contribuciones de las formas ionizadas (aniones 1 y 2) serían, en caso de existir, mucho más pequeñas.

◦ A pH 10.5, el espectro de absorción muestra dos intensas bandas a 350 y 400 nm y un hombro a 450 nm. El espectro de emisión muestra dos bandas de fluorescencia centradas a 460 y 515 nm. Las posiciones de estos máximos son diferentes a los que se obtienen a pH 6.7-8 excitando a 370 nm. Estos cambios indican una variación de las especies en disolución. Parece razonable que las especies presentes a pH 10.5 sean los mono-aniones. De hecho, en estudios previos, la banda de menor energía (515 nm) se ha

asignado al anión 1 y la de mayor energía (460 nm) al anión 2.¹² La presencia de dos estructuras aniónicas se confirma por los espectros de excitación observados a 440 y 550 (Figura 4B).

- A pH 12 siguen predominando los mono-aniones, puesto que los espectros obtenidos son muy similares a los que se obtienen a pH 10.5.

- A partir de pH 13 los resultados indican claramente la aparición de la estructura dianiónica en el estado fundamental. Esta forma absorbe a 430 nm y da una única banda de emisión a 530 nm (cuando se excita a 370 nm). Los espectros de excitación obtenidos al observar en las zonas de alta y baja energía de esta banda son iguales, lo que indica que el equilibrio está fuertemente desplazado hacia el dianión.

- A pH 6.7, en nuestras condiciones experimentales, la posición de la banda de emisión (~520 nm) que se obtiene al excitar a 450 nm es similar a la banda de menor energía presente a pH 10.5 asignada al anión 1.¹² Esta observación sugiere que la débil absorción que se observa a 450 nm y la correspondiente emisión a 520 nm se debe a una pequeña población del anión 1 presente en el estado fundamental a pH 7. Por otro lado, la banda de emisión que se obtiene al excitar a 350 nm posee características espectrales similares a la de la forma DMAL. Las medidas de tiempos de vida apoyan estas afirmaciones (véase más abajo). A pH 7 el espectro de emisión presenta un máximo a 490 nm, mientras que en agua no tamponada (pH 6.7) el máximo está centrado a 475 nm. Además, las anchuras de las bandas (a la mitad de la altura) son 4035 y 4596 cm^{-1} a pH 6.7 y 7, respectivamente. Estas diferencias las hemos atribuido a la interacción del Lc con los iones presentes en la disolución tamponada ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$).

7.3.1.2. Tiempos de decaimiento de la fluorescencia.

El decaimiento de la emisión del Lc en agua (pH 6.7) obtenido al excitar a 371 nm se ajustó a una función bi-exponencial del tipo:

$$R(t) = A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

Los tiempos de vida que proporciona dicho ajuste son $\tau_1 = 4.2$ ns y $\tau_2 = 2.3$ ns a todas las longitudes de onda de observación (460-580 nm). En la literatura se encuentra un único tiempo de vida de 2.4 ns -2.7 ns.^{4,12,24} El valor de τ_2 obtenido es acorde con este tiempo de vida. Sin embargo, en nuestras condiciones experimentales, la contribución de un nuevo tiempo de vida de 4.2 ns es significativa a todas las longitudes de onda de emisión y aumenta con ellas (véase la Tabla 2). Por ejemplo, la amplitud relativa (el factor pre-exponencial normalizado) de τ_1 varía desde un 12 % a un 26 % cuando se observa a 460 y a 580 nm, respectivamente.

Tabla 2. Valores de los tiempos de vida (τ_i) y factores pre-exponenciales normalizados (B_i). Los tiempos de vida se obtuvieron a partir del ajuste multi-exponencial de los decaimientos de emisión del lumicromo en disolución acuosa (tamponada y no tamponada). La longitud de onda de excitación fue 371 nm y las longitudes de onda de observación (λ_{obs}) se indican en la tabla.

	$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	τ_1 / ns	$(B_1\%)$	τ_2 / ns	$(B_2\%)$
pH 6.7	460		(12)		(88)
	500	4.2	(16)	2.3	(84)
	540		(22)		(78)
	580		(26)		(74)
pH 7	450		(4)		(96)
	475	4.6	(7)	2.3	(93)
	500		(22)		(76)
	550		(75)		(25)

Cuando la disolución se tampona a pH 7 el valor de τ_1 se incrementa a 4.6 ns mientras que τ_2 se mantiene. La amplitud de τ_1 también aumenta y alcanza un 75 % a 550 nm. Este cambio se ha atribuido a las interacciones del Lc con los iones presentes en la disolución tamponada. Además, el aumento de pH de las disoluciones tamponadas

respecto de las no-tamponadas debe cambiar algo la contribución de τ_1 , lo que indica la sensibilidad de B_1 al pH.

Para comparar los tiempos de vida obtenidos en agua disolución acuosa con y sin tampón con los tiempos de vida de las diferentes especies aniónicas, se midieron los decaimientos de fluorescencia en disoluciones alcalinas a pH = 8, 10.5 y 13 al excitar a 371 nm.

- A pH 8 el ajuste proporcionó dos componentes $\tau_1 = 4.0$ ns y $\tau_2 = 2.4$ ns, siendo τ_2 la componente que predomina a todas las longitudes de onda de observación (450 – 580 nm). La calidad del ajuste es satisfactoria usando una función bi-exponencial ($\chi^2 = 1.08 - 1.16$) y no se encuentra una tercera componente, relacionada con la posible presencia del anión 2. Estos resultados son similares a los que se obtienen a pH 6.7, aunque se obtiene un valor de τ_1 algo menor.

- A pH 10.5, cuando predominan las dos formas mono-aniónicas, se obtiene $\tau_1 = 4.4$ ns y $\tau_2 = 1.5$ ns. La amplitud de τ_1 es muy pequeña al observar en la zona azul del espectro de emisión, pero predomina en la roja (77 % at 580 nm). Cabe mencionar que en estudios previos se han encontrado tiempos de vida de 4.1 y 1.2 ns para los aniones 1 y 2, respectivamente.¹²

- A pH 13.5, el decaimiento es mono-exponencial con un valor del tiempo de vida de 1.6 ns, que se asignó a la forma dianiónica. El hecho de que se observe un único tiempo de vida está de acuerdo con que el espectro de excitación no dependa de la longitud de onda de observación (Figura 4 D).

Estas observaciones apoyan la asignación realizada (pH 6.7): $\tau_2 = 2.3$ ns corresponde al tiempo de vida de la forma neutra DMAL (especie que emite en la zona azul del espectro de emisión) y $\tau_1 = 4.2$ ns corresponde al tiempo de vida del anión 1 (especie que emite en la zona roja del espectro de emisión). Una observación interesante

es la ausencia de componentes de “*tiempos de subida*” en el intervalo de observación. De esto se concluye que el anión 1 (de tiempo de vida 4.2 ns) está presente en el estado fundamental. La otra estructura mono-aniónica (de tiempo de vida 1.5 ns) no se observa en nuestros experimentos a pH menores de 10.

Al excitar a 433 nm (Tabla 3) se obtienen, prácticamente, los mismos tiempos de vida obtenidos con $\lambda_{\text{exc}} = 371$ nm, como puede verse al comparar las Tablas 2 y 3. Sin embargo, como es de esperar, se observa que aumenta la contribución de la forma aniónica, ya que es esta la forma que predomina en la región de 430-450 nm del espectro de absorción.

Tabla 3. Valores de los tiempos de vida (τ_i) y factores pre-exponenciales normalizados (B_i). Los tiempos de vida se obtuvieron a partir del ajuste multi-exponencial de los decaimientos de emisión del lumicromo en disolución acuosa (tamponada y no tamponada). La longitud de onda de excitación fue 433 nm y las longitudes de onda de observación (λ_{obs}) se indican en la tabla.

	$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	τ_1 / ns	$(B_1\%)$	τ_2 / ns	$(B_2\%)$
pH 6.7	475		(19)		(81)
	485	4.4	(23)	2.3	(77)
	530		(43)		(57)
	550		(47)		(53)
pH 7	475				(11)
	485	4.7	(21)	2.3	(79)
	530		(66)		(34)
	550		(75)		(25)
	600		(77)		(23)

7.3.2. En presencia de β CD.

7.3.2.1. Espectros de absorción y de emisión.

La adición de ciclodextrina a la disolución provoca que la intensidad de la banda de absorción a 354 nm disminuya y se desplace al azul (Figura 5 y Tabla 4) debido a la formación del complejo DMAL/ β CD. La formación de este complejo se ha descrito previamente y se ha determinado la constante de formación mediante medidas de

quenching de la fluorescencia (966 M^{-1}) y por medidas de solubilidad (491 M^{-1}).^{*24}

Estos efectos de disminución de la intensidad y desplazamiento de la banda de absorción al azul se observan también al pasar a disolventes de polaridad similar al interior de la ciclodextrina, como en 1,4-dioxano (véase la Tabla 4).^{10,23,25}

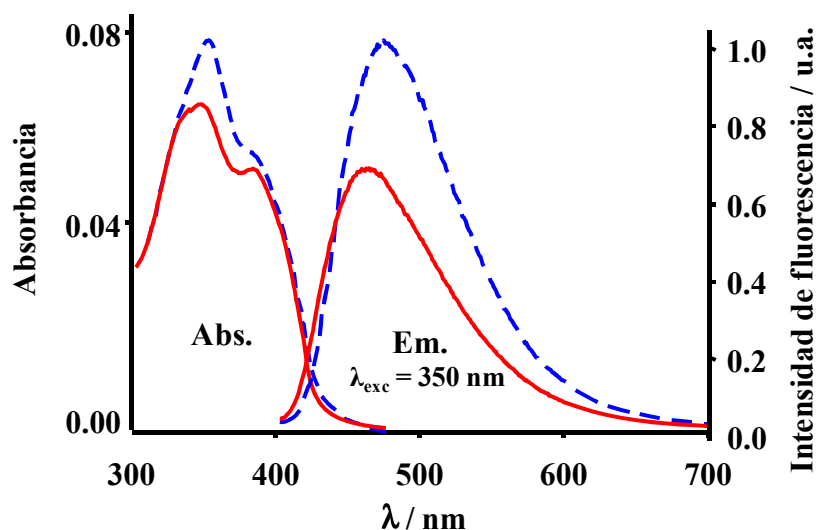


Figura 5. Espectros de absorción (Abs.) y de emisión del Lc en ausencia (—) y en presencia de β CD 5 mM (—). La longitud de onda de excitación empleada fue 350 nm.

Tabla 4. Máximo de absorbancia (λ_A/nm) y de fluorescencia (λ_F/nm) del lumicromo en diferentes medios.

Medio	λ_A/nm	λ_F/nm	
		$\lambda_{exc}=350 \text{ nm}$	$\lambda_{exc}=450 \text{ nm}$
Agua	354, 390 ^a , 450 ^b	475	520
β -CD	348, 385 ^a	465	520
Dioxano	327, 379	445	445
HSA	351, 390 ^a , 450	500	520

a: hombro

b: débil

La adición de ciclodextrina también provoca una disminución y un desplazamiento al azul de la banda de emisión. Al igual que en absorción, estos cambios

* A tenor de lo que se ha deducido en el Capítulo 6 y se comprobará en el 8, estas dos constantes no tienen que ser iguales.

son consecuencia de la formación de un complejo con la β CD. Al excitar (fundamentalmente) al anión 1, esto es, al excitar a 450 nm, se obtiene un espectro de emisión bastante similar al que se obtiene en agua (véase la Figura 6B), lo que sugiere que las estructuras aniónicas no se encapsulan. Esto está de acuerdo con lo que se obtiene en los espectros de excitación (Figura 6A): a 450 nm coinciden las intensidades de emisión en agua y en presencia de β CD. Por otro lado, la población del anión 2, probablemente, es incluso más pequeña que la del anión 1 y, debido al solapamiento con las bandas al azul de la forma DMAL en los espectros de absorción y emisión, difícil de observar. Por tanto, se concluye que la β CD encapsula a la forma DMAL. Esta conclusión se corrobora con los resultados de los tiempos de vida que se discutirán a continuación.

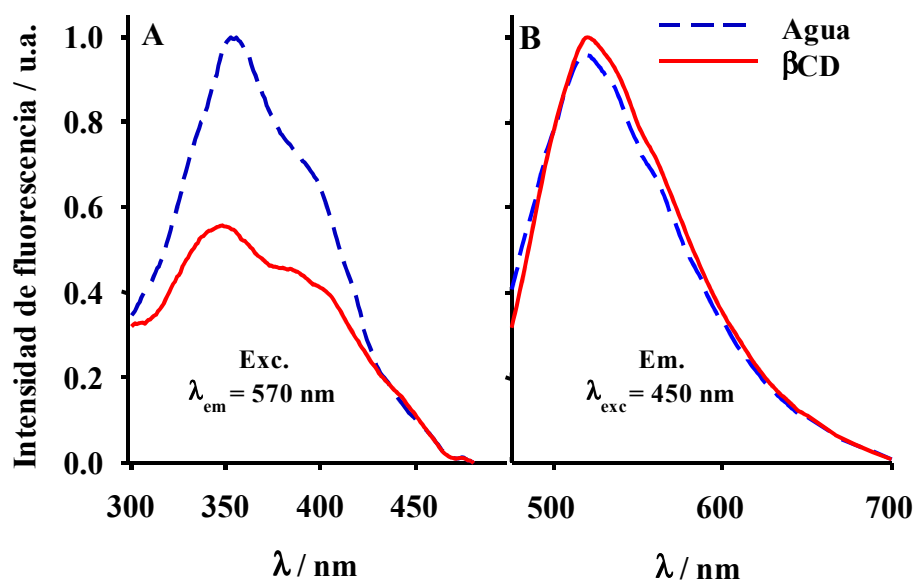


Figura 6.
A. Espectro de excitación del Lc en ausencia (---) y en presencia de β CD 5 mM (—) obtenidos a 570 nm. B. Espectro de emisión en ausencia (---) y en presencia de 5 mM de β CD (—) obtenidos al excitar a 450 nm.

7.3.2.2. *Tiempos de decaimiento de la fluorescencia.*

En presencia de β CD, excitando a 371 nm, el decaimiento de la emisión de fluorescencia se ajustó a una función tri-exponencial con unos valores de tiempo de vida de $\tau_1 = 4.2$ ns, $\tau_2 = 2.2$ ns y $\tau_3 = 0.74$ (véase la Tabla 5).

Tabla 5. Valores de los tiempos de vida (τ_i) y factores pre-exponenciales normalizados (B_i). Los tiempos de vida se obtuvieron a partir del ajuste multi-exponencial de los decaimientos de emisión del lumicromo en presencia de β -CD 5 mM a pH 6.7. La longitud de onda de excitación fue 371 nm y las longitudes de onda de observación (λ_{obs}) se indican en la tabla.

$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	τ_1 / ns ($B_1\%$)	τ_2 / ns ($B_2\%$)	τ_3 / ns ($B_3\%$)
460	(0)	(26)	(74)
500	(4)	(35)	(61)
540	4.2 (13)	2.3 (37)	0.74 (50)
580	(22)	(35)	(43)

Los dos primeros valores (τ_1 y τ_2) corresponden, respectivamente, a la forma aniónica 1, y al DMAL libre presentes en la disolución, como se asignó anteriormente. El tiempo de vida *nuevo* (τ_3) se debe a la emisión del complejo Lc/ β CD. La contribución de este tiempo de vida disminuye al incrementar la longitud de onda de observación, lo que indica que el complejo se forma con el DMAL neutro. Además, se observa una gran disminución de la amplitud del tiempo correspondiente al DMAL libre en presencia de la ciclodextrina, lo que apoya la idea de la formación del complejo DMAL/ β CD (compárense las Tablas 2 y 5).

El hecho de que el tiempo de vida del DMAL al encapsularse (τ_3) disminuya con respecto al de su forma libre (τ_2) es atribuible al carácter apolar de la cavidad de la ciclodextrina. La influencia de la polaridad sobre los tiempos de vida ha sido ampliamente estudiada. Así, los tiempos de vida obtenidos en tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo y metanol son, respectivamente, 0.36, 0.45, 0.64 y 1.04 ns.^{5,10,26} Esta importante disminución del tiempo de vida sugiere que el Lc se encapsula a través de su

fragmento de oxazina, pues es la parte más sensible a los cambios del entorno. Nótese que la encapsulación no puede ser completa, pues el tamaño del anillo de oxazina (~ 9.5 Å) es mayor que la cavidad de la β CD (~ 7.9 Å). Esto también puede verse al comparar los espectros de emisión de la forma libre y del complejo en estado sólido.²⁶ No se observan evidencias de la tautomerización DMAL \rightarrow DMIS como consecuencia de la inclusión.

El ajuste de los decaimientos de la emisión cuando se excita a 433 nm (Tabla 6) proporciona, prácticamente, los mismos tiempos que los que se obtienen al excitar a 371 nm (Tabla 5), aunque, como ocurre en ausencia de β CD, se observa una mayor contribución de τ_1 al decaimiento. También se observa una menor contribución de τ_3 al excitar a 433 nm, que confirma que la nueva especie (el complejo DMAL/ β CD) absorbe a una longitud de onda diferente (más corta) que la especie aniónica 1.

Tabla 6. Valores de los tiempos de vida (τ_i) y factores pre-exponenciales normalizados (B_i). Los tiempos de vida se obtuvieron a partir del ajuste multi-exponencial de los decaimientos de emisión del lumicromo en presencia de β -CD 5 mM a pH 6.7. La longitud de onda de excitación fue 433 nm y las longitudes de onda de observación (λ_{obs}) se indican en la tabla.

$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	τ_1 / ns	$(B_1\%)$	τ_2 / ns	$(B_2\%)$	τ_3 / ns	$(B_3\%)$
475		(24)		(32)		(44)
485		(39)		(26)		(35)
530	4.4	(77)	2.3	(5)	0.72	(18)
550		(81)		(2)		(17)
600		(73)		(9)		(18)

7.3.3 En presencia de HSA.

7.3.3.1. Espectros de absorción y de emisión.

Puesto que los espectros de emisión obtenidos en disolución tamponada a pH 7 son algo diferentes a los que se obtienen en agua sin tampón (pH 6.7), los resultados en presencia de HSA se comparan con los obtenidos en la disolución tamponada.

La Figura 7 muestra los espectros de absorción y de emisión del Lc en ausencia y en presencia de 2.5-100 μM de HSA.

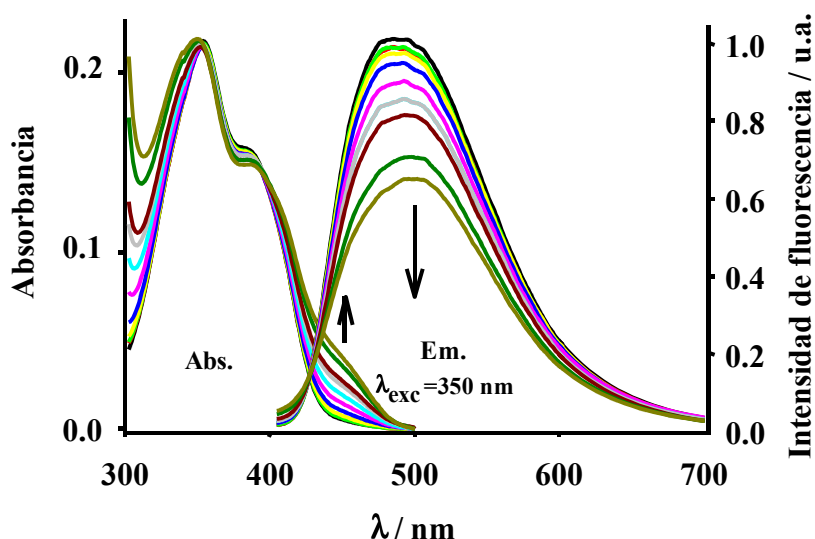


Figura 7. Espectros de absorción (Abs.) y de emisión (Em.) obtenido al excitar a 350 nm del Lc a pH 7 en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de HSA (2.5-100 μM). Las flechas indican el sentido en el que varía la intensidad de la banda correspondiente al aumentar la concentración de proteína.

La adición de la proteína apenas cambian la posición y la intensidad del máximo de absorción (véase la Tabla 4). Sin embargo, aparece una nueva banda a ~ 450 nm cuya intensidad depende de la concentración de HSA (la proteína no absorbe en esa región). La posición de esta banda se asemeja a la débil absorción observada en ausencia de HSA y a pH = 10.5 (más intensa) y que ha sido asignada al anión 1. Así pues, esta

nueva banda de absorción la hemos atribuido a la formación del complejo entre el anión 1 y la HSA.

Si se comparan los espectros de emisión obtenidos en presencia de β CD con los obtenidos en presencia de HSA, puede verse que el Lc interacciona de forma bastante diferente con ambos receptores. La adición de HSA produce una disminución de la intensidad cuando se excita a 350 nm (Figura 7) (al igual que en presencia de β CD), pero al excitar a 450 nm se observa un aumento de la intensidad (Figura 8B) (en presencia de β CD no se observaron cambios). Estos resultados son consistentes con un aumento de la población de aniones 1, debido a que esta forma se estabiliza al interaccionar con la HSA.

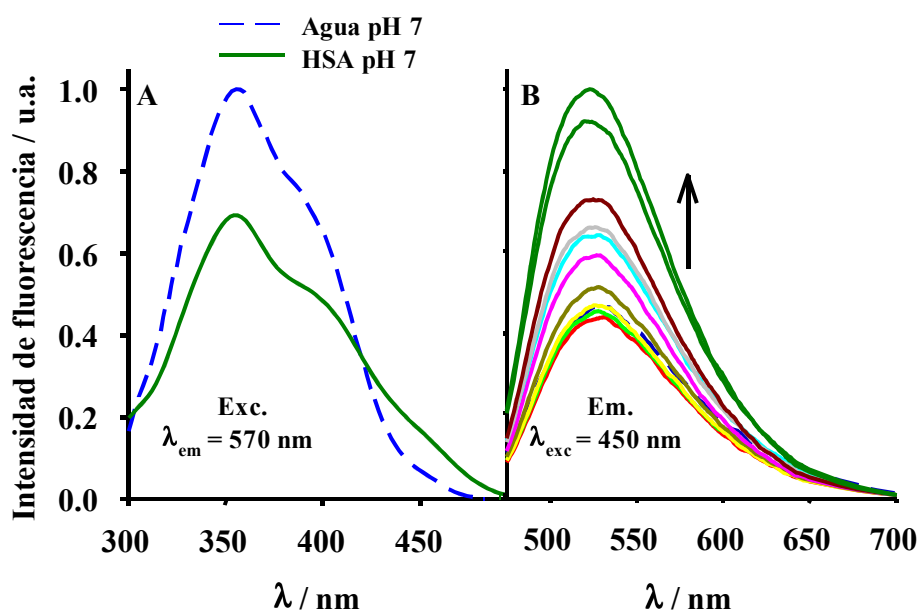


Figura 8. A. Espectro de excitación del Lc en ausencia (---) y en presencia de HSA 100 μ M (—) obtenido al observar a 570 nm. B. Espectro de emisión obtenido al excitar a 450 nm del Lc a pH 7 en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de HSA (2.5-100 μ M). La flecha indica el sentido en el que varía la intensidad de la banda al aumentar la concentración de proteína.

Más información se obtiene al inspeccionar el espectro de excitación a 570 nm y compararlo con el que se obtiene en ausencia de HSA (Figura 8A). La intensidad a \sim 450

nm es bastante mayor en presencia de HSA, lo cual puede explicarse con un aumento en la población aniónica.

Para obtener la estequiometría del complejo con HSA, se usó el método de Job.²⁷

Se midieron los cambios de absorbancia a 455 nm al variar la fracción molar de HSA.

Tabla 7. Valores de la A_{455} del Lc al variar la fracción molar de HSA, manteniendo constante la concentración total ($[Lc]+[HSA]$).

X_{HSA}	A_{455}
1	0.015
0.9	0.023
0.8	0.034
0.7	0.040
0.6	0.043
0.5	0.045
0.4	0.044
0.3	0.042
0.2	0.036
0.1	0.030
0	0.018

La representación (Figura 9A) muestra claramente que el máximo de absorción tiene lugar a $X_{HSA} = 0.5$. Por lo tanto, el complejo tiene estequiometría 1:1.

La constante de unión se obtuvo usando el ya descrito modelo de dos estados (Ecuación 1) teniendo en cuenta la estequiometría obtenida:

$$A = \frac{A_w + A_{HSA}K[HSA]}{1 + K[HSA]} \quad (2)$$

La Figura 9B muestra que la ecuación ajusta los datos experimentales y se confirma la estequiometría 1:1. El valor de K obtenido es de 9900 M^{-1} (a 293 K), que es un orden de magnitud mayor que la obtenida en β CD.

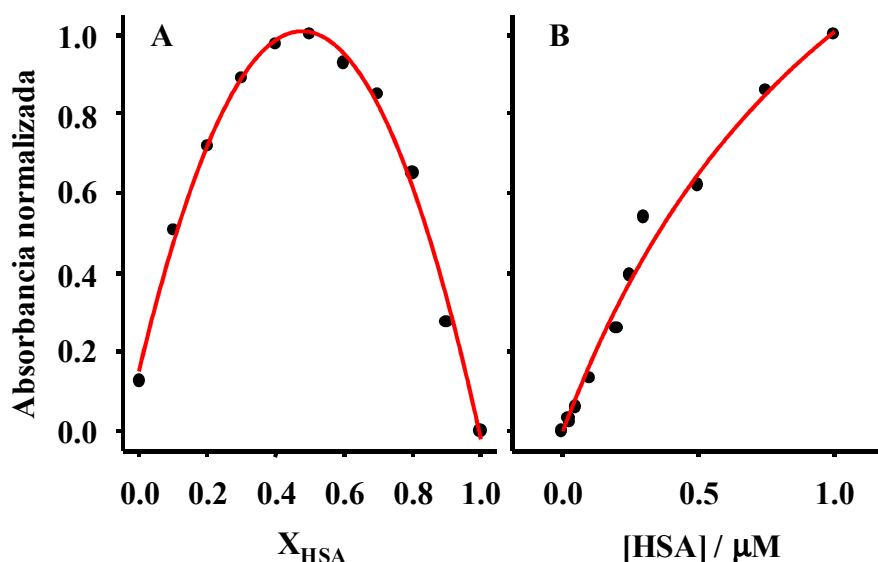


Figura 9. A. Representación de Job para el complejo Lc/HSA: valores de absorbancia (normalizados) a 455 nm del Lc a distintas fracciones molares de HSA (X_{HSA}). B. Variación de la absorbancia del Lc a 455 nm al cambiar la concentración de HSA. Los puntos (•) son los datos experimentales y la línea continua (—) el mejor ajuste de los datos a la Ecuación 2.

7.3.3.2. Tiempos de decaimiento de la fluorescencia.

Para dar cuenta del decaimiento de la fluorescencia del Lc en presencia de 100 μM de HSA se necesitó una función con cuatro exponenciales para obtener una adecuada distribución de los residuales. El ajuste se realizó fijando los valores $\tau_1 = 4.6$ ns y $\tau_2 = 2.3$ ns (tiempos de vida de las formas libres en la disolución tamponada). Este procedimiento permite reducir el número de parámetros en el proceso de re-convolución y obtener resultados razonables. Los valores obtenidos para los otros dos tiempos fueron $\tau_3 = 0.83$ ns y $\tau_4 = 0.14$ ns (véase la Tabla 8). Estos tiempos se relacionan con las formas del Lc asociadas con la proteína, ya que no se encuentran en la disolución tamponada cuando la proteína está ausente.

Tabla 8. Valores de los tiempos de vida (τ_i) y factores pre-exponenciales normalizados (B_i). Los tiempos de vida se obtuvieron a partir del ajuste multi-exponencial de los decaimientos de emisión del lumicromo en presencia de 100 μ M de HSA. La longitud de onda de excitación fue 371 nm y las longitudes de onda de observación (λ_{obs}) se indican en la tabla.

$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	τ_1 / ns	$(B_1\%)$	τ_2 / ns	$(B_2\%)$	τ_3 / ns	$(B_3\%)$	τ_4 / ns	$(B_4\%)$
450		(5)		(53)		(15)		(27)
475	4.6	(6)	2.3	(63)	0.83	(13)	0.14	(18)
500		(16)		(52)		(16)		(16)
550		(45)		(17)		(25)		(13)

Nótese que la amplitud correspondiente a τ_3 aumenta al hacerlo la longitud de onda de observación, al contrario que la correspondiente al tiempo τ_3 que se obtiene en las disoluciones de β CD. Esto sugiere un origen diferente para ambas componentes, a pesar de que sus valores son muy próximos.

Al excitar a 371 nm la suma de las contribuciones de los tiempos de vida cortos en HSA es menor que la contribución del tiempo de vida corto en β CD, lo cual queda reflejado en la Figura 10, donde se observa claramente que el decaimiento es más rápido en presencia de β CD.

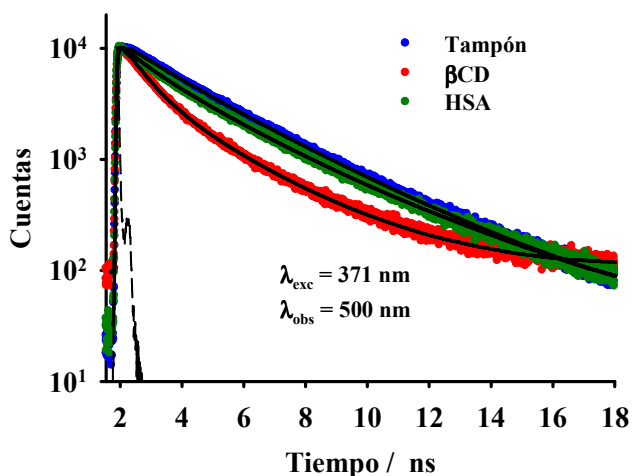


Figura 10. Decaimientos de la emisión de fluorescencia del lumicromo en disolución tamponada a pH 7 (●), en presencia de β -CD 5 mM a pH 6.7 (●) y en presencia de HSA 100 μ M a pH 7 (●). La longitud de onda de excitación fue 371 nm y la de observación 500 nm.

Al excitar a 433 nm, se observa el comportamiento contrario. En este caso, el decaimiento en la disolución de HSA es el más rápido (Figura 11) ya que la suma de las amplitudes de los tiempos de vida cortos es mayor que la que se obtiene al excitar a 371 nm, como puede verse en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de los tiempos de vida (τ_i) y factores pre-exponenciales normalizados (B_i). Los tiempos de vida se obtuvieron a partir del ajuste multi-exponencial de los decaimientos de emisión del lumicromo en una disolución 100 μ M de HSA a pH 7. La longitud de onda de excitación fue 433 nm y las longitudes de onda de observación (λ_{obs}) se indican en la tabla.

$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	τ_1 / ns	$(B_1\%)$	τ_2 / ns	$(B_2\%)$	τ_3 / ps	$(B_3\%)$	τ_4 / ns	$(B_4\%)$
475		(5)		(21)		(25)		(49)
485		(6)		(18)		(34)		(42)
530	4.7	(10)	2.3	(15)	0.83	(49)	0.14	(26)
550		(12)		(15)		(50)		(23)
580		(13)		(15)		(51)		(21)
600		(13)		(14)		(51)		(22)

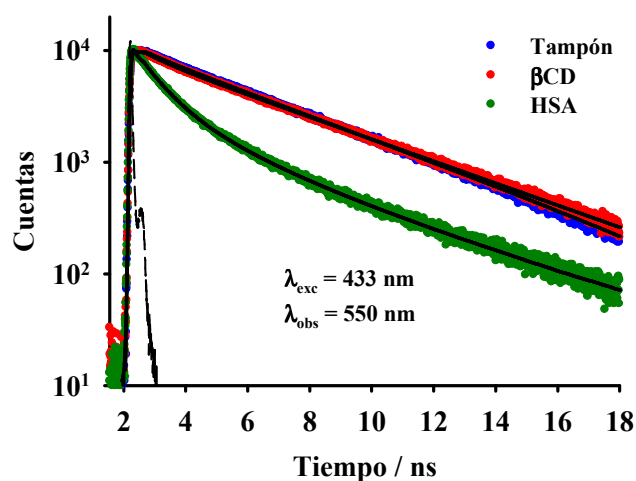


Figura 11. Decaimientos de la emisión de fluorescencia del lumicromo en disolución tamponada a pH 7 (●), en presencia de β -CD 5mM a pH 6.7 (●) y en presencia de HSA 100 μ M a pH 7 (●). La longitud de onda de excitación fue 433 nm y la de observación 550 nm.

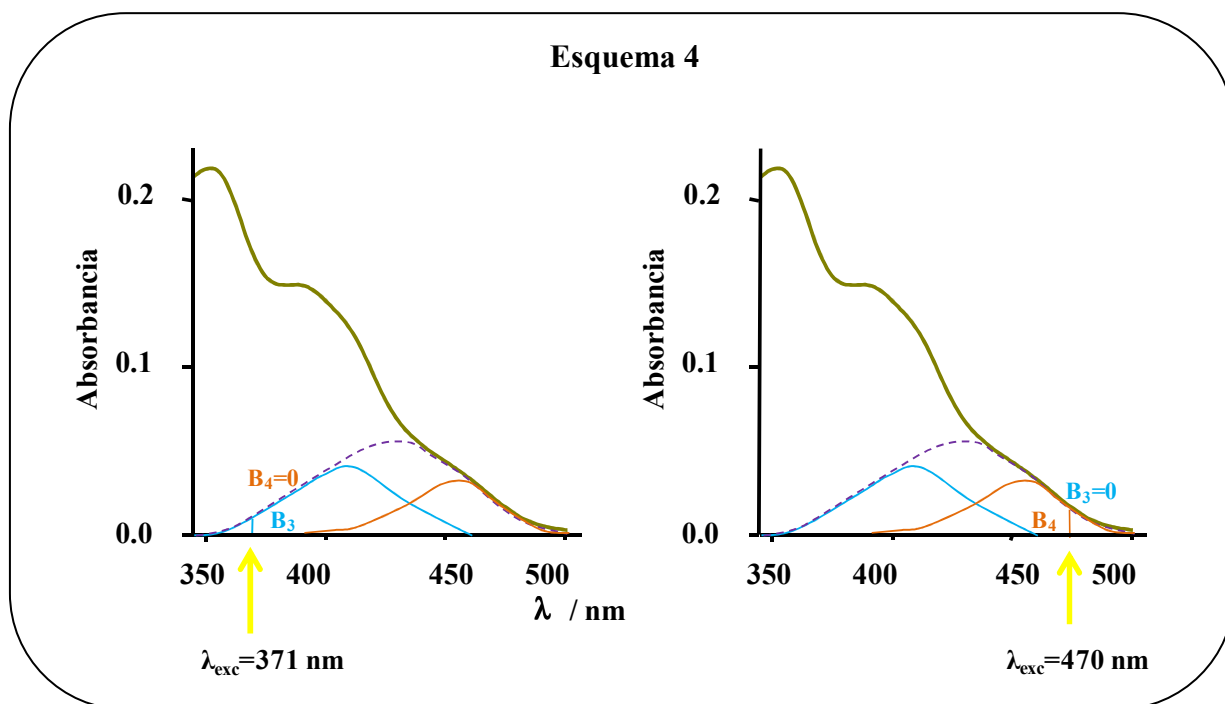
Finalmente, en presencia de HSA 100 μM , se midieron los decaimientos excitando a 470 nm. Los resultados obtenidos son muy similares a los de la Tabla 9 y se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de los tiempos de vida (τ_i) y factores pre-exponenciales normalizados (B_i). Los tiempos de vida se obtuvieron a partir del ajuste multi-exponencial de los decaimientos de emisión del lumicromo en presencia de HSA 100 μM a pH 7. La longitud de onda de excitación fue 470 nm y las longitudes de onda de observación (λ_{obs}) se indican en la tabla.

$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	τ_1 / ns	$(B_1\%)$	τ_2 / ns	$(B_2\%)$	τ_3 / ns	$(B_3\%)$	τ_4 / ns	$(B_4\%)$
530		(7)		(11)		(50)		(32)
550	4.6	(8)	2.3	(11)	0.89	(50)	0.12	(31)
580		(9)		(13)		(51)		(27)
600		(9)		(13)		(52)		(26)

Para asignar los tiempos τ_3 y τ_4 se ha tenido en cuenta que:

- La estequiometría del complejo Lc/HSA es 1:1
- En presencia de HSA aparece una única banda de absorción
- No se observan diferencias en los valores de los tiempos de vida al excitar a 371 y 470 nm
- La relación de las amplitudes B_3/B_4 no depende de la longitud de onda de excitación para una longitud de onda de observación dada. Este hecho refleja que los dos nuevos tiempos de vida corresponden a dos especies excitadas que se producen a partir de la misma especie en el estado fundamental. Porque si la nueva banda de absorción que aparece en presencia de HSA fuese la suma de dos, como se representa en el Esquema 4, la relación B_3/B_4 dependería de la longitud de onda de excitación.



La formación del complejo DMAL/HSA puede descartarse ya que es poco probable que esta forma, cuando se une a la proteína HSA, tenga en mismo espectro de absorción que el anión. Así pues, ha de ser el complejo anión 1/HSA la especie que origine esos dos nuevos tiempos de vida. El hecho de que haya dos tiempos de vida para una especie anión 1/HSA es consistente con que el anión 1 esté situado en dos entornos diferentes de la proteína. Nos obstante, si se observan los resultados obtenidos en las medidas de anisotropía (Tabla 12) puede verse que se obtienen diferentes tiempos de relajación rotacional para diferentes longitudes de onda de excitación y de observación, lo que indica la existencia de no sólo dos, sino de una distribución de complejos. En este caso, es posible considerar que las componentes de 140 y 830 ps representan dos valores concretos de una distribución.

7.3.4. Tiempos de relajación rotacional.

Para obtener información de la dinámica rotacional de los complejos formados en presencia de β CD y de HSA, se realizaron medidas de la variación temporal de la

anisotropía de emisión ($r(t)$) del Lc en agua, en presencia de 5 mM de β CD y de 100 μ M de HSA, excitando a 371 y 433 nm.

En la Figura 12 se presenta un decaimiento representativo en cada uno de estos medios con $\lambda_{exc}=371$ nm y $\lambda_{em}=500$ nm, y en la Tabla 11 los valores de los tiempos rotacionales obtenidos de los ajustes.

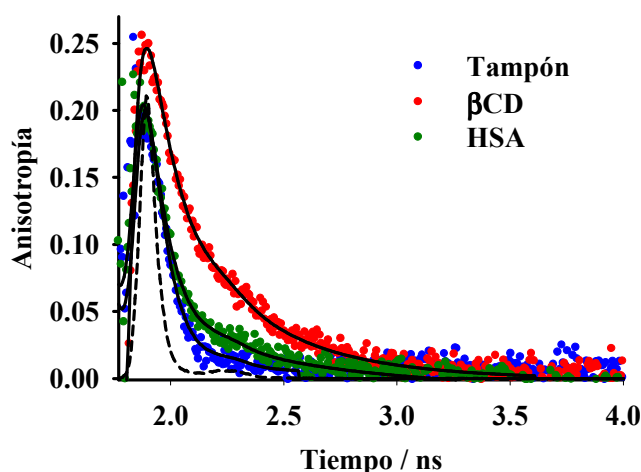


Figura 12. Decaimientos de la anisotropía de emisión del lumicromo en disolución tamponada a pH 7 (●), en presencia de β -CD 5mM a pH 6.7 (●) y en presencia de HSA 100 μ M de a pH 7 (●). La longitud de onda de excitación fue 371 nm y la de observación 500 nm.

En la disolución tamponada (pH = 7), el decaimiento se ajusta a una ecuación mono-exponencial que proporciona un tiempo rotacional de $\phi=78$ ps. La existencia de un único tiempo rotacional indica que la forma neutra y la aniónica del Lc tienen valores muy parecidos de este parámetro.

En presencia de β CD, el decaimiento de la anisotropía se ajustó a una función bi-exponencial que proporcionó los valores: $\phi_1=110$ ps y $\phi_2=440$ ps. Estos valores no cambian apreciablemente con la longitud de onda de observación (460-580). El tiempo de rotación más corto se ha asignado a la especie libre en disolución. Su valor es algo mayor que en agua pura (~ 71 ps). La diferencia puede explicarse teniendo en cuenta el

incremento de viscosidad del medio que produce la ciclodextrina.²⁸ El tiempo de vida más largo se asignó al tiempo rotacional del complejo DMAL/ β CD. Otros tiempos de rotación comparables se han obtenido con moléculas aromáticas de tamaño similar: $\phi_2=540$ ps para el complejo HAN/ β CD (HAN=1'-hidroxi-2'-acetofenona). Y 660 ps para el HAN/2,6-di-O-metil- β CD.^{23,26}

Tabla 11. Valores de los tiempos rotacionales (ϕ_i) y factores pre-exponenciales normalizados (B_i). Los tiempos rotacionales se obtuvieron de un ajuste multi-exponencial de los cambios de anisotropía en el tiempo, construida a partir de la expresión $r(t)=(I_{\parallel}-G I_{\perp})/(I_{\parallel}+G I_{\perp})$. La longitud de onda de excitación fue 371 nm y la de observación (λ_{obs}) se indica en la tabla.

Medio	$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	ϕ_1 / ps ($B_1\%$)	ϕ_2 / ns ($B_2\%$)		
Agua pH 6.7	460	71	-		
	500				
	540				
	580				
β CD	460	110	0.44		
	500			(67)	(33)
	540			(66)	(34)
	580			(74)	(26)
Disolución tampón pH 7	450	78	-		
	475				
	500				
	550				
HSA	450	90	0.95		
	475			(97)	(3)
	500			(98)	(2)
	550			(94)	(6)
			(86)	(14)	

En presencia de HSA, excitando a 371 nm, el decaimiento de la anisotropía también es biexponencial, con tiempos rotacionales de $\phi_1 = 90$ ps y $\phi_2 = 950$ ps, siendo mucho mayor la contribución del primero (Tabla 11). El valor de ϕ_1 no difiere mucho del que se obtiene en ausencia de receptores. El valor de ϕ_2 es un orden de magnitud mayor y se ha asignado al complejo formado por el Lc y la HSA. Nótese que el tiempo rotacional de la HSA es de 20 ns, lo que indica que el Lc tiene bastante libertad de movimiento dentro de la proteína.

La Figura 13 muestra el cambio temporal de la anisotropía, $r(t)$, al excitar a 433 nm y observando a 550 nm. Los valores obtenidos de los ajustes realizados se muestran en la Tabla 12.

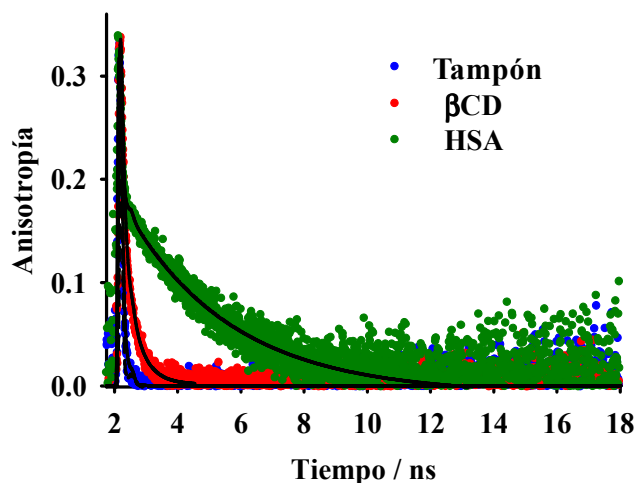


Figura 13. Decaimientos de la anisotropía de emisión del lumicromo en disolución tamponada a pH 7 (●), en presencia de β -CD 5mM a pH 6.7 (●) y en presencia de HSA 100 μ M a pH 7 (●). La longitud de onda de excitación fue 4433 nm y la de observación 550 nm.

A esta longitud de onda de excitación los valores de los tiempos rotacionales del L_c ni sus contribuciones, no cambian en el intervalo de observación. En disolución tamponada y en presencia de β CD tampoco se observa influencia de la longitud de onda de excitación. Sin embargo, en presencia de HSA el valor del tiempo rotacional ϕ_2 muestra una fuerte dependencia con la longitud de onda de excitación y con la de emisión. De hecho, excitando a 433 nm ϕ_2 pasa de 1.4 ns a 4.5 ns al observar a 475 nm y 600 nm, respectivamente. Estos cambios sugieren que existe una distribución de complejos anión1/HSA.

Tabla 12. Valores de los tiempos rotacionales (ϕ_i) y factores pre-exponenciales normalizados (B_i). Los tiempos rotacionales se obtuvieron de un ajuste multi-exponencial de los cambios de anisotropía en el tiempo, construida a partir de la expresión $r(t)=(I_{\parallel}-G I_{\perp})/(I_{\parallel}+G I_{\perp})$. La longitud de onda de excitación fue 433 nm y la de observación (λ_{obs}) se indica en la tabla.

Medio	$\lambda_{\text{obs}}/\text{nm}$	ϕ_1/ps	(B_1)	ϕ_2/ns	(B_2)
β-CD	475	110	(77)	0.48	(23)
	485		(79)		(21)
	530		(83)		(17)
	550		(79)		(21)
Disolución tampón pH 7	475	72		-	
	485				
	530				
	550				
	600				
HSA	475	100	(46)	1.4	(54)
	485		(36)	1.9	(64)
	530		(68)	2.7	(32)
	550		(64)	3.3	(36)
	580		(63)	3.9	(37)
	600		(63)	4.5	(37)

Finalmente, el valor de $r(0)$ es menor que el valor teórico de 0.4 y depende de la longitud de onda de excitación y de emisión (como puede verse en la Figura 14). El hecho de que no se alcance el valor teórico indica la existencia de un cambio ultrarrápido en la dirección del momento dipolar de la transición, que tiene lugar en una escala de tiempo menor que la resolución temporal del instrumento. Por otro lado, la dependencia de $r(0)$ con la longitud de onda (de excitación y de emisión) se debe a la presencia de dos (o más, en el caso de las disoluciones de β CD y de HSA) especies que muestran diferentes despolarizaciones ultrarrápidas y absorben/emiten en distintas regiones del espectro.

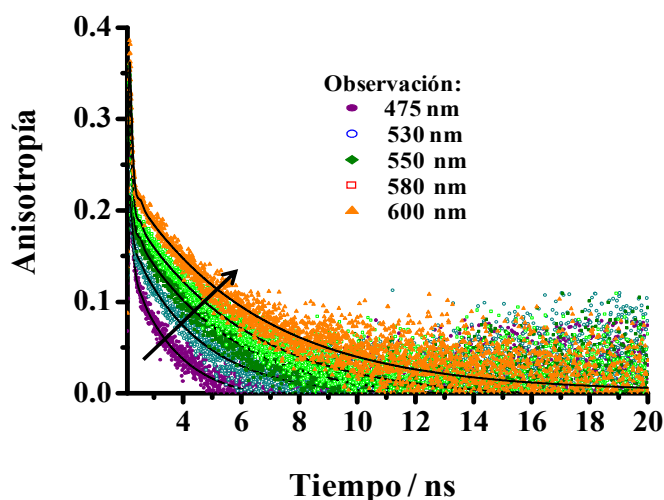


Figura 14. Decaimientos de la anisotropía de emisión del lumicromo en presencia de HSA 100 μM a pH 7. La longitud de onda de excitación fue 4433 nm y las de observación fueron 550 nm, 475, 530, 550, 580 y 600 nm. La flecha indica en sentido en el que cambian las curvas al aumentar la longitud de onda de observación..

7.4. Conclusiones.

Las medidas en estado estacionario y las resueltas en el tiempo indican que la βCD y la HSA interaccionan con diferentes formas del lumicromo. En disolución acuosa tamponada, los tiempos de emisión de la forma neutra y de la aniónica son 2.3 y 4.6 ns, respectivamente. La βCD interacciona, fundamentalmente, con la forma neutra (DMAL) y hace que disminuya su tiempo de vida hasta 0.74 ns. En las disoluciones de HSA se ha determinado una estequiometría 1:1 para el complejo y una constante de unión de 9900 M^{-1} . La proteína induce la formación de la especie aniónica 1 en el estado fundamental. Los dos tiempos de vida obtenidos para el complejo del lumicromo con la HSA (0.14 y 0.83 ns) pueden asignarse a una única forma aniónica (el anión 1) que interacciona de forma compleja con la proteína. Los experimentos de anisotropía resuelta en el tiempo confirman que la interacción del Lc con la HSA es más fuerte que con la βCD .

7.5. Referencias.

1. Corbin, F. Bus. Briefing: Med. DeVice Manuf. Technol. 1 (2002).
2. Chastain, J.; McCormick, D.B. *Flavin metabolites*, in F. Muller (Ed.), *Chemistry and Biochemistry of Flavoenzymes*, CRC Press, Boston (1991), p. 196.
3. Fieschi, F.; Niviere, V.; Frier, C.; Decout, J.-L.; Fontecave, M. *J. Biol. Chem.* **270**, 30392 (1995).
4. Sikorska, M.; Sikorska, E.; Koziolowab, A.; Gonzalez Morenoc, R.; Bourdelandec, J.L.; Steerd, R.P.; Wilkinson, F. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **60**, 114 (2001).
5. Sikorska, E.; Sikorski, M.; Steer, R.P.; Wilkinson, F.; Worrall, D.R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 2347 (1998).
6. Joshi, P.C. *Indian J. Biochem. Biophys.* **26**, 186 (1989).
7. Sikorski, M.; Prukała, D.; Insińska-Rak, M.; Khmelinskii, I.; Worrall, D.R.; Williams, S.L.; Hernando, J.; Bourdelande, J.L.; Koput, J.; Sikorska, E. *J. Photochem. Photobiol. A* **200**, 148 (2008).
8. Miskolczy, Z.; Biczok, L. *Chem. Phys. Lett.* **411**, 238 (2005).
9. Koziol, J. *J. Photochem. Photobiol.* **5**, 41 (1966).
10. Sikorska, E.; Khmelinskii, I.V.; Prukała, W.; Williams, S.; Patel, M.; Worrall, D.R.; Bourdelande, J.L.; Koput, J.; Sikorski, M. *J. Phys. Chem. A* **108**, 1501 (2004).
11. Miskolczya, Z.; Biczoka, L.; Gornerb, H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **207**, 47 (2009).
12. Lasser, N.; Feitelson, J. *Photochem. Photobio.* **25**, 451 (1977).
13. Grininger, M.; Zeth, K.; Oesterhelt, D. *J. Mol. Biol.* **357**, 842 (2006).
14. He, X. M.; Carter, D.C. *Nature* **358**, 209 (1992).
15. Carter, D.C.; Ho, J.X. *Adv. Protein Chem.* **45**, 153 (1994).
16. Wardell, M.; Wang, Z.; Ho, J.X.; Robert, J.; Ruker, F.; Ruble, J.; Carter, D.C. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **291**, 813 (2002).
17. Leggio, C.; Galantini, L.; Pavel, N.V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6741 (2008).
18. Peters, T. *All About Albumin*; Academic Press: New York, 1996.
19. (a) Sudlow, G.; Birkett, D. J.; Wade, D.N. *Mol. Pharmacol.* **11**, 824 (1975). (b) Sudlow, G.; Birkett, D. J.; Wade, D.N. *Mol. Pharmacol.* **12**, 1052 (1976).
20. Il'ichev, Y.V.; Perry, J.L.; Simon, J.D. *J. Phys. Chem. B* **106**, 452 (2002).
21. Organero, J.A.; Tormo, L.; Douhal, A. *Chem. Phys. Lett.* **363**, 409 (2002).

22. Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd Edition (Springer, New York, 2006, pág. 7).
23. Song, P.-S.; Sun, M.; Koziolowa, A.; Koziol, J. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4319 (1974).
24. Sarkar, B.; Das, U.; Bhattacharyya, S.; Bose, S.K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 1807 (1995).
25. VanEtten, R.L.; Sebastian, J.F.; Clowes, G. A.; Bender, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3242 (1967).
26. Mir, M.; Sikorska, E.; Sikorski, M.; Wilkinson, F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 1095 (1997).
27. Job, P. *Ann. Chim.* **10**, 113 (1928).
28. Tormo, L.; Organero, J.A.; Douhal, A. *J. Phys. Chem. B* **109**, 17848 (2005).

Capítulo 8

Comprobación experimental de las ecuaciones de procesos de quenching en condiciones de geometría restringida en situación de intercambio lento de la especie excitada.

8.1.	Introducción.....	265
8.2.	Parte experimental.....	267
	8.2.1. Reactivos.....	267
	8.2.2. Espectros de absorción.....	268
	8.2.3. Espectros de emisión.....	268
	8.2.4. Medidas de rendimientos cuánticos.....	269
	8.2.5. Medidas de tiempos de decaimiento de la fluorescencia.....	270
8.3.	Resultados.....	270
	8.3.1. Espectros de absorción.....	270
	8.3.2. Espectros de emisión.....	270
	8.3.2.1. Estabilidad de las disoluciones.....	270
	8.3.2.2. Influencia de la β CD.....	271
	8.3.2.3. Influencia del quencher y de la β CD.....	272
	8.3.2.4. Rendimientos cuánticos.....	276
	8.3.3. Tiempos de decaimiento de la fluorescencia.....	277
8.4.	Discusión.....	279
	8.4.1. Obtención de los coeficientes a_f y a_b	279
	8.4.2. Obtención de K_{app}	281
8.5.	Comentarios finales.....	283
8.6.	Referencias.....	284

8.1. Introducción.

Como se indicó en el Capítulo 6, el Modelo de Pseudofase se cumple (al menos formalmente) para reacciones en estado excitado en el límite de intercambio lento. Por ejemplo, la variación de la constante de *quenching* del $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ por $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en presencia de concentraciones variables de micelas de AOT se ajusta a la Ecuación del Modelo de Pseudofase (Ecuación 1),¹ como puede verse en la Figura 1A.

$$k_{obs} = \frac{k_f + k_b K[M]}{1 + K[M]} \quad (1)$$

Este ajuste proporciona un valor para la constante de unión del complejo de rutenio a las micelas de 465 M^{-1} . Esta constante es, de hecho, próxima a la constante de unión del $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a las micelas de AOT ($K= 303 \text{ M}^{-1}$), obtenida del ajuste a la Ecuación 1 de

las constantes de velocidad de la oxidación de dicho complejo por $S_2O_8^{2-}$. Los datos correspondientes a esta reacción² aparecen en la Figura 1B.

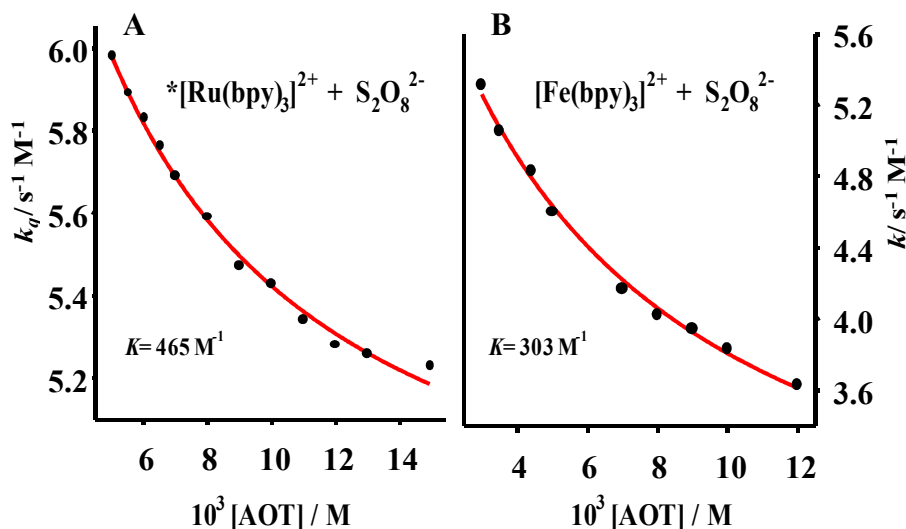


Figura 1. Representación de la constante de velocidad para la reacción: A. entre el $*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ y el $S_2O_8^{2-}$ y B. entre el $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ y el $S_2O_8^{2-}$ a distintas concentraciones de micelas de AOT. Los puntos (•) son los datos experimentales y la línea continua (—) es el mejor ajuste de los datos a la Ecuación 1.

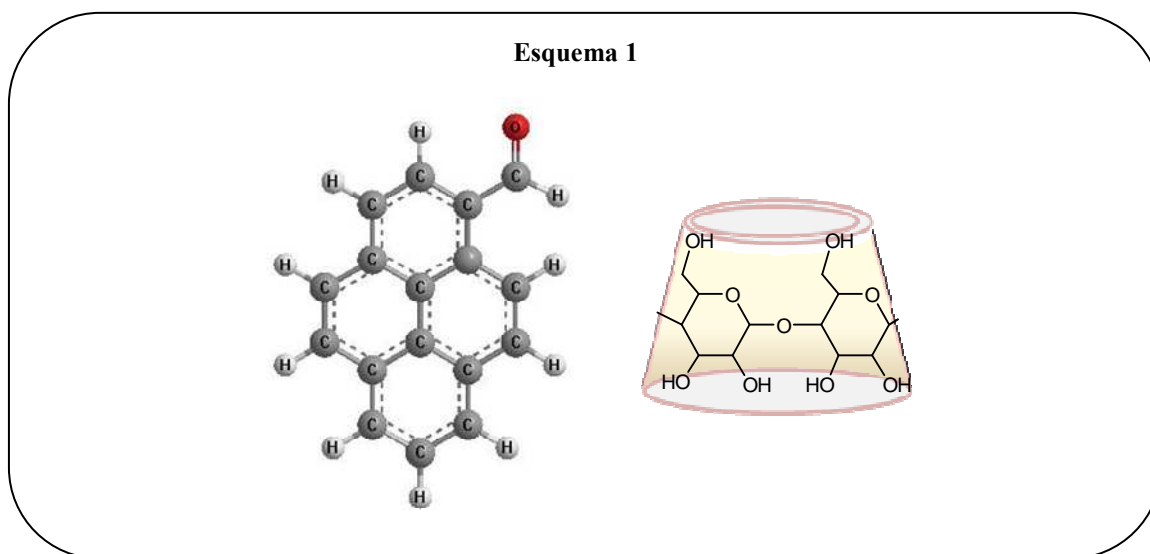
En el Capítulo 6 (sección 6.3.2.) se desarrolló una formulación que explica el comportamiento que acaba de describirse, esto es, por qué se cumple (formalmente) el modelo de Pseudofase en condiciones de intercambio lento. El objetivo de este capítulo es comprobar experimentalmente y cuantitativamente esa formulación, que puede resumirse en las siguientes ecuaciones:

$$(K_{SV})_{app} = \frac{(K_{SV})_f + K_{app}[M](K_{SV})_b}{1 + K_{app}[M]} \quad (2a)$$

$$K_{app} = K \frac{a_b}{a_f} \quad (2b)$$

Para ello se escogió como reacción de prueba el proceso de *quenching* del 1-pirenocarboxialdehído por I^- en presencia de β -ciclodextrina (y terc-butanol). En el Esquema 1 se han representado la sonda y el receptor. La selección de este sistema se

debe a que, como consecuencia del carácter neutro del receptor, es posible considerar que el *quencher* se distribuye homogéneamente en toda la disolución, de forma que $[Q_f]=[Q_b]$. No es de esperar que esta igualdad se cumpla, por ejemplo, en el caso en el que los receptores sean micelas cargadas, cuando el *quencher*, como en este caso, también lo está. Por otra parte, el tiempo de vida del 1-pirenocarboxialdehído (~ 5 ns) garantiza que el sistema se encuentra en el límite de intercambio lento.



8.2. Parte experimental.

8.2.1. Reactivos.

El 1-pirenocarboxialdehído (PyCHO), el terc-butanol (t-BuOH) y el sulfato de quinina (QUI), de especificación USP, fueron de Sigma-Aldrich. El PyCHO se recristalizó en etanol antes de usarse. La β -ciclodextrina (β CD) es un compuesto comercial de Fluka y se usó sin ninguna purificación posterior. El KI y el NaCl fueron de Merck y el H_2SO_4 al 95% de Prolabo. El agua empleada para preparar las disoluciones se obtuvo de un

sistema Millipore Milli-Q Water System. La conductividad del agua fue siempre menor de 10^{-6} S m^{-1} .

8.2.2. Espectros de absorción.

Los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 500 (Varian).

Se registró el espectro de absorción de una disolución que contenía $[\text{PyCHO}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en t-BuOH, durante 30 minutos.

También se registraron los espectros de absorción necesarios para las determinaciones de los rendimientos cuánticos (sección 8.2.4). Estos es, de disoluciones que contenían $[\text{PyCHO}] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ al 1% (v/v) de t-BuOH, en presencia de βCD 10 mM y KI 0.01 M, en ausencia de ambos y en presencia de cada uno de ellos. (La fuerza iónica fue ajustada con NaCl hasta 0.1 M). Y también el espectro de una disolución de QUI $3.5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ en H_2SO_4 1 M.

8.2.3. Espectros de emisión.

Los espectros de emisión se obtuvieron en un espectrofluorímetro PTI Fluorescence Master Systems, Photon Technology International, equipado con una lámpara de arco de xenon LPS-220B y un sistema tipo Peltier para controlar la temperatura. Las disoluciones empleadas contenían PyCHO a concentración $5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, así como t-BuOH al 1% (v/v), concentraciones variables de KI dentro del intervalo 0 - 0.1 M y NaCl para ajustar la fuerza iónica a 0.1 M. Las concentraciones de βCD se variaron dentro del rango 0 - 9 mM.

El empleo de bajas concentraciones de sonda permite eliminar los posibles efectos de auto-agregación y de filtro interno.³ La longitud de onda de excitación fue siempre 356 nm y se observó la emisión en el intervalo 380-600 nm. Se tomaron los datos de intensidad a la longitud de onda de emisión del máximo, esto es, a 472 nm. La rendija

de excitación se abrió a 0.5 nm y la de emisión a 2 nm. La velocidad de barrido se mantuvo a $2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para las medidas de los rendimientos cuánticos se preparó una disolución de QUI a concentración $3.5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ en H_2SO_4 1 M.

8.2.4. Medidas de rendimientos cuánticos.

La determinación de los rendimientos cuánticos se realizó empleando un método basado en la comparación de las áreas de los espectros de fluorescencia de una sustancia estándar y el de la sustancia cuyo rendimiento cuántico se quiere determinar (PyCHO). Ambos espectros se obtuvieron en las mismas condiciones (longitud de onda de excitación, intervalo de emisión y apertura de las rendijas). Como sustancia estándar se empleó QUI en H_2SO_4 1M. En estas condiciones $\Phi_{QUI} = 0.546$. El rendimiento cuántico del 1-pirenocarboxialdehído viene dado por:⁴

$$\Phi_{Py} = \Phi_{QUI} \frac{A_{QUI} F_{Py} \eta_{QUI}}{A_{Py} F_{QUI} \eta_{Py}} \quad (3)$$

A_i es la absorbancia de i ($i=Py, QUI$) a la longitud de onda de excitación (356 nm), F_i es el área integrada de la banda de emisión y η_i es el índice de refracción de la disolución que contiene a i . La concentración de QUI en la disolución ($3.5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ en H_2SO_4 1 M) fue tal que su absorbancia era prácticamente igual a la de las disoluciones con una $[\text{PyCHO}] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ al 1% (v/v) de t-BuOH. Se observó que la absorbancia de las disoluciones que contenían al PyCHO no cambiaba al añadir $[\beta\text{-CD}] = 10 \text{ mM}$ ni tampoco en presencia de $[\text{KI}] = 0.01 \text{ M}$. Por tanto, $A_{QUI}/A_{Py} = 1$ en todos los casos. Se supuso que la relación entre los índices de refracción de las disoluciones de quinina y de 1-pirenocarboxialdehído era la unidad.

8.2.5. Medidas de tiempos de decaimiento de la fluorescencia.

Los tiempos de vida del estado excitado del PyCHO se midieron en un espectrofotómetro Edinburg Analytical Instruments FL-900 a través de la técnica *time-correlated single-photon counting*. Los decaimientos se adquirieron hasta alcanzar en el pico 10^4 cuentas y se analizaron mediante un proceso de deconvolución iterativo basado en el algoritmo de Marquardt.⁵ La calidad del ajuste se midió a través del valor de χ^2 ($\chi^2 = \sum |F_i - f_i|^2$; F_i es el valor del dato i -ésimo y f_i el valor obtenido del ajuste) y de la forma de las funciones de los residuales.

Las disoluciones empleadas contenían PyCHO a concentración $5 \cdot 10^{-7}$ M, así como t-BuOH al 1% (v/v) y NaCl 0.1 M. En la experiencia en presencia de β CD, la concentración empleada de ésta fue 9 mM .

8.3. Resultados.

8.3.1. Espectros de absorción.

Mediante medidas de absorbancia se comprobó la estabilidad de las disoluciones que contenían $[\text{PyCHO}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M en t-BuOH puro. Se observó que las disoluciones eran estables durante al menos 30 minutos (véase la Figura 2).

8.3.2. Espectros de emisión.

8.3.2.1. Estabilidad de las disoluciones.

Las disoluciones finales con $[\text{PyCHO}] = 5 \cdot 10^{-7}$ M, 1% (v/v) de t-BuOH se prepararon a partir de una disolución de $[\text{PyCHO}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M en t-BuOH puro (cuya estabilidad se comprobó mediante medidas de absorción; véase la Figura 2). La estabilidad de la

disolución diluida se comprobó mediante medidas de intensidad de emisión y se encontró que eran estables durante al menos una hora.

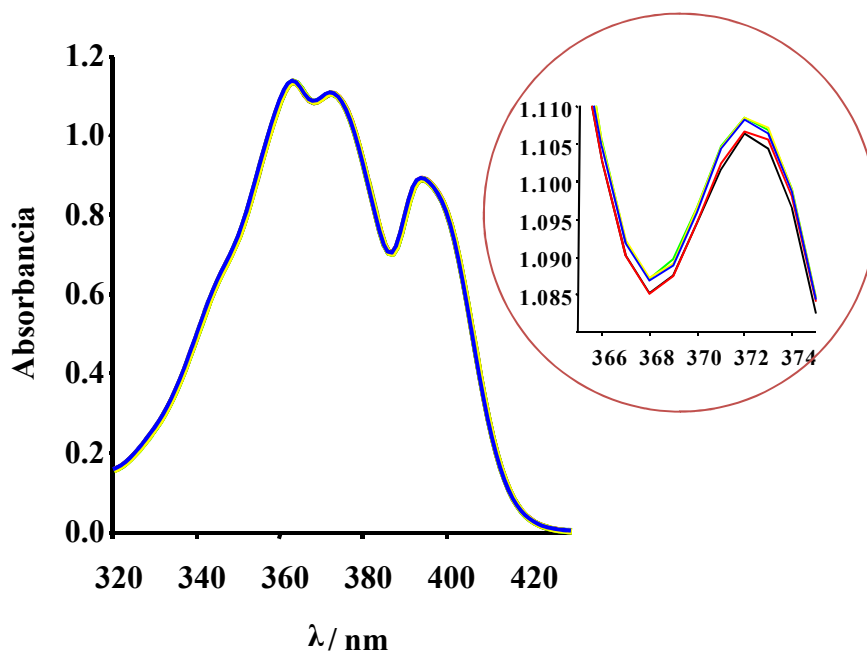


Figura 2. Espectros de absorbancia de una disolución de 1-pirenocarboxialdehído $5 \cdot 10^{-5}$ M en t-BuOH puro adquiridos cada 5 minutos durante media hora. La figura insertada es una ampliación.

8.3.2.2. Influencia de la β CD.

En la Tabla 1 se dan los valores de intensidad de emisión relativa del 1-pirenocarboxialdehído en función de la concentración de β CD. Como puede verse la intensidad disminuye al aumentar la concentración del receptor.

Estas medidas se realizaron con el fin de obtener la verdadera constante de unión del 1-pirenocarboxialdehído a la ciclodextrina. Para ello, los datos se ajustaron a la Ecuación 4. Este ajuste proporcionó un valor de $K=1100 \text{ M}^{-1}$.

$$I_{rel} = \frac{(I_{rel})_f + (I_{rel})_b K[M]}{1 + K[M]} \quad (4)$$

En la Figura 3 se han representado tanto los datos de intensidad como el mejor ajuste conseguido.

Tabla 1. Intensidades de emisión/u.a. del 1-pirenocarboxialdehído al 1% (v/v) de t-BuOH y NaCl 0.1 M a distintas concentraciones de β CD.

$10^{-3} [\beta\text{CD}] / \text{M}$	I/I_0
0	1
0.030	0.99
0.060	0.99
0.070	0.98
0.090	0.98
0.10	0.98
0.30	0.98
0.60	0.93
1.2	0.87
3.0	0.81
4.2	0.80
6.0	0.78
7.2	0.79
9.0	0.79
10	0.78
12	0.78
13	0.78
14	0.78
15	0.78

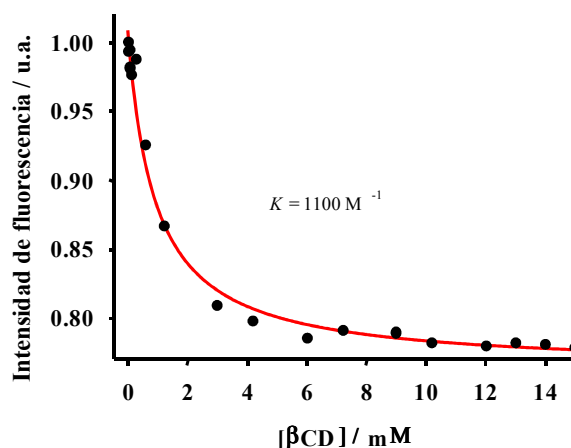


Figura 3. Intensidad de fluorescencia/u.a. del 1-pirenocarboxialdehído* a distintas concentraciones de β CD.

8.3.2.3. Influencia del quencher y de la β -CD.

Para obtener los valores de $(K_{SV})_{app}$ que aparecen en la Ecuación 2a se realizaron medidas de intensidad a distintas concentraciones de *quencher* para cada concentración de ciclodextrina estudiada. La fuerza iónica se ajustó siempre hasta 0.1 M con NaCl, tras comprobar que el cloruro no afectaba a la intensidad de emisión de las disoluciones de 1-pirenocarboxialdehído.

En la Figura 4, a modo de ejemplo, aparecen los espectros de emisión obtenidos en ausencia y en presencia de 9 mM de la ciclodextrina y concentraciones variables de KI. En dicha figura puede verse con claridad el efecto protector de la ciclodextrina.

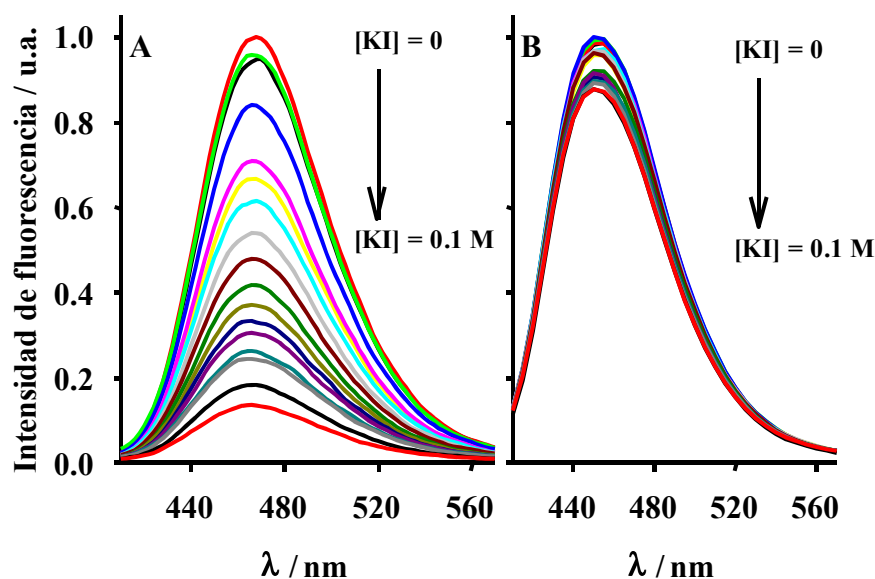


Figura 4. Espectros de emisión del 1-pirenocarboxialdehído a distintas concentraciones de KI en ausencia de β CD (A) y en presencia de β CD 9 mM (B).

En la Figura 5 aparecen las representaciones de Stern-Volmer en ausencia de ciclodextrina, realizadas con valores de intensidad y con tiempos de vida. Puede verse que la linealidad en los datos de intensidad se pierde a partir de $[KI]= 0.08$ M debido a la presencia de *quenching* estático. Por tanto, en lo que sigue, sólo se considerarán las medidas de intensidad realizadas hasta dicha concentración de yoduro.

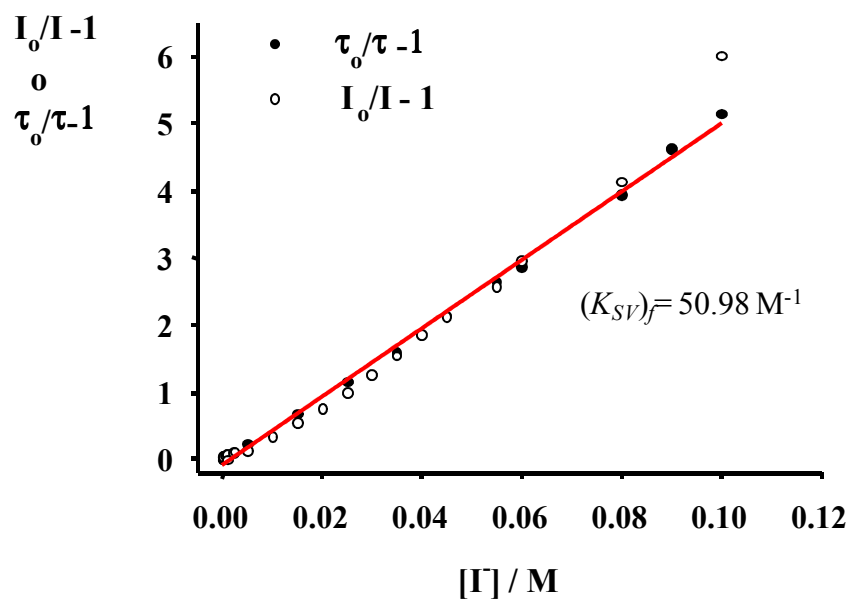


Figura 5. Representación de Stern-Volmer con tiempos de decaimiento (●) y con intensidades de emisión de la fluorescencia (○) para el 1-pirenocarboxialdehído en disolución acuosa al 1% (v/v) de t-BuOH.

Los valores de $I/I_0 - 1$ obtenidos a distintas concentraciones de ciclodextrina y de *quencher* se recogen en la Tabla 2. La representación de estos datos se muestra en la Figura 6.

Tabla 2. Valores de I/I_0-1 del 1-pirenocarboxialdehído a distintas concentraciones de KI y de β CD.

$[\beta\text{CD}]/\text{mM}$	0	0.1	0.3	0.5	1	2
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$2.5 \cdot 10^{-4}$	-	-0.11	-0.03	-0.04	0.08	-0.01
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.057	-0.06	-0.03	0.03	0.10	-0.02
$2.0 \cdot 10^{-3}$	-	-0.02	0.03	0.02	0.04	-0.01
$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.23	0.16	0.13	0.07	0.17	0.05
0.010	-	0.40	0.30	0.20	0.18	0.07
0.015	0.68	0.67	0.44	0.30	0.32	0.09
0.020	-	0.95	0.75	0.39	0.41	0.15
0.025	1.2	0.99	0.72	0.51	0.42	0.16
0.030	-	1.2	0.84	0.63	0.55	0.20
0.035	1.6	1.5	1.0	0.72	0.53	0.24
0.040	-	1.7	1.2	0.85	0.57	0.20
0.045	2.1	1.9	1.5	0.94	-	0.22
0.050	-	2.1	1.7	0.91	0.75	0.28
0.055	2.6	2.7	1.7	1.1	0.79	0.28
0.060	2.9	2.5	1.8	1.2	0.76	0.35
0.080	3.9	3.8	2.4	1.5	0.95	0.40
0.090	4.6	-	-	-	-	-
0.10	5.1	-	-	-	-	-

$[\beta\text{CD}]/\text{mM}$	3	4	5	6	9
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.14	0.08	-	-0.02	0.00
$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.16	0.06	0.10	-0.01	-
$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.21	0.07	-	0.01	-
$8.0 \cdot 10^{-3}$	0.22	0.09	0.13	0.03	-0.01
0.010	0.28	0.12	0.16	-	0.02
0.015	0.31	0.14	-	0.08	0.01
0.020	-	0.16	0.18	0.12	0.02
0.025	-	0.13	-	0.12	0.04
0.030	0.40	0.19	0.14	0.14	0.07
0.035	0.44	0.18	-	0.12	-
0.040	0.44	0.24	0.26	-	0.10
0.045	0.46	0.27	-	0.15	0.08
0.050	0.49	0.25	0.24	0.15	0.10
0.055	0.51	0.27	-	0.18	-
0.060	0.54	0.20	0.34	0.20	0.09
0.080	0.49	0.25	0.34	0.23	0.13

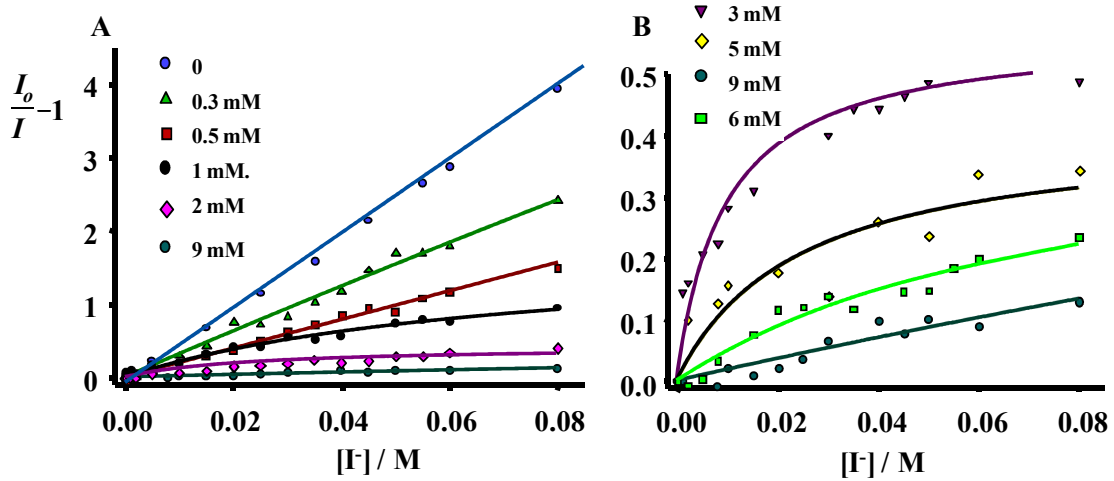


Figura 6. A. Representación de Stern-Volmer a distintas concentraciones de β CD. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas el mejor ajuste a una ecuación del tipo $(a+b[KI])/(1+c[KI])$. B. Es una ampliación de la Figura 6A.

8.3.2.4. Rendimientos cuánticos.

Los espectros de emisión obtenidos para la determinación del rendimiento cuántico de los sistemas de interés se muestran en la Figura 7.

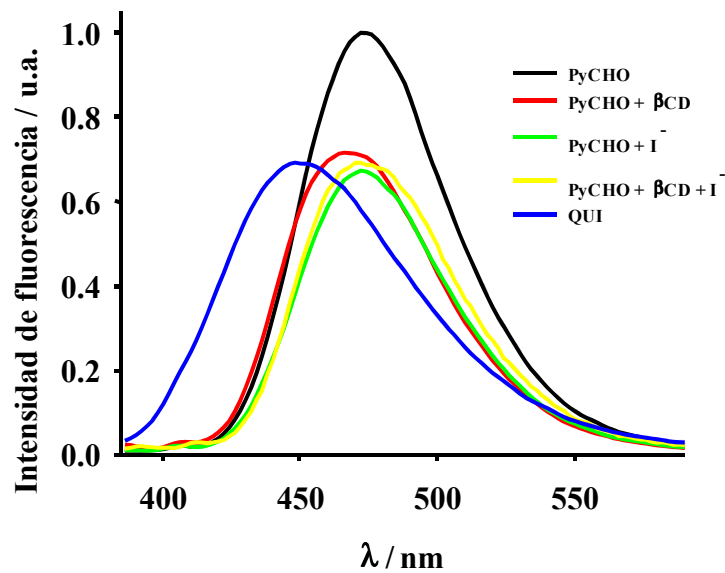


Figura 7. Espectros de emisión de disoluciones de 1-pirenocarboxialdehído en ausencia de KI y de β CD, en presencia de ambos y en presencia de cada uno de ellos por separado y de quinina en H_2SO_4 1M.

Las relaciones entre las áreas de los espectros de PyCHO y el de QUI proporcionan los valores de rendimiento cuántico que aparecen en la Tabla 3, obtenidos mediante la Ecuación 3.

Tabla 3. Rendimientos cuánticos de la disoluciones de 1-pirenocarboxialdehído en ausencia de KI y de β CD, en presencia de ambos y en presencia de cada uno de ellos por separado.

$[\beta\text{CD}] / \text{M}$	$[\text{KI}] / \text{M}$	Φ
0	0	0.599
0	0.01	0.411
0.01	0	0.455
0.01	0.01	0.442

A modo de comprobación, se midieron los rendimientos cuánticos de la QUI en H_2SO_4 0.1M (0.52) y del PyCHO en metanol (0.15). Los valores obtenidos coinciden con los que aparecen en la literatura.^{6,7}

8.3.3. Tiempos de decaimiento de la fluorescencia.

Los datos del decaimiento de la fluorescencia se ajustaron, tanto en presencia como en ausencia de β CD, a una ecuación bi-exponencial del tipo:

$$R(t) = A + B_0 \exp(-t/\tau_0) + B_1 \exp(-t/\tau_1) \quad (5)$$

La calidad de los ajustes puede verse en la Figura 8.

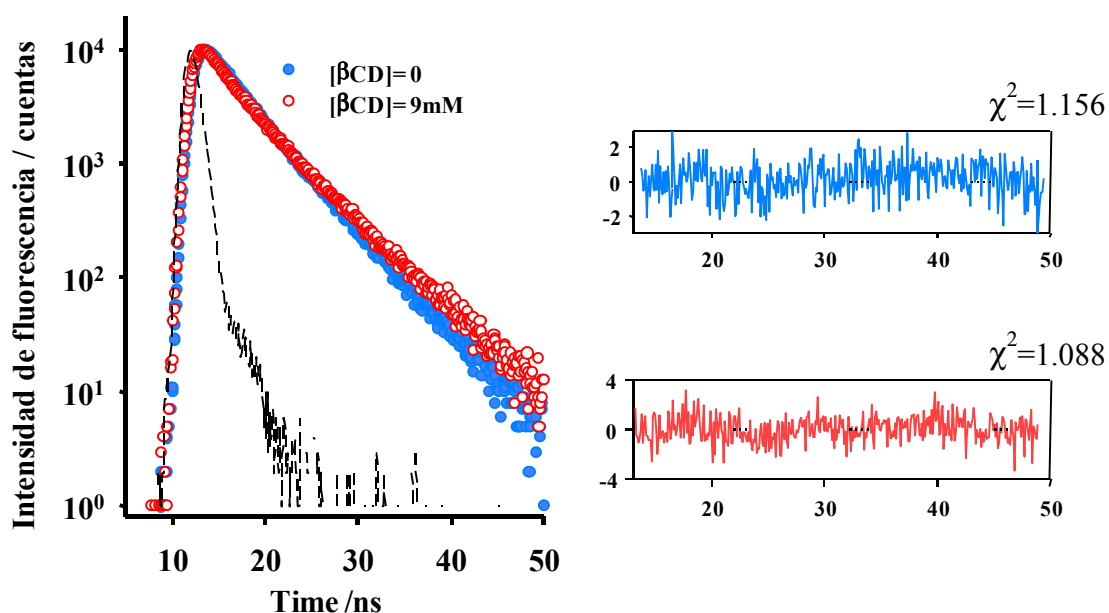


Figura 8. Decaimiento de la intensidad de emisión del 1-pirenocarboxialdehído en ausencia (●) y en presencia de 9 mM de β CD (○).

En ausencia de ciclodextrina, los tiempos de vida que se obtuvieron fueron $\tau_{of} = 4.58$ ns ($B_{of} = 85\%$) y $\tau_{1f} = 1.94$ ns ($B_{1f} = 15\%$). De acuerdo con la bibliografía, el tiempo de vida del 1-pirenocarboxialdehído en agua es de 5.1 ns y disminuye algo en presencia de alcoholes.^{7,8} Por tanto, se ha asignado el tiempo de vida de 4.58 ns al 1-pirenocarboxialdehído al 1% en t-BuOH (y NaCl 0.1 M). En presencia de 9 mM de β CD también se obtuvo el mismo tiempo de vida corto y un tiempo de vida algo más largo de $\tau_{ob} = 5.2$ ns ($B_{ob} = 80\%$). Así pues, se han tomado los tiempos de vida que aparecen en la Tabla 4.

Tabla 4. Tiempos de vida del 1-pirenocarboxialdehído libre (*f*) y unido a la β CD (*b*) en ausencia de *quencher*.

τ_{of} / ns	τ_{ob} / ns
4.58	5.20

No ha sido posible asignar τ_1 . Para intentar descartar la existencia de impurezas, el 1-pirenocarboxialdehído fue recristalizado en etanol y también se realizó una media del

tiempo de vida en MeOH puro, obteniendo un valor de 1.95 ns, que coincide con el que se da en la bibliografía.⁷

8.4. Discusión.

8.4.1 Obtención de los coeficientes a_f y a_b .

Como se ha establecido en la Introducción de este capítulo, la constante aparente se relaciona con la verdadera constante de unión ligando/receptor *en el estado fundamental* mediante la Ecuación 2b. Evidentemente, comprobar esta relación implica la determinación de los coeficientes a_f y a_b . Al obtener la expresión de estos coeficientes que aparece en la sección 6.3.2.2., con el fin de simplificar el tratamiento, se realizaron dos aproximaciones:

- ❶ Que $[Q_f]=[Q_b]$
- ❷ Que la sonda regresa a su estado fundamental sólo mediante procesos radiativos.

La primera aproximación puede mantenerse teniendo en cuenta el carácter neutro del receptor. Pero es evidente que la segunda condición no se cumple, pues $\Phi_{py} \neq 1$. En consecuencia, es necesario modificar las expresiones de a_b y a_f dadas en el Capítulo 6.

Estas ecuaciones quedan en la forma:

$$a_f = \frac{k_{of}}{k_{of} + k_{nf} + k_{qf}[Q]} \quad (6a)$$

$$a_b = \frac{k_{ob}}{k_{ob} + k_{nb} + k_{qb}[Q]} \quad (6b)$$

Con los datos que disponemos podemos obtener los parámetros a_b y a_f a partir los valores de rendimiento cuántico y de los tiempos de vida de los que disponemos, ya que:

$$k_{of} = \frac{\Phi_{of}}{\tau_{of}} \quad k_{nf} = k_{of} \frac{1 - \Phi_{of}}{\Phi_{of}} \quad k_{qf} = \frac{k_{of}}{[Q]} \left(\frac{1}{\Phi_{qf}} - \frac{1}{\Phi_{of}} \right) \quad (7a)$$

$$k_{ob} = \frac{\Phi_{ob}}{\tau_{ob}} \quad k_{nb} = k_{ob} \frac{1 - \Phi_{ob}}{\Phi_{ob}} \quad k_{qb} = \frac{k_{ob}}{[Q]} \left(\frac{1}{\Phi_{qb}} - \frac{1}{\Phi_{ob}} \right) \quad (7b)$$

Los valores que resultan de estos parámetros se dan en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos del análisis de los tiempos de vida y de los rendimientos cuánticos del 1-pirenocarboxialdehído libre (*f*) y unido a la βCD (*b*).

k_{of}/s^{-1}	k_{nf}/s^{-1}	$k_{qf}/s^{-1} M^{-1}$	k_{ob}/s^{-1}	k_{nb}/s^{-1}	$k_{qb}/s^{-1} M^{-1}$
$1.3 \cdot 10^8$	$8.7 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^{10}$	$8.7 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^8$	$5.6 \cdot 10^8$

Es de destacar que el valor obtenido de k_{qf} a partir de la representación de τ_o/τ vs $[I]$ ($k_{qf} = 50.98 / 4.58 \cdot 10^{-9} = 1.1 \cdot 10^{10} s^{-1} M^{-1}$) (véase la Figura 5) es prácticamente igual a la que se obtiene a partir de las Ecuaciones 7a.

A partir de los valores de la Tabla 5, es posible obtener los valores de a_f y a_b para cada concentración de *quencher* (véase la Tabla 6).

Tabla 6. Valores de a_f y a_b a distintas concentraciones de *quencher* obtenidos a partir de los datos de la Tabla 5 y las Ecuaciones 6a y 6b.

$100 \cdot [KI] / M$	a_f	a_b	a_b/a_f
3.0	0.23	0.42	1.83
3.5	0.21	0.41	1.99
4.0	0.19	0.41	2.15
4.5	0.17	0.40	2.30
5.0	0.16	0.40	2.45
5.5	0.15	0.39	2.60
6.0	0.14	0.39	2.74
8.0	0.11	0.37	3.27
10	0.09	0.35	3.76

Se observa que, como predice el tratamiento del Capítulo 6, a_b/a_f depende de $[Q]$.

8.4.2. Obtención de K_{app} .

Para obtener las constantes de unión aparente ligando/receptor los datos de $(K_{SV})_{app}^*$ correspondientes a diferentes concentraciones de β CD se ajustan a la Ecuación 2^a (véase la Figura 9). Estos ajustes nos permiten obtener K_{app} para cada concentración de *quencher*. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 7.

* Para realizar este ajuste se han empleado los valores de $(K_{SV})_{app}$ ajustados de la Figura 6.

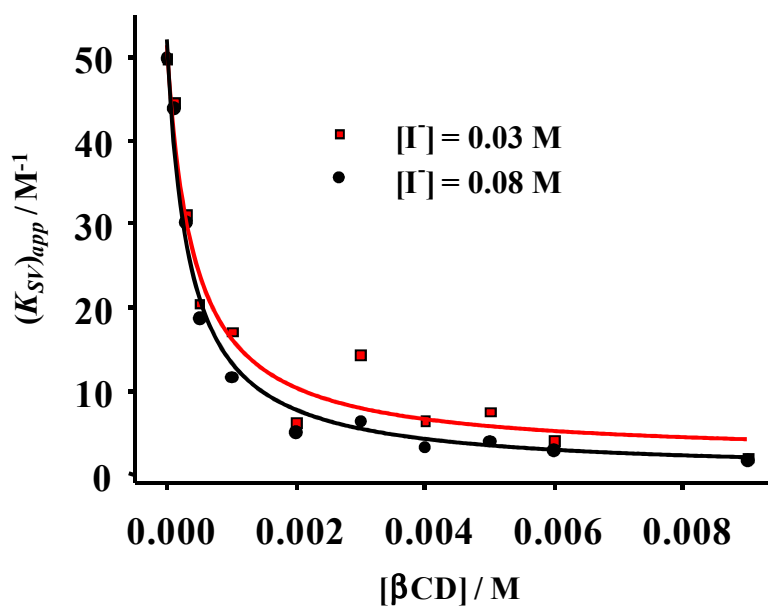


Figura 9. Representación de $(K_{SV})_{app}$ del 1-pirenocarboxialdehído frente a la concentración de β CD para $[KI] = 0.03$ y $[KI] = 0.08$. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas el mejor ajuste a la Ecuación 2a.

Tabla 7. Valores de K_{app} obtenidos del ajuste de los datos de $(K_{SV})_{app}$ a la Ecuación 2a. Valores de K obtenidos como $K_{app} \cdot a_f/a_b$ a distintas concentraciones de *quencher*.

$[I] / M$	K_{app} / M^{-1}	K / M^{-1}
0.03	2465	1397
0.035	2475	1292
0.04	2506	1214
0.045	2645	1198
0.05	2563	1091
0.055	2591	1043
0.06	2653	1013
0.08	2909	932

Es posible ahora comprobar el tratamiento desarrollado en el Capítulo 6 (sección 6.3.2.). Para ello basta dividir K_{app} por el correspondiente valor del cociente a_b/a_f . Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 7. La media de los valores de K es $1147 M^{-1}$, que coincide bien con $K = 1100 M^{-1}$ (véase apartado 8.3.1.1) obtenida a partir de medidas directas de intensidad a diferentes concentraciones de ciclodextrina. Esta coincidencia confirma nuestro tratamiento. Más aún, en el transcurso de la preparación

de esta memoria hemos llevado a cabo un estudio, en la misma línea que el que se presenta aquí, en el que el receptor era ADN. En ese caso, el valor de K resultante para la interacción ADN/PyCHO es 9200 M^{-1} y el de K_{app} 1100 M^{-1} . Teniendo en cuenta que, en este caso, $a_b/a_f = 0.12$ (para todas las concentraciones de *quencher*), $K_{app} \cdot a_f/a_b = 9400 \text{ M}^{-1}$, que coincide bien con el valor de K obtenido mediante medidas directas de intensidad en función de la [ADN] ($K=9200 \text{ M}^{-1}$).

Antes de terminar, procede un comentario sobre los datos del complejo $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ al que se hizo mención en la Introducción de este capítulo. Un cálculo de a_f y a_b para este complejo en distintos receptores, con $Q=\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pone de relieve que en este caso el cociente a_b/a_f es siempre próximo a la unidad y varía poco con la concentración del *quencher*. Eso explica el resultado obtenido para este complejo de $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en micelas de AOT y su semejanza con el comportamiento observado para el complejo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

8.5. Comentarios finales.

Se ha desarrollado un tratamiento que explica cuantitativamente por qué el modelo de pseudofase se cumple, formalmente, en casos en los que no se puede mantener la hipótesis de equilibrio entre el ligando libre y el unido al receptor en estado excitado. Este tratamiento también permite explicar el caso del $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ que, en cierto modo, fue el motor que propulsó el desarrollo de esta parte de la tesis.

Nos parece de justicia indicar que un antecedente de nuestro trabajo es el de Nelson y Warner,⁹ aunque estos autores no desarrollaron un tratamiento cuantitativo como el que se presenta en esta tesis. Este trabajo se consideró con cierto detalle en el Capítulo 6 (sección 6.7).

8.6. Referencias.

1. Lopez-Cornejo, P.; Sanchez, F. *J. Phys. Chem. B.* **105**, 10523 (2001).
2. Sanchez, M.; Moya, M. L.; Jiménez, R.; Gomez-Herrera, C.; Carmona, M. C.; Lopez-Cornejo, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 2181 (1997) Lopez-Cornejo, P.; Sanchez, F. *J. Phys. Chem. B.* **105**, 10523 (2001).
3. Grueso Molina, Elia María. Estudio termodinámico y cinético de la interacción polímero-ligando. Sevilla, 2010. Licenciada en Ciencias Química, Universidad de Sevilla, Facultad de Química, departamento de Química Física. Capítulo 1.
4. Eaton, D.F. *Pure & Appl. Chem.* **60**, 1107 (1988)
5. Marquardt, D. W. *J. Soc. Pure Appl. Math.*, **11**, 431 (1963).
6. Meech, S.R.; Phillips, D. *J. Photochemistry* **23**, 193 (1983)
7. Kalyanasundaram, K.; Thomas J.K. *J. Phys. Chem.* **81**, 2176 (1977)
8. Lianos, P.; Cremel, G. *Photochem. Photobiol.* **31**, 429 (1980)
9. Nelson, G.; Warner, I. M. *J. Phys. Chem.* **94**, 576 (1990).



Conclusiones

Se ha demostrado teóricamente que la ecuación de Brönsted permite interpretar cualquier efecto del medio sobre la cinética de una reacción en la que participan los reactivos en su estado fundamental, supuesto que se cumple la Teoría del Estado de Transición. Esta universalidad de la ecuación de Brönsted ha quedado patente, en parte, con los resultados de los estudios experimentales llevados a cabo en disoluciones salinas, micelares, microemulsiones, en disoluciones que contienen ciclodextrinas y sus mezclas y en presencia de un receptor ditópico.

En el campo de las reacciones de transferencia electrónica, que son el tipo de reacciones que han servido de base a nuestros estudios experimentales, hemos demostrado que el formalismo de Marcus y Hush es aplicable en condiciones de geometría restringida. De hecho, hemos podido determinar los valores de los parámetros característicos de este tratamiento, λ e ΔG^\ddagger , para las reacciones en que participan tanto los reactivos en estado libre como ligado. Esta determinación nos ha permitido explicar las causas de las variaciones de reactividad observadas como consecuencia del proceso de unión reactivo/receptor.

Una elección adecuada de los reactivos (sonda y *quencher*) y del receptor nos ha permitido explicar cuantitativamente por qué el modelo de pseudofase explica formalmente los cambios en la constante de Stern-Volmer con la concentración del receptor: se ha demostrado que, en el caso de intercambio lento de la sonda, la constante de unión aparente sonda/receptor que se obtiene del ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudofase está ligada con la verdadera constante a través de la relación de

los rendimientos cuánticos de la sonda libre y encapsulada (siempre que se excite en el punto isobéctico de los espectros de absorción de la sonda libre y unida al receptor).



Apéndices

Apéndice 1.

Obtención de la expresión del coeficiente de actividad para las especies que interaccionan con *un* receptor.



Esquema A-1

En este apéndice se deduce la expresión del coeficiente de actividad para las especies que interaccionan con un receptor. Esta expresión se ha usado en los Capítulos 2 (Ec. 3), 3 (Ec. 5) y 4 (Ec. 3). Una deducción más simplificada aparece en el Capítulo 1.

Considérese una disolución que contiene dos especies A y M que pueden asociarse. La energía libre de la disolución viene dada por:

$$G = n_A \mu_A + n_M \mu_M + n_S \mu_S \quad (1-1)$$

donde n_i ($i=A, M, S$) es el número total de moles de i en la disolución y μ_i su potencial químico. El subíndice S hace referencia al disolvente.

Si se tiene en cuenta la posibilidad de unión entre A y M , la energía libre de la disolución puede escribirse como:

$$G = n_A(1-\theta)\mu_A^* + n_A\theta\mu_{AM} + (n_M - n_A\theta)\mu_M^* + n_S\mu_S \quad (1-2)$$

donde μ_i^* es el potencial químico de i ($i=A, M$) libre, μ_{AM} es el potencial químico del agregado AM y θ es el grado de asociación de A . El potencial químico del agregado puede descomponerse como:

$$\mu_{AM} = \mu_{A/M} + \mu_{M/A} \quad (1-3)$$

En esta ecuación $\mu_{A/M}$ es el potencial químico de A unido a M y $\mu_{M/A}$ es el potencial químico de M unido a A . La combinación de las Ecuaciones 1-3 y 1-2 resulta en:

$$G = n_A(1-\theta)\mu_A^* + n_A\theta\mu_{A/M} + n_A\theta\mu_{M/A} + (n_M - n_A\theta)\mu_M^* + n_S\mu_S \quad (1-4)$$

La energía libre de la disolución debe ser la misma se considere o no la posibilidad de asociación, por lo tanto:

$$n_A\mu_A + n_M\mu_M = n_A(1-\theta)\mu_A^* + n_A\theta\mu_{A/M} + n_A\theta\mu_{M/A} + n_M\mu_M^* - n_A\theta\mu_M^* \quad (1-5)$$

Pero $\mu_A^* = \mu_{A/M}$ (y $\mu_M^* = \mu_{M/A}$), pues la especie A (y M) libre y asociada están en equilibrio. Así pues:

$$n_A\mu_A + n_M\mu_M = n_A\mu_A^* + n_M\mu_M^* \quad (1-6)$$

Además $\mu_M = \mu_M^*$ y $\mu_A = \mu_A^*$ porque el potencial químico no depende de nuestra consideraciones sobre si hay o no asociación. La última igualdad puede expresarse como:

$$\mu_A^o + RT \ln\{\gamma_A[A]\} = \mu_A^{o*} + RT \ln\{\gamma_A^*(1-\theta)[A]\} \quad (1-7)$$

Puesto que el estado estándar de A el es mismo independientemente de su estado actual, $\mu_A^o = \mu_A^{o*}$, se tiene que:

$$\gamma_A[A] = \gamma_A^*(1-\theta)[A] \quad (1-8)$$

y

$$\gamma_A = \gamma_A^*(1 - \theta) \quad (1-9)$$

Esta ecuación indica que el coeficiente de actividad de A medido experimentalmente, γ_A , será el producto del coeficiente de actividad de A libre, γ_A^* , y el grado de disociación. Si se toma como estado de referencia las especies libres ($\gamma_A^* = 1$):

$$\gamma_A = 1 - \theta = \frac{1}{1 + K_A[M]} \quad (1-10)$$

Apéndice 2.

Obtención de la expresión del coeficiente de actividad para el caso en el que una misma especie puede interaccionar con *dos* receptores. Generalización a *n* receptores.



Esquema A-2

En este apéndice se deduce la expresión del coeficiente de actividad para el caso en el que una misma especie puede interaccionar con dos receptores y se generaliza luego al caso de *n* receptores. La expresión obtenida se introdujo por primera vez en el Capítulo 2 (Ec. 4) y se utiliza en los Capítulos 3 (Ec. 6) y 4 (Ec. 4).

Considérese una disolución que contiene una especie *A* que puede asociarse con dos receptores, *M*₁ y *M*₂, formando dos agregados. La energía libre de la disolución sin considerar las asociaciones viene dada por:

$$G = n_A \mu_A + n_{M_1} \mu_{M_1} + n_{M_2} \mu_{M_2} + n_S \mu_S \quad (2-1)$$

En esta ecuación, *n*_{*i*} es el número total de moles de *i* en la disolución y *μ*_{*i*} es su potencial químico. El subíndice *S* hace referencia al disolvente.

Si se considera que *A* puede asociarse a *M*₁ y a *M*₂, la energía libre de la disolución puede escribirse como:

$$G = n_A(1 - \theta_1 - \theta_2)\mu_A^* + n_A\theta_1\mu_{AM_1} + (n_{M_1} - n_A\theta_1)\mu_{M_1}^* + n_A\theta_2\mu_{AM_2} + (n_{M_2} - n_A\theta_2)\mu_{M_2}^* + n_S\mu_S \quad (2-2)$$

En esta ecuación μ_i^* es el potencial químico de i ($i=A, M_1$ y M_2) libre, $\mu_{AM\alpha}$ el potencial químico del agregado $AM\alpha$ y θ_α es el grado de asociación de A con M_α . El potencial químico del par puede descomponerse como sigue:

$$\mu_{AM\alpha} = \mu_{A/M\alpha} + \mu_{M\alpha/A} \quad (M_\alpha = M_1 \text{ o } M_2) \quad (2-3)$$

donde $\mu_{A/M\alpha}$ es el potencial químico de A unido a M_α y $\mu_{M\alpha/A}$ el potencial químico de M_α unido a A . La introducción de la Ecuación 2-3 en la 2-2 resulta en:

$$G = n_A(1 - \theta_1 - \theta_2)\mu_A^* + n_A\theta_1\mu_{A/M_1} + n_A\theta_1\mu_{M_1/A} + (n_{M_1} - n_A\theta_1)\mu_{M_1}^* + n_A\theta_2\mu_{A/M_2} + n_A\theta_2\mu_{M_2/A} + (n_{M_2} - n_A\theta_2)\mu_{M_2}^* + n_S\mu_S \quad (2-4)$$

La energía libre de la disolución debe ser la misma se considere o no la posibilidad de asociaciones. Por lo tanto, de las Ecuaciones 2-1 y 2-4 se tiene que:

$$n_A\mu_A + n_{M_1}\mu_{M_1} + n_{M_2}\mu_{M_2} = n_A(1 - \theta_1 - \theta_2)\mu_A^* + n_A\theta_1\mu_{A/M_1} + n_A\theta_1\mu_{M_1/A} + n_{M_1}\mu_{M_1}^* - n_A\theta_1\mu_{M_1}^* + n_A\theta_2\mu_{A/M_2} + n_A\theta_2\mu_{M_2/A} + n_{M_2}\mu_{M_2}^* - n_A\theta_2\mu_{M_2}^* \quad (2-5)$$

Pero $\mu_A^* = \mu_{A/M\alpha}$ (y $\mu_{M\alpha}^* = \mu_{M\alpha/A}$), pues la especie A (y M_α) libre y asociada están en equilibrio:

$$n_A\mu_A + n_{M_1}\mu_{M_1} + n_{M_2}\mu_{M_2} = n_A\mu_A^* + n_{M_1}\mu_{M_1}^* + n_{M_2}\mu_{M_2}^* \quad (2-6)$$

Por otra parte, $\mu_{M\alpha} = \mu_{M\alpha}^*$ y $\mu_A = \mu_A^*$ porque el potencial químico no depende de nuestra consideraciones sobre si hay o no asociación. De la última igualdad se tiene que:

$$\mu_A^o + RT \ln\{\gamma_A[A]\} = \mu_A^{o*} + RT \ln\{\gamma_A^*(1 - \theta_1 - \theta_2)[A]\} \quad (2-7)$$

Es evidente que $\mu_A^o = \mu_A^{o*}$ y por lo tanto:

$$\gamma_A[A] = \gamma_A^*(1 - \theta_1 - \theta_2)[A] \quad (2-8)$$

De acuerdo con esta ecuación, el coeficiente de actividad de A medido experimentalmente, γ_A , será el producto del coeficiente de actividad de A libre y el grado de disociación global de A . Si se selecciona como estado de referencia de A su estado libre, ($\gamma_A^* = 1$), la Ecuación 2-8 resulta en:

$$\gamma_A = 1 - \theta \quad (2-9)$$

donde θ es el grado de disociación total definido como:

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 \quad (2-10)$$

Los coeficientes de asociación individuales vienen dados por:

$$\theta_1 = \frac{[A/M_1]}{[A_T]} = \frac{K_A^1[M_1][A_f]}{[A_T]} \quad (2-11a)$$

$$\theta_2 = \frac{[A/M_2]}{[A_T]} = \frac{K_A^2[M_2][A_f]}{[A_T]} \quad (2-11b)$$

La introducción de las Ecuaciones 2-11 en la Ecuación 2-10 conduce a la Ecuación 2-12:

$$\theta = \frac{K_A^1[M_1][A_f]}{[A_T]} + \frac{K_A^2[M_2][A_f]}{[A_T]} = \frac{[A_f]}{[A_T]}(K_A^1[M_1] + K_A^2[M_2]) \quad (2-12)$$

Por lo tanto, el grado de disociación global es:

$$1 - \theta = 1 - \frac{[A_f]}{[A_T]}(K_A^1[M_1] + K_A^2[M_2]) \quad (2-13)$$

y teniendo en cuenta que $\frac{[A_f]}{[A_T]} = 1 - \theta$, se obtiene la Ecuación 2-14:

$$1 - \theta = \frac{1}{1 + K_A^{(1)}[M_1] + K_A^{(2)}[M_2]} \quad (2-14)$$

Se introduce ahora la Ecuación 2-14 en la 2-9 para obtener la expresión del coeficiente de actividad deseado:

$$\gamma_A = \frac{1}{1 + K_A^{(1)}[M_1] + K_A^{(2)}[M_2]} \quad (2-15)$$

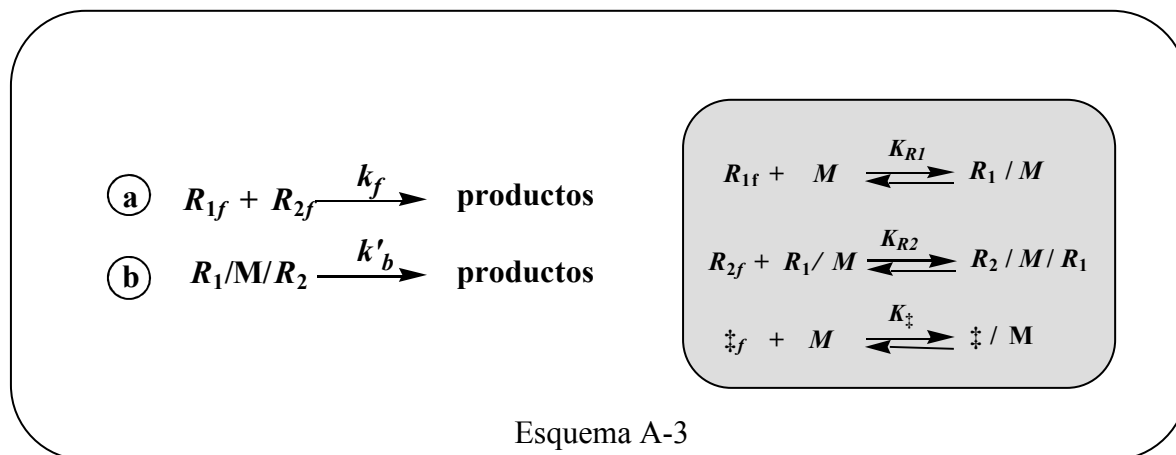
Esta ecuación puede generalizarse fácilmente al caso de n receptores:

$$\gamma_A = \frac{1}{1 + \sum_{\alpha} K_A^{(\alpha)}[M_{\alpha}]} \quad (2-16)$$

Apéndice 3.

El caso de los dos caminos de reacción. Demostración de la igualdad

$$k_f K_{\ddagger} = k'_b K_{R1} K_{R2}$$



La igualdad que se va a demostrar en este apéndice corresponde a la Ec. 9 del Capítulo 2. Las constantes que aparecen en dicha ecuación corresponden a los procesos que se muestran en el Esquema A-3.

De acuerdo con la Teoría del Estado de Transición (T.E.T.) la velocidad de una reacción dada viene puede expresarse como:

$$v = \frac{k_B T}{h} \kappa_{\ddagger} [R_1][R_2] = k [R_1][R_2] \quad (3-1)$$

donde κ_{\ddagger} corresponde al proceso:



$\kappa_{\ddagger}^{\circ}$ es una constante de concentraciones. Para una reacción bimolecular, la constante de equilibrio estándar formal (adimensional), $\kappa_{\ddagger}^{\circ'}$, se obtiene teniendo en cuenta que:

$$\kappa_{\ddagger}^{\circ'} = \kappa_{\ddagger}^{\circ} C^{\circ} \quad (3-3)$$

donde C° es la concentración estándar. ($C^{\circ} = 1 \text{ M}$).

Teniendo en cuenta la Ecuación 3-3, la Ecuación 3-1 se convierte en:

$$v = \frac{k_B T}{h C^{\circ}} \kappa_{\ddagger}^{\circ'} [R_1] [R_2] \quad (3-4)$$

Y por tanto, la constante de velocidad del proceso viene dada por:*

$$k = \frac{k_B T}{h C^{\circ}} \kappa_{\ddagger}^{\circ'} \quad (3-5)$$

La constante de equilibrio entre los reactivos y el estado de transición, $\kappa_{\ddagger}^{\circ'}$, puede expresarse como:

$$\kappa_{\ddagger}^{\circ'} = \exp(-\Delta G^{\ddagger} / RT) \quad (3-6)$$

Esta energía de activación, de acuerdo con la T.E.T., viene dada por:

$$\Delta G^{\ddagger} = \mu^{\circ'}(\ddagger) - \mu^{\circ'}(R_1) - \mu^{\circ'}(R_2) \quad (3-7)$$

donde $\mu^{\circ'}(i)$ es el potencial químico estándar formal de la especie i .

La combinación de las ecuaciones anteriores permite expresar las constantes de velocidad k_f y k'_b en función de los potenciales químicos de los reactivos y del estado de transición. Así, k_f viene dada por:

* La Ecuación 3-5 es equivalente a la Ecuación 11a del Capítulo 1, teniendo en cuenta que

$$\kappa_{\ddagger}^{\circ} = (\kappa_{\ddagger}^{\circ'})_2 \gamma_{R1} \gamma_{R2} / \gamma_{\ddagger}$$

$$k_f = \frac{k_B T}{h C^o} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(\ddagger_f) - \mu^{o'}(R_{1f}) - \mu^{o'}(R_{2f})}{RT} \right] \quad (3-8)$$

Sin embargo, la reacción en la pseudofase micellar (M) es una verdadera constante de primer orden y k'_b debe expresarse como sigue:

$$k'_b = \frac{k_B T}{h} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(\ddagger/M) - \mu^{o'}(R_1/M/R_2)}{RT} \right] \quad (3-9)$$

En la Ecuación 3-9 $\mu^{o'}(R_1/M/R_2)$ es el potencial químico estándar formal del complejo precursor (o de encuentro) producido en la fase M .

Por otro lado, la constante de unión (K_i) de i a la pseudofase M corresponde al proceso mostrado en la Ecuación 3-10:



Y puede expresarse como:

$$K_i = \frac{K_i^o}{C^o} = \frac{1}{C^o} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(i/M) - \mu^{o'}(i_f) - \mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (3-11)$$

Así pues,

$$K_{\ddagger} = \frac{1}{C^o} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(\ddagger/M) - \mu^{o'}(\ddagger_f) - \mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (3-12a)$$

$$K_{R1} = \frac{1}{C^o} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(R_1/M) - \mu^{o'}(R_{1f}) - \mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (3-12b)$$

$$K_{R_2} = \frac{1}{C^o} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(R_2/M/R_1) - \mu^{o'}(R_{2f}) - \mu^{o'}(R_1/M)}{RT} \right] \quad (3-12c)$$

Al escribir la Ecuación 3-12c se ha tenido en cuenta que el complejo precursor se forma cuando el reactivo R_2 se une a micelas que ya contenían al reactivo en exceso, R_1 . Por supuesto también podría considerarse lo contrario, en cuyo caso debería modificarse la expresión de K_{R_1} .

De las ecuaciones anteriores se obtiene que:

$$k_f K_{\ddagger} = \frac{k_B T}{h(C^o)^2} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(\ddagger/M) - \mu^{o'}(R_{1f}) - \mu^{o'}(R_{2f}) - \mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (3-13)$$

$$k'_b K_{R_1} K_{R_2} = \frac{k_B T}{h(C^o)^2} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(\ddagger/M) - \mu^{o'}(R_{1f}) - \mu^{o'}(R_{2f}) - \mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (3-14)$$

Como puede verse, los segundos miembros de las Ecuaciones 3-13 y 3-14 son idénticos y, por lo tanto, ha quedado demostrada la igualdad $k_f K_{\ddagger} = k'_b K_{R_1} K_{R_2}$.

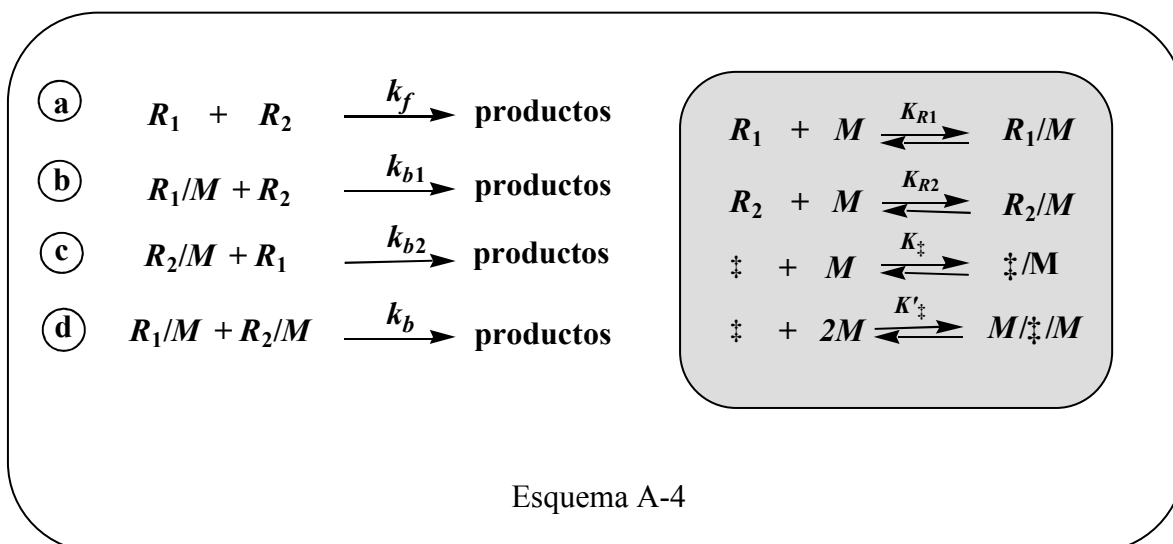
Apéndice 4.

El caso de los cuatro caminos de reacción. Demostración de las identidades:

$$k_f K_{\ddagger} = k_{b1} K_{R1} \quad (\text{a})$$

$$k_f K_{\ddagger} = k_{b2} K_{R2} \quad (\text{b})$$

$$k_f K'_{\ddagger} = k_b K_{R1} K_{R2} \quad (\text{c})$$



Las ecuaciones que se van a demostrar en este apéndice corresponden a las Ecuaciones 18a-18c del Capítulo 2. La Ecuación 18a (ó 18b) también se emplea en el Capítulo 3. Las constantes que aparecen en dichas ecuaciones corresponden a los procesos que se muestran en el Esquema A-4.

Como se demostró en el Apéndice 3, la expresión para la constante de velocidad para una reacción bimolecular en la pseudofase acuosa viene dada por (véanse las Ecuaciones desde la 3-1 a la 3-8):

$$k_f = \frac{k_B T}{h C^o} \exp \left[- \frac{\mu^{o'}(\ddagger_f) - \mu^{o'}(R_{1f}) - \mu^{o'}(R_{2f})}{RT} \right] \quad (4-1)$$

Y las constantes de velocidad correspondiente a los procesos **b** y **c**:

$$k_{b1} = \frac{k_B T}{h C^o} \exp \left[- \frac{\mu^{o'}(\ddagger/M) - \mu^{o'}(R_1/M) - \mu^{o'}(R_{2f})}{RT} \right] \quad (4-2)$$

$$k_{b2} = \frac{k_B T}{h C^o} \exp \left[- \frac{\mu^{o'}(\ddagger/M) - \mu^{o'}(R_2/M) - \mu^{o'}(R_{1f})}{RT} \right] \quad (4-3)$$

Por otro lado, las expresiones de las constantes de asociación K_{\ddagger} , K_{R1} y K_{R2} en función de los potenciales químicos (estándar formales) vienen dadas por:

$$K_{\ddagger} = \frac{1}{C^o} \exp \left[- \frac{\mu^{o'}(\ddagger/M) - \mu^{o'}(\ddagger_f) - \mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (4-4)$$

$$K_{R1} = \frac{1}{C^o} \exp \left[- \frac{\mu^{o'}(A/M) - \mu^{o'}(R_{1f}) - \mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (4-5)$$

$$K_{R2} = \frac{1}{C^o} \exp \left[- \frac{\mu^{o'}(R_2/M) - \mu^{o'}(R_{2f}) - \mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (4-6)$$

Si se realizan los productos correspondientes:

$$k_f K_{\ddagger} = \frac{k_B T}{h (C^o)^2} \exp \left[- \frac{\mu^{o'}(\ddagger/M) - \mu^{o'}(R_{1f}) - \mu^{o'}(R_{2f}) - \mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (4-7)$$

$$k_{b1} K_{R1} = \frac{k_B T}{h (C^o)^2} \exp \left[- \frac{\mu^{o'}(\ddagger/M) - \mu^{o'}(R_{1f}) - \mu^{o'}(R_{2f}) - \mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (4-8)$$

Esto demuestra que $k_f K_{\ddagger} = k_{b2} K_{R2}$ (Ecuación **a**). De forma análoga se demuestra la Ecuación **b**.

Para demostrar la Ecuación **c**, se considera la expresión de la constante de velocidad correspondiente al proceso **c** en función de los potenciales químicos (estándar formales):

$$k_b = \frac{k_B T}{h C^o} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(M/\ddagger/M) - \mu^{o'}(R_1/M) - \mu^{o'}(R_2/M)}{RT} \right] \quad (4-9)$$

Por otro lado, la constante de equilibrio K'_{\ddagger} viene dada por:

$$K'_{\ddagger} = \frac{1}{(C^o)^2} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(M/\ddagger/M) - \mu^{o'}(\ddagger_f) - 2\mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (4-10)$$

Si se realizan los productos correspondientes:

$$k_f K'_{\ddagger} = \frac{k_B T}{h (C^o)^3} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(M/\ddagger/M) - \mu^{o'}(R_{1f}) - \mu^{o'}(R_{2f}) - 2\mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (4-11)$$

$$k_b K_{R1} K_{R2} = \frac{k_B T}{h (C^o)^2} \exp \left[-\frac{\mu^{o'}(M/\ddagger/M) - \mu^{o'}(R_{1f}) - \mu^{o'}(R_{2f}) - 2\mu^{o'}(M)}{RT} \right] \quad (4-12)$$

se demuestra que $k_f K'_{\ddagger} = k_b K_{R1} K_{R2}$.

Apéndice 5.

Correcciones de E_{op}

Se pretende obtener la energía del máximo de la banda de transferencia de carga metal-metal del par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $(E_{op})_{corr}$. Pero la velocidad del proceso de oxidación del ferrocianuro por el complejo de cobalto es demasiado rápida a temperatura ambiente como para poder medirla. Así que en lugar de esa banda se obtuvo la banda del par iónico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}/[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$, $(E_{op})_{exp}$. Esta $(E_{op})_{exp}$ debe corregirse de:

- a) La contribución al acoplamiento espín-órbita del hexacianorrutenato (III) a través de:

$$E_{op}^{Co/Ru} = (E_{op})_{exp} - \lambda_{so} \quad (5-1)$$

λ_{so} es la constante de acoplamiento espín-órbita. Se tomó un valor de 14.9 kJ mol^{-1} para este parámetro¹.

- b) La diferencia entre los potenciales redox de los pares $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (E_{Fe}^o) y $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (E_{Ru}^o), para obtener el máximo de la banda MMTC del par $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:

$$E_{op}^{Co/Fe} = E_{op}^{Co/Ru} + F(E_{Fe}^o - E_{Ru}^o) \quad (5-2)$$

- c) La diferencia energética entre los complejos de Co(II) de alto y bajo espín térmicamente equilibrados, ΔE_i , y la diferencia en la energía libre de reorganización interna entre los procesos ópticos y térmicos, debida a los diferentes estados de espín en los que se obtienen el Co(II), $\delta\lambda_{in}$:

$$(E_{op})_{corr} = E_{op}^{Co/Fe} + \Delta E_i + \delta\lambda_{in} \quad (5-3)$$

Se tomó un valor para ΔE_i de $-79.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ de acuerdo con los datos de Brunshwig¹ y un valor de $127.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $\delta\lambda_{in}$ que se calculó con la Ecuación 5-4 y con las constantes de fuerzas y longitudes de enlace correspondiente (véase la referencia 2).

¹ Brunshwig, B. .; Ehrenson, S.; Sutin, N. *J. Phys. Chem.* **90**, 3657 (1986).

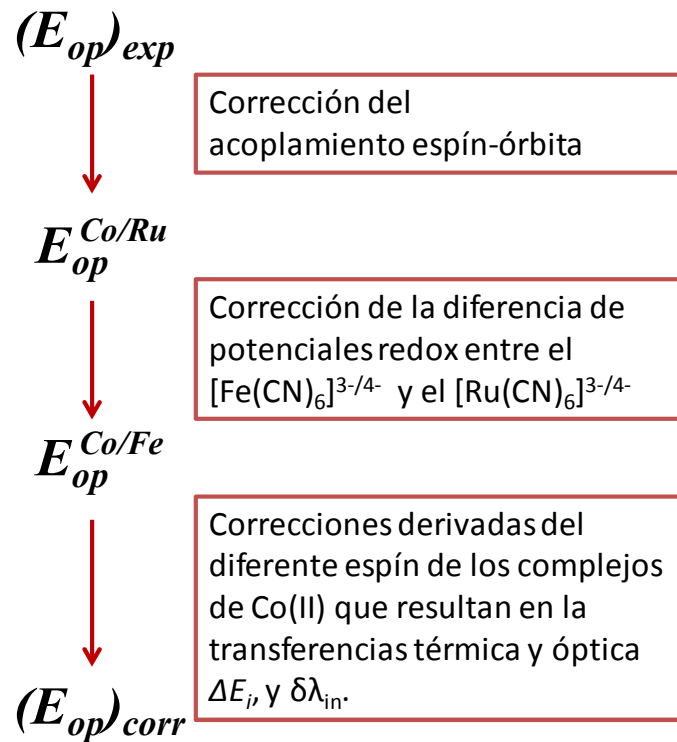
² Lopez-Lopez, M.; Perez-Tejeda, P.; Lopez-Cornejo, P.; Sanchez, F. *Chem. Phys.* **250**, 321 (1999).

$$\lambda_{in} = \sum_k \frac{1}{2} f_k (\Delta q_k)^2 \quad a)$$

$$f_k = \frac{2f_k^r f_k^p}{f_k^r + f_k^p} \quad b)$$
(5-4)

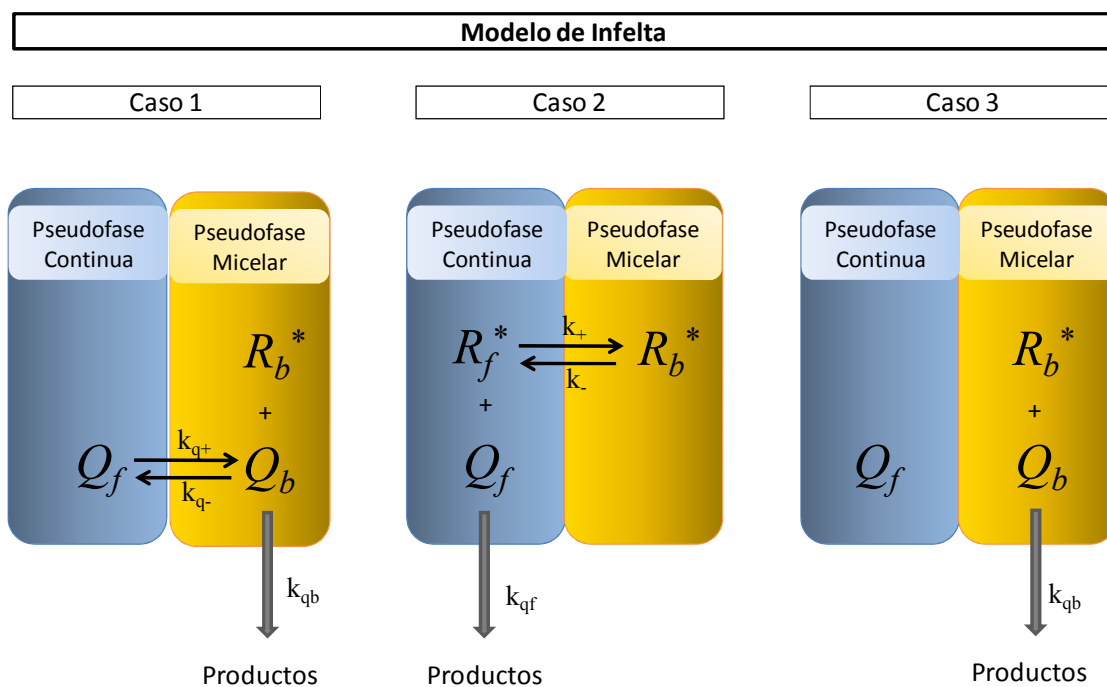
En es esquema 1 se resumen los pasos dados en el procedimiento de corrección.

Esquema 1. Corrección de $(E_{op})_{exp}$ para obtener $(E_{op})_{corr}$

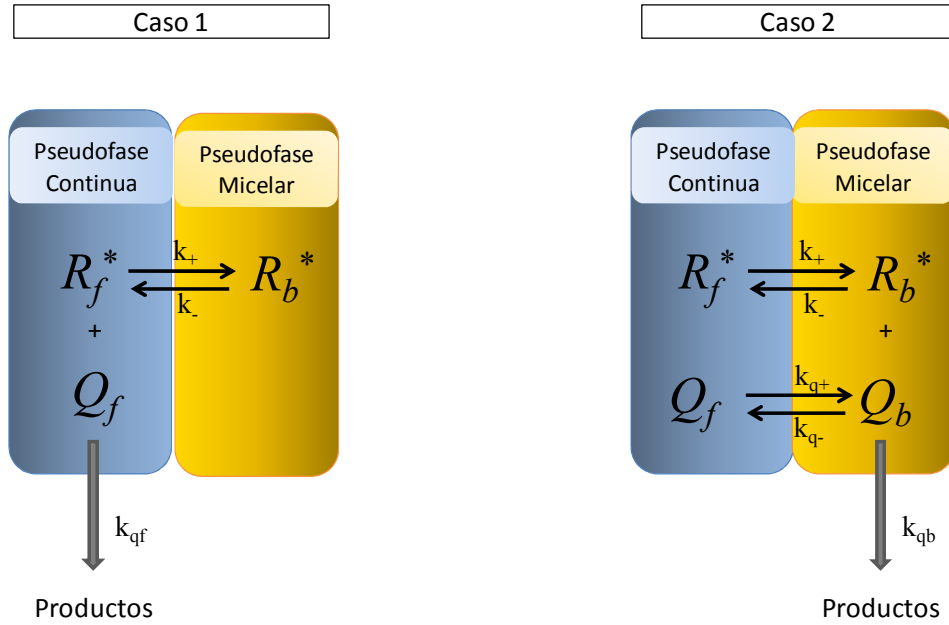


Apéndice 6.

Representaciones gráficas de diferentes escenarios contemplados por Infelta, Almgren y Quina en sus estudios de la cinética de procesos fotoquímicos en sistemas micelares y análogos.



Modelo de Almgren



Modelo de Quina

