

ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE COMPLEJACIÓN DE 2',3-DIHIIDROXICALCONA- Al^{3+} . INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

Johana E. Martín, Gabriela V. Ferrari.

Área de Química Física – Instituto de Química de San Luis INQUISAL
(CONICET- UNSL) Lavalle 1155 – 5700 – San Luis, Argentina.

email: gvferrar@unsl.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Las chalconas pertenecen a la familia de los flavonoides, compuestos polifenólicos presentes en los vegetales como metabolitos secundarios. Las 2'-hidroxichalconas presentan capacidad complejante de iones metálicos¹. Desde hace muchos años se usa esta capacidad para complejar el ión metálico Al^{3+} y detectar su presencia en extractos vegetales.

Estudios previos² acerca de la complejación de 2'-hidroxichalconas con Al^{3+} permitieron establecer que entre 2',3-dihidroxichalcona y este ión se forma un complejo de estequiometría 1:1 L:M cuya constante aparente de formación es de $1,00 \times 10^5$. En este trabajo se plantea como objetivo investigar la cinética de esta reacción determinando su ley de velocidad y la influencia de la temperatura en la misma.

MATERIALES Y METODOS

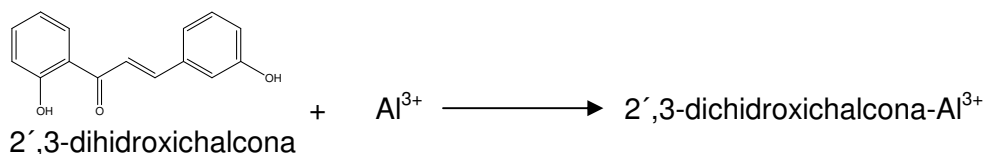
Materiales y aparatos:

2',3-dihidroxichalcona fue sintetizada en el laboratorio de Química Física de la UNSL¹. Las soluciones del ión metálico se prepararon a partir de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Stanton). Como solventes se emplearon agua destilada y etanol (Merck).

Las absorbancias se midieron en un espectrofotómetro UV (Agilent 8453) conectado a un termostatazador Peltier (Agilent 89090 A).

Métodos:

La ley de velocidad para una reacción queda determinada cuando se conoce la constante de velocidad k , y los órdenes de reacción respecto de los reactivos intervinientes. Para la reacción en estudio:



se propone un orden total de reacción $n=2$, es decir orden uno respecto de cada reactivo. La expresión de velocidad integrada para una reacción de segundo orden trabajando con concentraciones iniciales iguales de reactivos es³:

$$\frac{x}{(a-x)} = a k t \quad (1)$$

donde x es la concentración de producto formado en el tiempo t y a las concentraciones iniciales de reactivos. Esta expresión puede reescribirse de acuerdo a ley de Lambert-Beer, que permite plantear las siguientes relaciones:

$$t = 0 \quad A_o = \epsilon_{ch} a \quad (2)$$

$$t = n \quad A_n = \epsilon_{ch} (a - x) + \epsilon_c \cdot (x) \quad (3)$$

$$t = \infty \quad A_{\infty} = \epsilon_c A_{\infty} \quad (3)$$

Despejando las concentraciones de las ecuaciones anteriores y reemplazándolas en la ecuación (1) se obtiene:

$$\frac{A - A_0}{A_{\infty} - A} = akt \quad (4)$$

Esto indica que la gráfica de $(A - A_0)/(A_{\infty} - A)$ vs. tiempo debe ser lineal, y si así resulta, es correcta la suposición de que $n = 2$. La determinación de k se realiza de la pendiente de dicha recta.

La influencia de la temperatura sobre la velocidad de una reacción fue estudiada por Arrhenius, quien encontró empíricamente la siguiente expresión⁴:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

donde E_a es la energía de activación, barrera de energía promedio que deben alcanzar las moléculas de reactivo para formar el complejo activado y posteriormente generar producto, A es el factor de frecuencia de Arrhenius, R la constante de los gases ideales y T la temperatura.

La Teoría del Complejo Activado supone que las moléculas de reactantes al colisionar forman una nueva especie denominada complejo activado, una asociación transitoria de moléculas muy inestable por el cual debe transcurrir necesariamente la reacción. De acuerdo a esto Eyring propuso la siguiente ecuación³:

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{\Delta_f S^*}{R} + \ln \frac{z k_b}{h} - \frac{\Delta_f H^*}{R} - \frac{1}{T} \quad (6)$$

donde $\Delta_f S^*$ y $\Delta_f H^*$ son los cambios de entropía y entalpía estándar de formación del complejo activado, k_b y h son las constantes de Boltzman y Planck respectivamente y z es la probabilidad de que el complejo activado se descomponga y forme productos.

Conociendo el valor de $\Delta_f S^*$ y $\Delta_f H^*$, el cambio en la energía libre de Gibbs para la formación del complejo activado, $\Delta_f G^*$, puede calcularse entonces mediante⁴:

$$\Delta_f G^* = \Delta_f H^* - T_f \Delta S^* \quad (7)$$

Procedimiento

Se preparó una solución de 2',3-dihidroxichalcona en etanol ($1 \times 10^{-2} M$) y una solución acuosa de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ($5 \times 10^{-2} M$). Se realizaron experiencias a tres temperaturas: 20, 30 y 40° C. En cada experiencia se agregaron a la celda 2,6 mL de etanol y 20 μL de 2',3-dihidroxichalcona. Se agitó y termostató durante cinco minutos. Luego se agregaron 4 μL de solución de Al^{3+} poniendo en marcha el cronómetro inmediatamente. Se efectuaron lecturas de absorbancia a 425 nm cada 1 minuto durante quince minutos. Se conservaron las soluciones para obtener la lectura de A_{∞} luego de 24 h de iniciada la reacción.

RESULTADOS:

De acuerdo con la ecuación (4), la gráfica de $(A - A_0)/(A_{\infty} - A)$ vs. tiempo debe ser lineal. Si esto sucede es correcta la suposición de que $n = 2$. En la **Figura 1** pueden observarse las rectas obtenidas a cada temperatura de trabajo.

A partir de las pendientes de las rectas se determinaron los valores de k a cada temperatura. En la **Tabla 1** se informan los valores obtenidos. También se encuentran los valores de $\ln k$ y $\ln(k/T)$ necesarios para analizar la influencia de la temperatura.

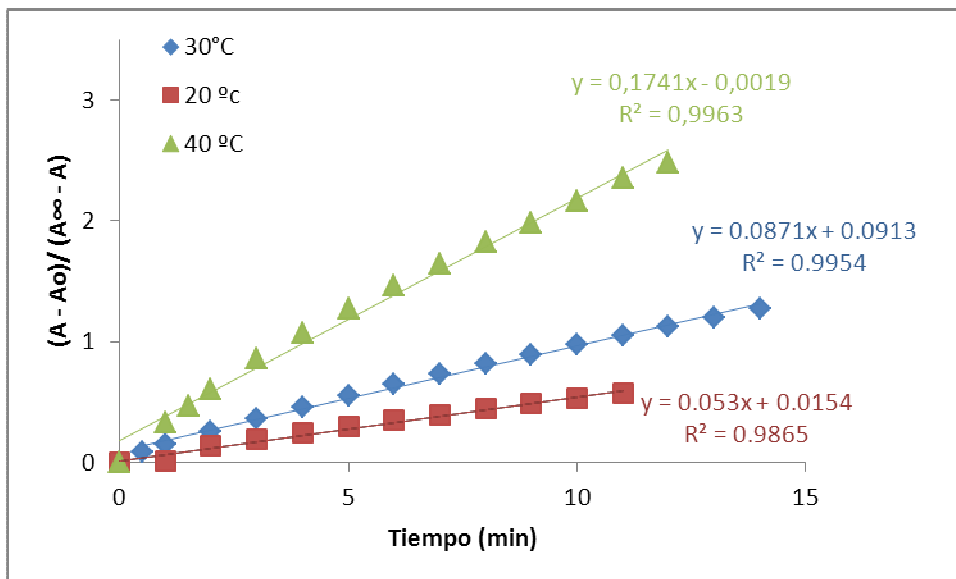


Figura 1. Representación gráfica de la ecuación (4)

Tabla 1. Valores de k , de $\ln k$ y $\ln(k/T)$ obtenidos a cada temperatura

T (°C)	k (M ⁻¹ min ⁻¹)	ln k	ln(k/T)
20	689,0	6,54	0,86
30	1132,3	7,03	1,32
40	2263,3	7,72	1,98

Del gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ (Ecuación 5) se calculó el valor de E_a , obteniéndose un valor de 45,24 KJ/mol.

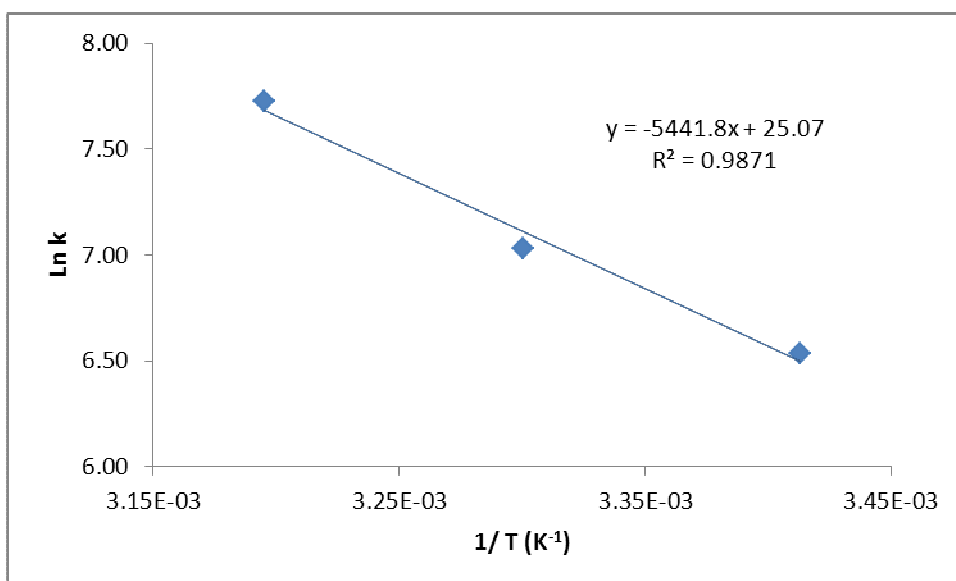


Figura 3: Representación gráfica de $\ln k$ versus $1/T$

Se determinaron los parámetros termodinámicos de la reacción de formación del complejo activado a partir del gráfico de $\ln(k/T)$ vs $1/T$ (Figura 4).

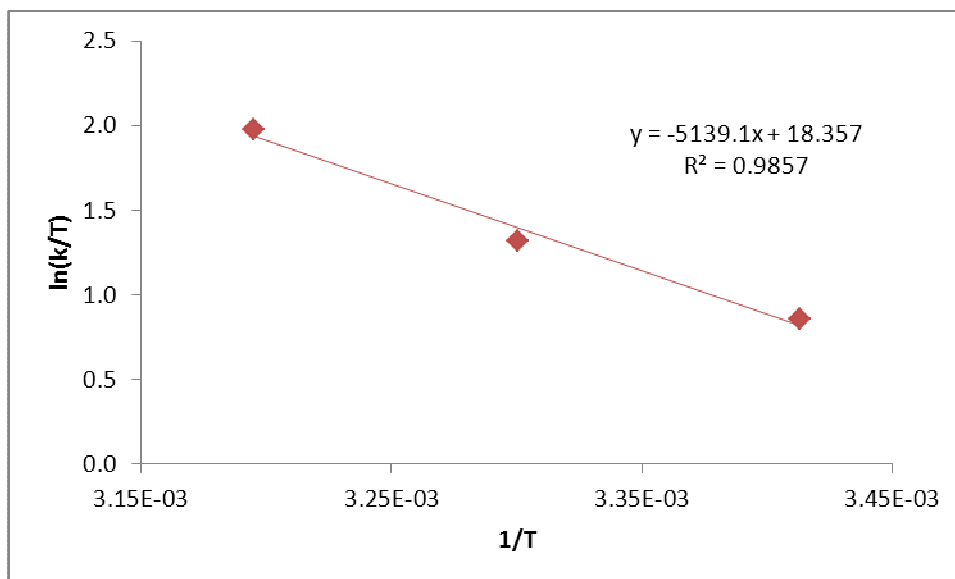


Figura 4: Representación gráfica de $\ln(k/T)$ versus $1/T$

Se obtuvo un valor de $\Delta_f H^*$ de 42,73 KJ/mol, mientras que el valor de $\Delta_f S^*$ fue de -44,92 J/K mol. A partir de estos valores se estimó el $\Delta_f G^*$ encontrándose el valor de -17,70 KJ/mol.

CONCLUSIONES:

- Se confirmó el orden total $n=2$ para la reacción entre 2',3-dihidroxicalcona y Al^{3+} .
- Se determinó la energía de activación de la reacción obteniéndose un valor de 45,2 KJ/mol
- El signo positivo de $\Delta_f H^*$ indica que la formación del complejo activado es endotérmica.
- El valor de $\Delta_f S^*$ implica que el ordenamiento del sistema aumenta al formarse el complejo activado.
- El valor de $\Delta_f G^*$ refleja la espontaneidad de la reacción de complejación.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Montaña MP, Pappano NB, Debattista NB. Talanta 47: 729-733 (1998).
- ² Debattista NB, Pappano NB. Talanta 44 (11): 1967-1971 (1997).
- ³ Laidler KJ. "Cinética de reacciones II" – Ed. Alambra, España (1966).
- ⁴ Castellan G. "Fisicoquímica" – Fondo Educativo Interamericano, Estados Unidos (1971).