

CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE ÁCIDO BENZOHIODROXÁMICO CON HEXACIANO FERRATO(III)

Quiroz Federico, Issa Martín, Islas Soledad, Gutiérrez María*, Almaraz Alejandra
Departamento de Química y Bioquímica, FCEyN, UNMDP, Funes 3350 - (7600) Mar del Plata.
*mmgutier@mdp.edu.ar

Los ácidos hidroxámicos $RC(O)NHOH$ son de interés por sus propiedades como agentes quelantes del hierro, inhibidores de enzimas y sus aplicaciones médicas y biológicas. También exhiben propiedades hipotensivas asociadas con la formación de HNO o NO .

En este trabajo se reportan los resultados cinéticos obtenidos de la reacción de ácido benzohidroxámico (BHA), con hexacianoferrato(III), en el rango de pH 7-11, NaCl 1M y a 298K. Estudios previos¹ evidenciaron la formación de hexacianoferrato(II) y N_2O como productos de reacción y se identificó por EPR el radical benzohidroxamato, producto de oxidación unielectrónica, como intermediario de reacción.

RESULTADOS

Los estudios se realizaron por espectroscopía UV-vis siguiendo el decaimiento de la banda a 420 nm, máximo de absorción del hexacianoferrato(III). La reacción verifica una cinética de primer orden en ferricianuro, trabajando en exceso de BHA. Variando la concentración de BHA, a pH constante, es posible calcular la constante de segundo orden $k_{exp} / M^{-1}s^{-1}$. Se repitieron los ensayos variando el pH entre 7 y 11

Espectros sucesivos UV-Vis: La FIGURA 1 muestra la evolución espectral de la reacción de $Fe(CN)_6^{3-}$ con BHA. La banda del cianocomplejo reactivo, centrada en 420 nm, decae en unos pocos segundos.

Estudios cinéticos: En la FIGURA 2 se muestran dos ensayos característicos a diferente pH. Las pendientes de las curvas corresponden a la constante de segundo orden, $k_{exp} / M^{-1}s^{-1}$. En la TABLA 1 se reportan los valores de las constantes de velocidad de segundo orden en función del pH y en la FIGURA 3 se grafican estos valores de $k_{exp} / M^{-1}s^{-1}$. Se observa que las velocidades específicas de la reacción muestra una transición entre un proceso global de segundo orden y otro de tercer orden. Esto es, el orden con respecto a la $[H^+]$ aumenta desde uno negativo a cero. Los valores calculados de las constantes específicas de segundo orden ($pH < 9$) y tercer orden (calculada a $pH > 9$) son de $1 M^{-1}s^{-1}$ y $(6,5 \pm 2) \times 10^4 M^{-2}s^{-1}$, respectivamente

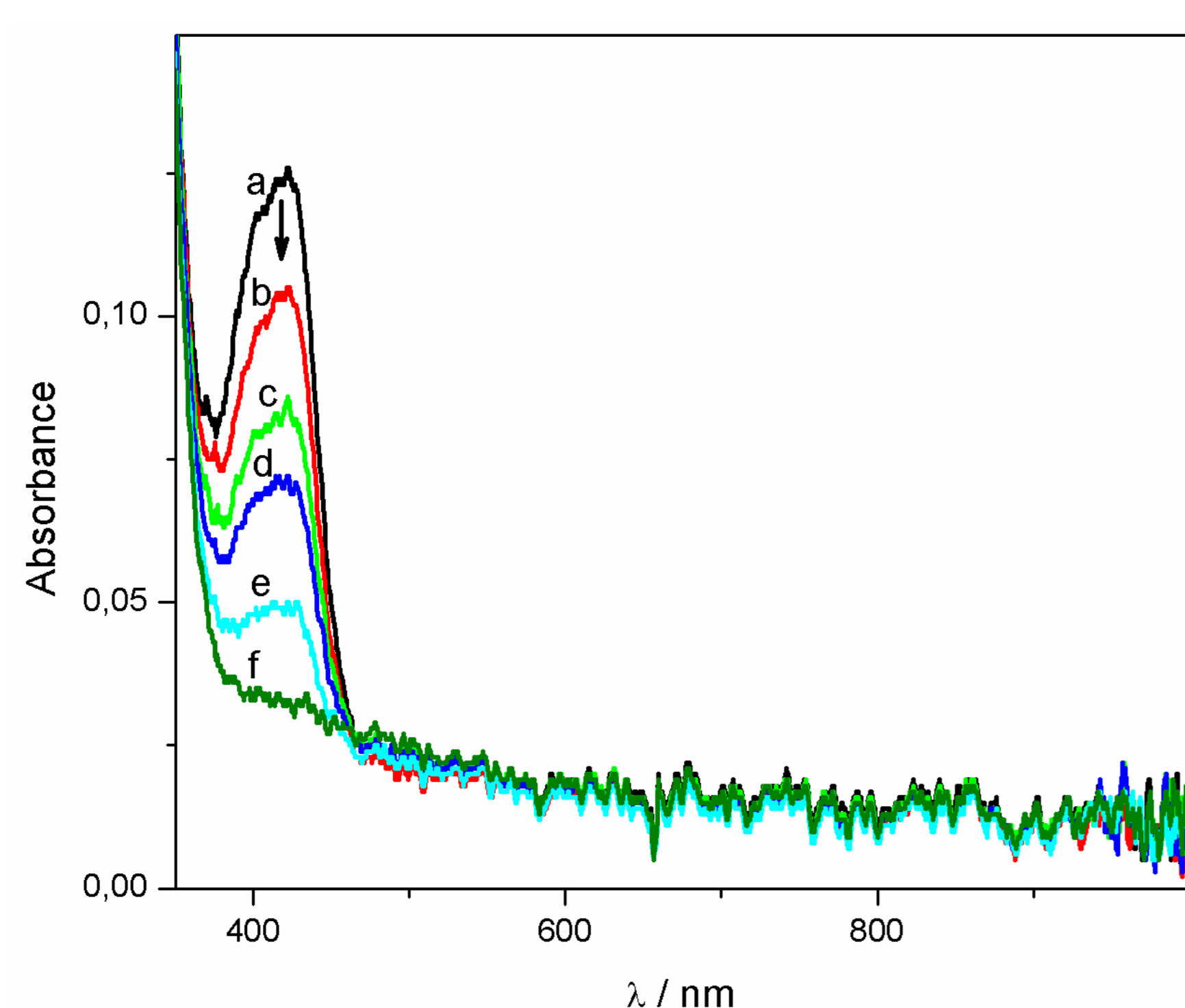


FIGURA 1.

Espectros sucesivos UV-visible mostrando la evolución de la reacción de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 2.5×10^{-4} M con BHA 2.3×10^{-3} M a 25°C, pH 11; t en segundos = (a) 0, (b) 0.4, (c) 1.2, (d) 2, (e) 4, (f) 10

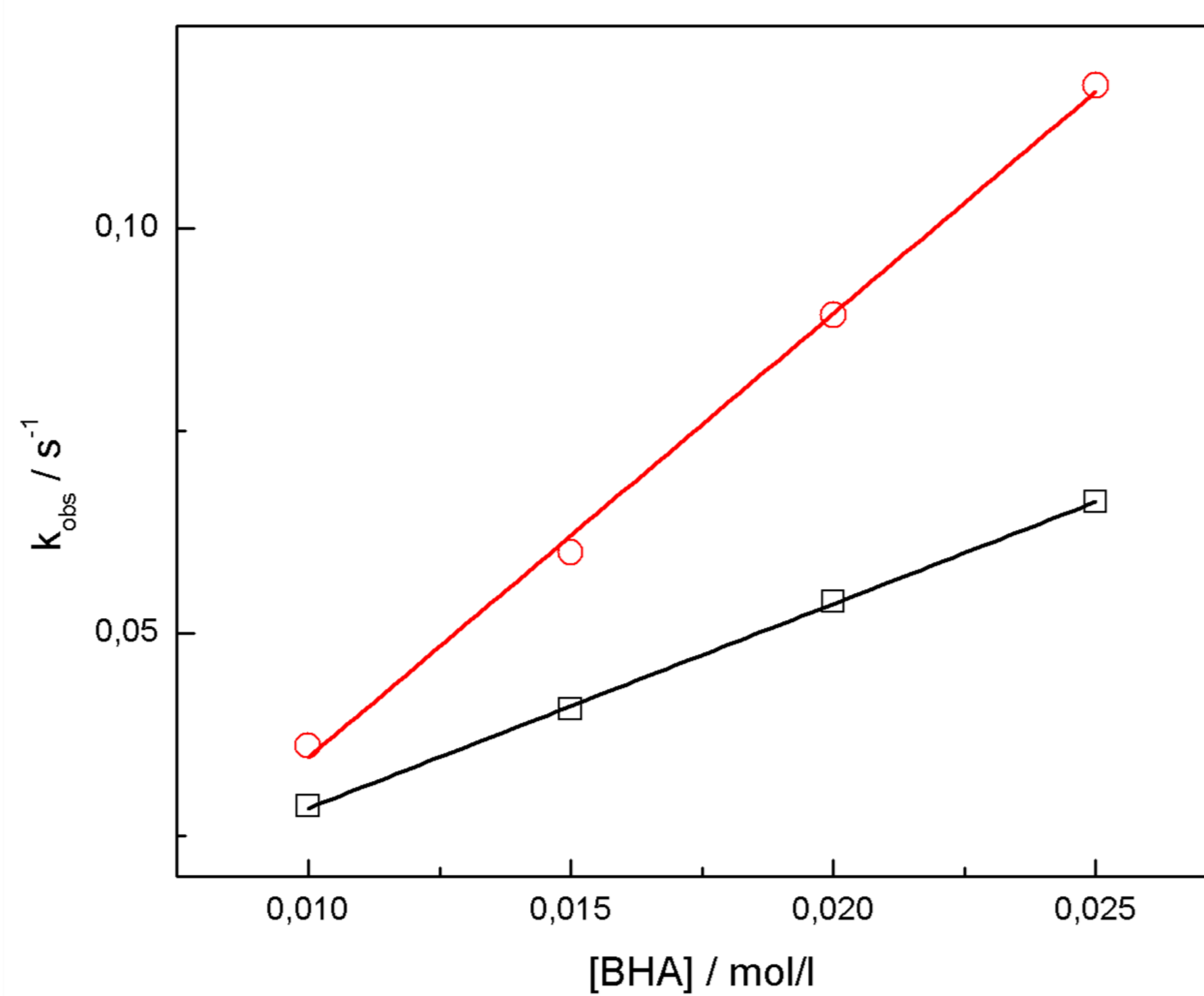


FIGURA 2.

curvas características de k_{obs}/s^{-1} en función de la concentración de ácido benzohidroxámico: \square pH 9,6; \circ pH 10; NaCl 1M, 298 K.

Antecedentes previos

Productos de reacción: Los productos son $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ y N_2O . El óxido nitroso fue caracterizado por espectrometría de masa, (m/e 44 y 30, con intensidades relativas 100 y 30), y cuantificado por manometría de gases.

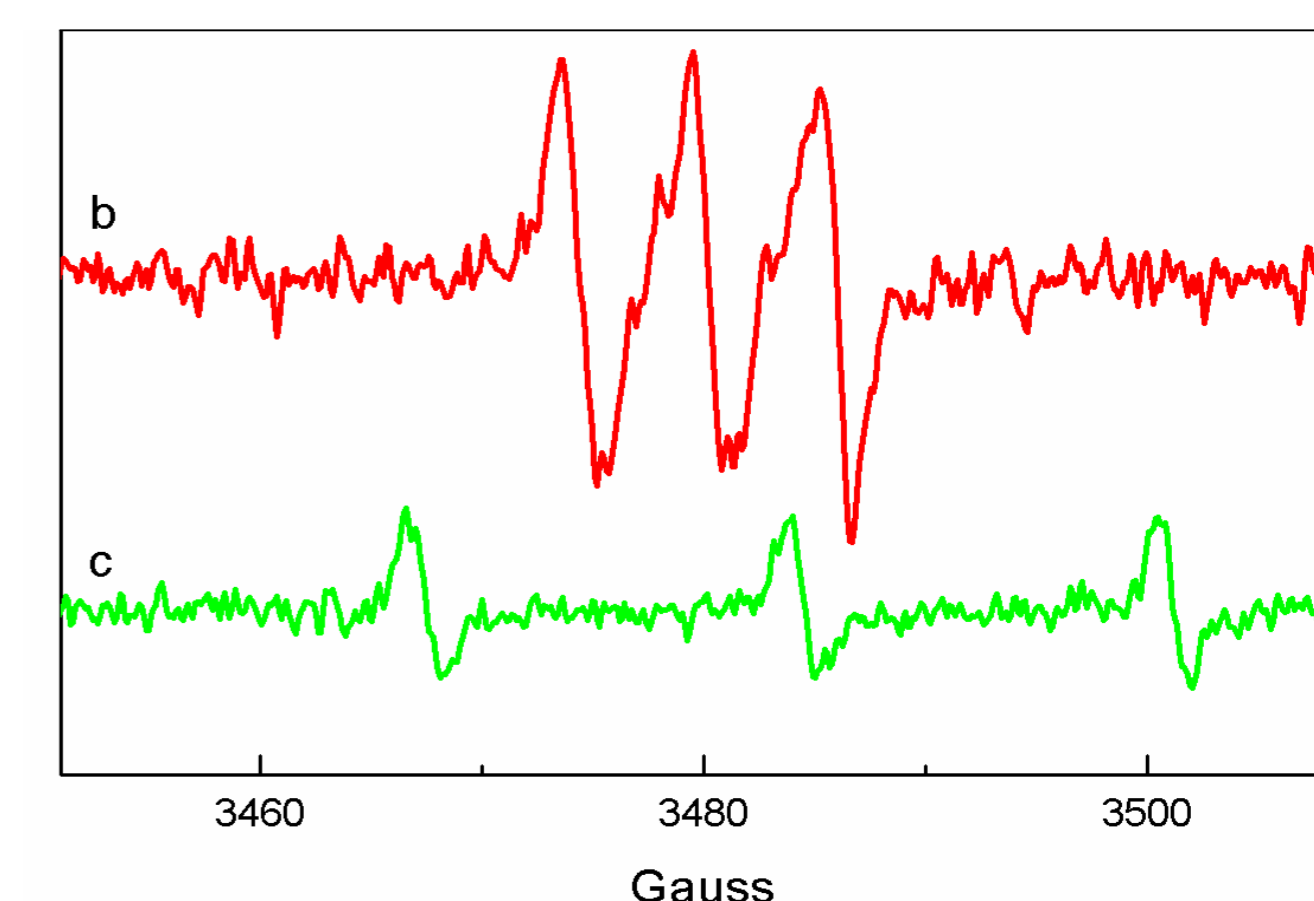


FIGURA A. Espectros EPR del intermediario de la reacción de BHA con $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (b), NaCl 1M, 298K, celda de flujo continuo. El espectro del TEMPO se muestra en (c)

TABLA 1.

constantes de velocidad de segundo orden para la reacción de hexacianoferrato(III) con BHA a 298 K, NaCl 1M

pH	$k_{exp} / M^{-1}s^{-1}$
7	0,8513
8,04	0,96531
8,42	1,12876
9,14	0,98168
9,63	1,97905
10,04	4,69898
10,43	25,68021
10,96	65,44353

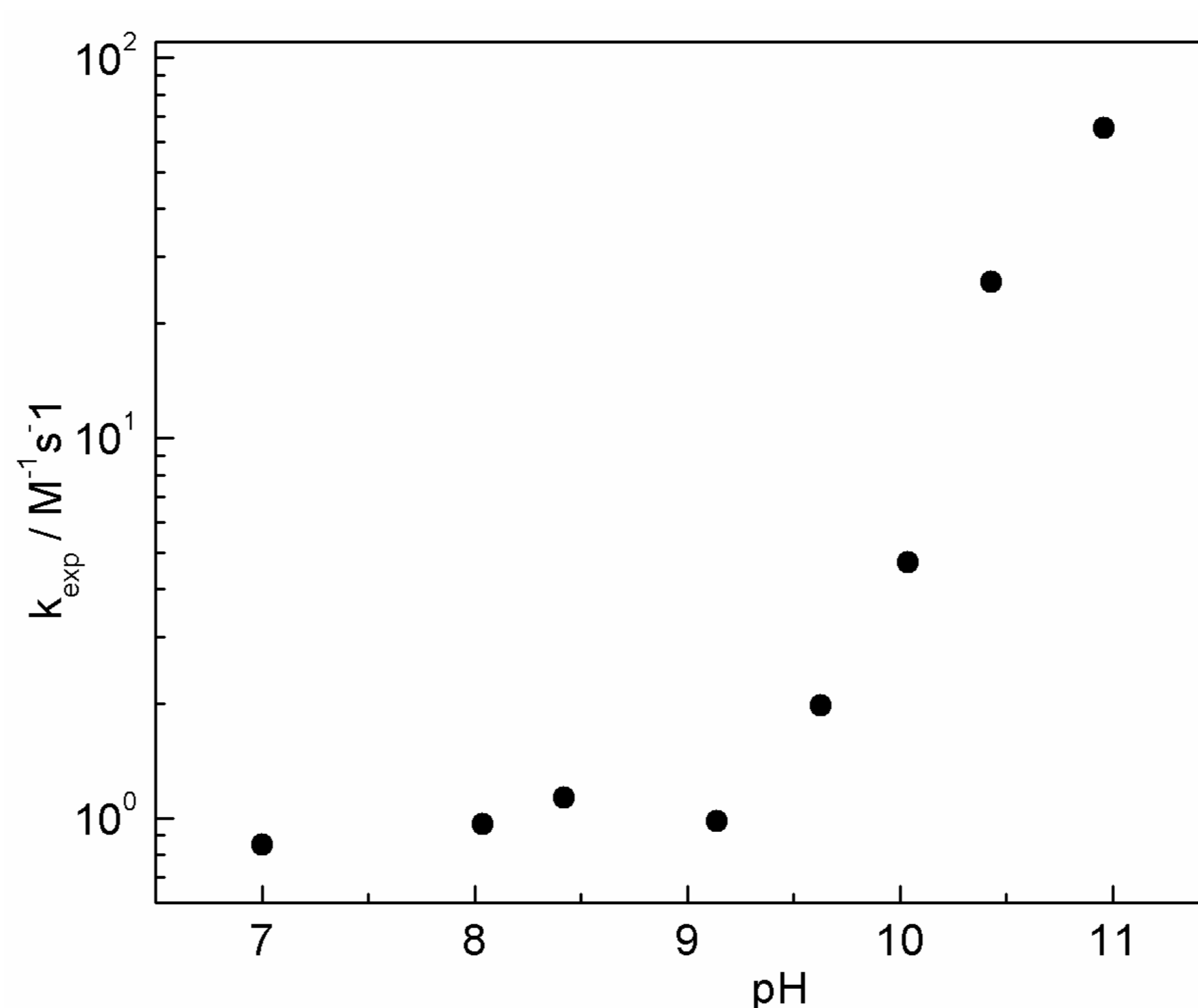


FIGURA 3.

Valores de $k_{exp} / M^{-1}s^{-1}$ en función del pH

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Gutiérrez M., Almaraz A., Bari S., Olabe J., Amorebieta V. J. Coord. Chem., 2015, 68, 3236-3246
- Espenson J.H., Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms, 2nd ed., McGraw-Hill, Inc., 1995

DISCUSIÓN

Se realizó el estudio de la cinética de reacción de oxidación de BHA por hexacianoferrato(III) en solución acuosa. Los resultados experimentales se interpretan con un mecanismo de desprotonación del intermediario formado entre los reactantes (un par iónico) por ataque de OH^- con liberación del radical hidroxamato y del producto hexacianoferrato(II). La pendiente de la curva del $\log(k_{exp} / M^{-1}s^{-1})$ en función del pH, para pH superior a 9, da un valor de 1,06 lo que verifica el orden 1 en HO^- (-1 en H^+)

