

UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FUNDAMENTAL E INDUSTRIAL

**Influencia de no Electrolitos y Surfactantes no iónicos en la
Estructura y Formación de Micelas de SDS: Reactividad de
Nitrosocompuestos en estos Medios**

Luis Montenegro Pérez

La Coruña, Junio de 1996

UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FUNDAMENTAL E INDUSTRIAL

**Influencia de no Electrolitos y Surfactantes no iónicos en la
Estructura y Formación de Micelas de SDS: Reactividad de
Nitrosocompuestos en estos Medios**

Luis Montenegro Pérez

La Coruña, Junio de 1996

D. JOSÉ MARÍA QUINTELA LÓPEZ, PROFESOR TITULAR DE QUÍMICA ORGÁNICA Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL E INDUSTRIAL DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA

CERTIFICA:

Que el Graduado en Ciencias Químicas Luis Montenegro Pérez ha realizado en este Departamento, bajo la dirección de la profesora Dra. Emilia Iglesias Martínez, el trabajo descrito en la presente memoria, con título **Influencia de no Electrolitos y Surfactantes no iónicos en la Estructura y Formación de Micelas de SDS: Reactividad de Nitrosocompuestos en estos Medios**, que presenta para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y, para que así conste, firmo la presente en la Coruña, a 13 de Mayo de 1996.



Fdo. J. M. Quintela López

Dña. EMILIA IGLESIAS MARTÍNEZ, PROFESORA TITULAR DE QUÍMICA FÍSICA EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL E INDUSTRIAL DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE LA CORUÑA

CERTIFICA:

Que el trabajo descrito en la presente memoria bajo el título **Influencia de no Electrolitos y Surfactantes no iónicos en la Estructura y Formación de Micelas de SDS: Reactividad de Nitrosocompuestos en estos Medios**, que presenta el Graduado en Ciencias Químicas Luis Montenegro Pérez para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizado bajo mi dirección en el Departamento de Química Fundamental e Industrial de la Universidad de La Coruña.

Y, para que así conste, firmo la presente en La Coruña, a 13 de Mayo de 1996.



Fdo.: E. Iglesias Martínez

La investigación a que se refiere esta memoria se ha llevado a cabo en el Departamento de Química Fundamental e Industrial de la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Coruña, bajo la dirección de la Dra. Emilia Iglesias Martínez, a quien quiero agradecer toda la ayuda prestada, sin la cual hubiese sido imposible la realización de este trabajo.

También es de agradecer la ayuda recibida por parte de aquellas personas junto a la cuales he trabajado en el laboratorio de Química-Física, especialmente de Victoria García, Aurora Fernández, Moisés Canle, Hermógenes Cobas, Eva Couce, Pablo Carretero, Pilar Rodríguez, Ana Domínguez, Arturo Santaballa y Xose Luis Armesto, así como del resto de compañeros del Departamento.

Por último, también quiero agradecer el apoyo recibido de mis padres para poder llevar a cabo este trabajo y, en general, por todo lo que llevan hecho por mí.

Indice

INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1.-INFORME BIBLIOGRÁFICO	7
1.1. Disoluciones micelares	9
1.1.1. Número de agregación	11
1.1.2. Concentración micelar crítica	12
1.1.3. Dinámica y estructura micelar	15
1.2. Efectos micelares en procesos de reacción y equilibrio	17
1.2.1. Modelo de la pseudofase micelar	18
1.2.2. Modelo de la pseudofase con intercambio iónico	22
1.2.3. Modelo de Pisson-Boltzmann	27
1.3. Micelas Mixtas	28
1.3.1. Sistemas SDS-C _m E _n	31
1.4. Interacciones polímero-surfactante	33
1.5. Técnicas utilizadas para la determinación de parámetros fundamentales en medio micelar	35
1.5.1. Conductividad eléctrica	35
1.5.2. Fluorescencia de pireno	37
1.6. Reacciones de Nitrosación	41
1.6.1. Nitrosación en medio ácido	42
1.6.2. Nitrosación en medio básico	45
1.6.3. Nitritos de alquilo	46
1.6.3.1. Hidrólisis ácida de nitritos de alquilo en agua	48
1.6.3.2. Hidrólisis ácida de nitritos de alquilo en medio micelar	51
1.6.3.3. Hidrólisis básica de nitritos de alquilo en agua	56
1.6.3.4. Aminólisis de nitritos de alquilo en agua	56
1.6.3.5. Aminólisis de nitritos de alquilo en medio micelar	60

Capítulo 2.-MÉTODO EXPERIMENTAL	67
2.1. Reactivos y preparación de disoluciones	69
2.1.1. Reactivos	69
2.1.2. Preparación de disoluciones	70
2.2. Equipo instrumental utilizado y modo de trabajo	70
2.3. Estudio espectrofotométrico de reactivos y productos	72
2.4. Método de análisis cinético	77
2.5. Métodos numéricos	78
2.5.1. Optimización lineal	78
2.5.2. Optimizaciones no lineales	79
2.5.2.1. El método DSC	79
2.5.2.2. Optimizaciones multidimensionales	80
Capítulo 3.-INFLUENCIA DE NO ELECTROLITOS	83
3.1. Influencia de ureas	85
3.1.1. Reacción en agua	87
3.1.1.1. Influencia de la concentración del nitrito de 1-feniletilo	88
3.1.1.2. Influencia de la acidez	89
3.1.1.3. Influencia de la concentración de ureas	91
3.1.1.4. Efecto del medio	93
3.1.1.5. Efecto isotópico del disolvente	94
3.1.1.6. Efecto de la temperatura	96
3.1.1.7. Discusión de resultados	97
3.1.2. Reacción en SDS	100
3.1.2.1. Medidas de conductividad	100
3.1.2.2. Medidas cinéticas	104
3.1.2.3. Discusión de resultados	114
3.2. Influencia de amidas	116
3.2.1. Reacción en agua	117

3.2.1.1. Influencia de la concentración del nitrito de 1-feniletilo	117
3.2.1.2. Influencia de la acidez	118
3.2.1.3. Influencia de la concentración de amida	120
3.2.1.4. Discusión de resultados	121
3.2.2. Reacción en SDS	126
3.2.2.1. Influencia de amidas en la concentración micelar crítica del SDS	127
3.2.2.2. Influencia de amidas en el número de agregación de las micelas de SDS	130
3.2.2.3. Influencia de amidas en el grado de ionización micelar	131
3.2.2.4. Orden uno con respecto a la concentración del nitrito de 1-feniletilo	132
3.2.2.5. Influencia de la concentración de amidas a [SDS] constante	133
3.2.2.6. Influencia de la concentración de SDS a [amida] constante	135
3.2.2.7. Discusión de resultados	139
Capítulo 4.-MICELAS MIXTAS SDS-C_ME_N	143
4.1. Medidas de conductividad	146
4.2. Medidas de fluorescencia	157
4.3. Determinación del grado de neutralización micelar	164
4.4. Medidas cinéticas	166
4.4.1. Influencia de la concentración del nitrito de 1-feniletilo	166
4.4.2. Reacción en los surfactantes puros (SDS y C ₁₂ E ₉)	166
4.4.3. Influencia de la concentración de surfactante total	168
Capítulo 5.-INTERACCIONES SDS-POLÍMERO	177
5.1. Medidas de conductividad	180
5.2. Medidas de fluorescencia	183
5.3. Medidas cinéticas	186
5.3.1. Influencia de la concentración de nitrito de 1-feniletilo	186

5.3.2. Influencia de la concentración de SDS a [POE] constante	187
CONCLUSIONES	193
BIBLIOGRAFIA	201
APENDICE I	215
APENDICE II	249
APENDICE III	271

Introducción

La investigación recogida en esta Memoria se refiere al estudio realizado, bajo diversas perspectivas de análisis, de la influencia de diferentes aditivos en la estructura y propiedades de las micelas del dodecilsulfato de sodio (SDS) en medio acuoso. El interés del tema se puede sostentar en dos aspectos distintos y a la vez complementarios.

Por un lado, los surfactantes son componentes comunes de una amplia gama de productos de consumo (productos farmacéuticos, jabones, detergentes, etc). Se encuentran entre las sustancias más versátiles al alcance del químico, siendo utilizados en muy diversas áreas persiguiendo diferentes objetivos [1]-[5], que van desde la Cinética Química a su aplicación en Bioquímica como modelos de comportamiento de las membranas biológicas. Quizás se deba a este último aspecto el creciente interés que en los últimos años se ha manifestado por el estudio de los medios coloidales en sus muy diversas formas: micelas, microemulsiones, vesículas, monocapas, bicapas, etc.

Las membranas biológicas son estructuras compartimentalizadas con lugares, formas y microentornos bien definidos. Organizan la materia viva en la célula y permiten el transporte controlado de las sustancias. La mayor parte del conocimiento químico que poseemos de estas estructuras vivas se ha obtenido de la investigación con modelos; y, si bien, hemos de tener presente que ningún modelo es perfecto o capaz de mimetizar completamente todos los aspectos de una realidad, si permiten predecir pautas de comportamiento. Las disoluciones de surfactantes han sido ampliamente utilizadas en este sentido, quizás por tratarse de las disoluciones coloidales más simples o menos complejas.

Los surfactantes, denominados comúnmente detergentes, son anfifilos; es decir, la misma molécula posee una parte hidrofóbica y otra hidrofílica. En un estrecho intervalo de concentraciones del surfactante se produce un cambio brusco en las propiedades físicas de las disoluciones acuosas del surfactante. Este cambio se atribuye a la formación de agregados, denominados micelas. Dependiendo de la naturaleza química de los grupos polares del surfactante, la carga de la superficie micelar puede ser negativa, positiva o neutra. El tamaño de la micela se puede determinar variando la longitud de la parte hidrofóbica (cadena hidrocarbonada) del surfactante. Todos estos factores característicos de una micela pura: carga superficial, tamaño, forma, se pueden alterar en gran medida por la presencia de aditivos (sales, no electrolitos, otros surfactantes de distinta naturaleza, etc.). De esta forma, dependiendo de las condiciones del medio se puede disponer de diferentes estructuras micelares.

Una importante función de las micelas es la de proporcionar un microentorno que difiere sustancialmente del medio acuoso. Este hecho afecta de forma muy importante a la velocidad de una reacción, o incluso, permite que se puedan llevar a cabo reacciones prohibidas en agua cuando la hidrofobicidad de los dos reactivos sea muy diferente. La posibilidad de las micelas de concentrar en su pequeño volumen a los dos sustratos de un

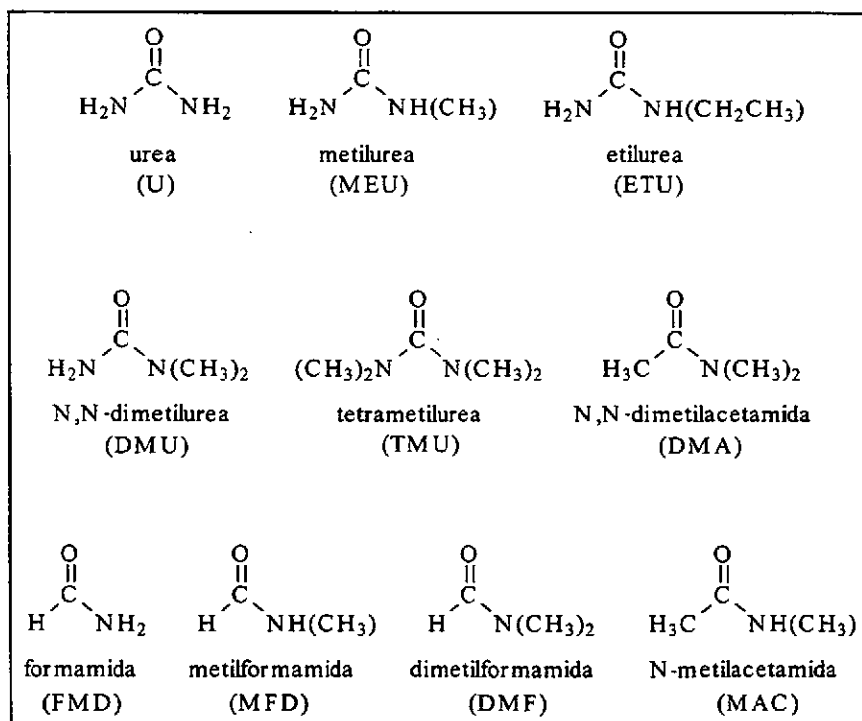
proceso reactivo, de separarlos (compartimentalizándolos) cuando su carácter hidrofóbico o hidrofílico sea muy distinto, o de acercarlos a través de la interfase agua-micela, conduce a cambios drásticos y particularmente interesantes, no sólo de múltiples procesos reactivos, sino también de procesos de equilibrio tan importantes como el ácido-base, ceto-enólico, entre otros. De todo ello se deduce fácilmente el interés del estudio en sí de la naturaleza y propiedades de las estructuras micelares, de los procesos que pueden tener lugar en la interfase agua-micela (transferencia a través de la interfase y efectos superficiales) y del uso de las micelas como microreactores.

En esta línea, este trabajo se ha centrado en el estudio de los efectos que producen en la estructura y propiedades de las micelas de SDS, así como de la interfase, aditivos como ureas, amidas, surfactantes no iónicos y polímeros. La importancia de las ureas se basa en sus propiedades ampliamente documentadas de desnaturalización de las proteínas [6] y agregados moleculares; el origen de este comportamiento está en la propiedad de las ureas de modificar las interacciones hidrofóbicas. Por su parte, la adición de surfactantes no iónicos a disoluciones de SDS genera micelas mixtas, cuyas propiedades no sólo son distintas de las que presentan las micelas puras de SDS, sino que en ocasiones se producen efectos sinérgicos [7]. La presencia de un polímero en una disolución acuosa de SDS nos sitúa en el concepto de los polielectrolitos, los cuales están siendo objeto de estudio en los años más recientes. Concretamente se ha estudiado el efecto de las ureas y amidas que aparecen en el Esquema 1, y los surfactantes iónicos, no iónicos y polímeros que se recogen en el Esquema 2. Para la mayor caracterización posible de estas estructuras, se han realizado medidas de conductividad, fluorescencia, solubilización y la influencia de estos medios en un proceso reactivo: la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo, es decir, un nitroso compuesto, que completa el doble interés del presente trabajo.

El estudio de las reacciones de nitrosación adquirió gran importancia en la década de los años sesenta con el descubrimiento del carácter carcinogénico de los N-nitroso compuestos (especies que poseen en su estructura el grupo nitroso, NO^+ , unido a un átomo de nitrógeno), poniéndose de manifiesto primero para la nitrosodimetilamina [8] y ampliándose de inmediato el estudio a otras nitrosaminas y nitrosamidas [9]-[11]. Sin embargo, algunas nitrosamidas, como es el caso de ciertas 2-haloetilnitrosoureas, poseen propiedades antitumorales [12]. Otros nitroso compuestos son utilizados con fines médicos, como es el caso de los nitritos de alquilo (RONO), por sus propiedades de relajantes musculares [13].

Además del interés biológico de las reacciones de nitrosación o de los productos de las mismas, existe un interés físico-químico [14], que radica en la gran variedad de posibilidades mecanicistas que presentan, haciendo de estos sistemas unas reacciones extraordinariamente ricas por su química. La existencia de, al menos, una docena de diferentes agentes nitrosantes posibles en disolución junto con la posibilidad de modificar el mecanismo de reacción, ya sea variando las concentraciones de los sustratos reaccionantes o las

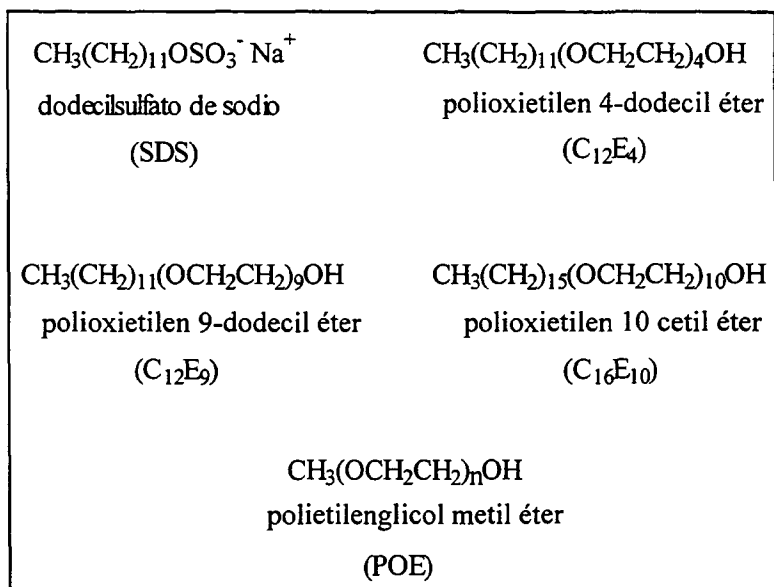
condiciones de acidez del medio, hacen que la información que se pueda obtener de su estudio cinético sea múltiple. Así, las reacciones de nitrosación hacen posible el estudio de procesos controlados por difusión, catálisis nucleófila, efectos isotópicos, correlaciones de energía libre, catálisis ácido-base, etc, o incluso como se ha realizado en la presente Memoria, permiten obtener información de la naturaleza estructural de los sistemas micelares o determinar las constantes de acidez de sustratos como ureas y amidas, cuya característica de ser ácidos moderadamente fuertes ($K_a < 1$) hace que la determinación de estas constantes sea particularmente complicada.



Esquema 1

Así en este trabajo se ha utilizado la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo, analizando, con ello, la influencia de estos medios en un proceso reactivo, y, al mismo tiempo, obtener información adicional por un método indirecto de la influencia de no-electrolitos, surfactantes no-iónicos y polímeros en las micelas de SDS. Es ésta una reacción bien conocida para nosotros, tanto en medio acuoso [15] como en medio micelar [16] [17].

La reacción transcurre a través de un mecanismo concertado que implica una transferencia protónica y la ruptura del enlace N-O. La simplicidad del mecanismo de reacción, aconseja su utilización para el análisis de otros aspectos relativos a los medios micelares.



Esquema 2

1.-Informe bibliográfico

1.1.-Disoluciones micelares

Las disoluciones micelares, así como otro tipo de asociaciones de surfactantes, por ejemplo, microemulsiones y vesículas, se pueden englobar dentro de los sistemas coloidales según se recoge en la Tabla 1.1, atendiendo a un criterio de clasificación basado en la naturaleza física de la fase dispersa y del medio de dispersión [18]. Los medios microheterogéneos (disoluciones micelares, microemulsiones y vesículas) constituyen los modelos de biomembranas más asequibles para realizar un trabajo de investigación.

Tabla 1.1. Clasificación de diferentes sistemas coloidales

Fase dispersa	Medio de dispersión	Nombre	Ejemplo
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Niebla
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo
Gas	Líquido	Espuma	Crema de afeitar
Gas	Sólido	Espuma sólida	Aislante
Líquido (aceite)	Líquido (agua)	Emulsión	Leche
Líquido (agua)	Líquido (aceite)	Emulsión	Mantequilla
Sólido	Líquido	Dispersión	Pasta de dientes
Sólido	Sólido	Dispersión	Rubí
Micelas	Líquido	Dispersión	Surfactantes

En este tipo de estructuras, al igual que sucede con las membranas biológicas, aunque macroscópicamente los sistemas son homogéneos, a nivel microscópico se comportan como heterogéneos, constituidos por dos fases diferentes: una región hidrocarbonada hidrofóbica y una región acuosa altamente polar [1][2][19].

Las micelas son agregados moleculares que se forman cuando la concentración de un determinado tipo de compuestos, denominados surfactantes, tensioactivos o detergentes, supera un valor crítico en disolución acuosa. Las moléculas de los surfactantes se caracterizan por poseer una cadena hidrocarbonada no polar con una longitud de, al menos, ocho átomos de carbono (hidrofobicidad mínima), por poseer un grupo de cabeza polar con su correspondiente contraión y por presentar la posibilidad de formar agregados micelares. Esta última condición los diferencia de los compuestos anfílicos que no presentan dicha posibilidad.

Atendiendo al tipo de grupo de cabeza que presentan los surfactantes se pueden clasificar en los siguientes grupos:

a) Iónicos. Compuestos que poseen un grupo funcional que se disocia en disolución acuosa en iones con carga positiva o negativa. En el primer caso se denominan surfactantes catiónicos y en el segundo caso surfactantes aniónicos.

b) No iónicos. En este caso se trata de compuestos que en disolución acuosa no originan iones, pero que si son de naturaleza polar.

c) Anfotéricos. Son compuestos que tienen en su estructura molecular grupos funcionales que pueden ionizarse en disolución acuosa, convirtiéndose, según las condiciones del medio, en surfactantes catiónicos o aniónicos.

Estos diferentes tipos de surfactantes por debajo de una determinada concentración crítica, que varía en cada caso y depende de las condiciones del medio, existen como monómeros, con un comportamiento similar al de los electrolitos fuertes en el caso de los surfactantes iónicos y como moléculas orgánicas en el caso de los surfactantes no iónicos. Sin embargo, al superar esta determinada concentración crítica de los surfactantes en disolución acuosa, se produce la aparición y desarrollo de micelas, ya que los monómeros tienden a agregarse de forma que las cadenas hidrofóbicas se alejan lo más posible del agua, mientras que los grupos de cabeza hidrofílicos se colocan en la superficie de la micela donde interaccionan con el disolvente y con los contraiones. En este momento se observa una variación brusca en la relación entre concentración del surfactante y ciertas propiedades fisico-químicas de la disolución, como son la conductividad eléctrica, la tensión superficial, la densidad, la viscosidad, el índice de refracción, etc. A este intervalo de concentración característico de cada surfactante se le denomina concentración micelar crítica, *cmc*.

En un medio no polar, la estructura de la micela es similar pero inversa, con los grupos de cabeza hidrofílicos comprimidos en el interior de la micela y rodeados por otra región que contiene a las cadenas hidrofóbicas y al disolvente no polar [20]. Las interacciones dipolo-dipolo son las que mantienen a los grupos de cabeza juntos en el *core* [21].

El proceso de micelización en un medio polar, disolución acuosa, depende de un balance entre las fuerzas hidrofóbicas, que tienden a agregar a los monómeros lo más alejados posibles de la fase acuosa, y las fuerzas de repulsión entre los grupos de cabeza del surfactante. En el caso de los surfactantes iónicos estas fuerzas de repulsión están neutralizadas en cierto grado por los iones de signo contrario, los contraiones, lo que se define como el grado de neutralización micelar, β , mientras que en el caso de los surfactantes no iónicos no existen estas fuerzas de repulsión.

Según todo lo descrito anteriormente, para la formación de micelas es necesaria una longitud mínima de la cadena del grupo hidrofóbico (entre 8 y 10 grupos $-\text{CH}_2$), una polaridad mínima del grupo de cabeza y una concentración de surfactante superior a la *cmc*. Además,

agregación, N . Es importante incidir en estas dos últimas propiedades de los surfactantes, cmc y N .

1.1.1. Número de agregación

En general, se puede considerar que el número de agregación de los surfactantes oscila entre 50 y 100 monómeros por micela, pero pueden variar significativamente dependiendo de factores internos, como la estructura del grupo hidrofóbico, tipo de grupo de cabeza, y de factores externos, como la temperatura, presión, pH, adición de electrolitos. Algunos números de agregación típicos [22] se recogen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Números de agregación de surfactantes en agua

Surfactante	Temperatura/°C	Número de agregación
$C_{10}H_{21}SO_3^- Na^+$	30	40
$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$	40	54
$(C_{12}H_{25}SO_3^-)_2 Mg^{2+}$	60	107
$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$	23	71
$C_{14}H_{29}SO_3^- Na^+$	60	80
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+ Br^-$	23	50
$C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_6H$	30	41
$C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_6H$	35	260
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$	15	140
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$	25	400
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$	35	1400
$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_6H$	35	7500

Teniendo en cuenta la gran cantidad de factores que afectan al valor del número de agregación se han establecido las siguientes generalizaciones:

— El aumento de la longitud de la cadena hidrofóbica para una serie de surfactantes homólogos produce un aumento del valor del número de agregación.

— La disminución en el carácter hidrofílico del grupo de cabeza, debida, por ejemplo,

a la disminución de la cadena de polioxietileno en un surfactante no iónico o por factores externos como la presencia de altas concentraciones de electrolitos, produce un aumento del valor del número de agregación.

— Los cambios en la temperatura afectan de modo diferente a los surfactantes iónicos y no iónicos. En general, a temperaturas elevadas se produce una pequeña disminución en el valor del número de agregación de los surfactantes iónicos y un gran incremento en dicho valor para la mayoría de los no iónicos.

— La adición de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos muy poco solubles en agua produce un incremento aparente en el tamaño de la micela, aunque esto puede ser debido más a un efecto de solubilización que a un aumento del valor del número de agregación.

— La adición de moléculas orgánicas miscibles en agua como los alcoholes, generalmente reducen el valor del número de agregación.

1.1.2. Concentración micelar crítica

Mukerjee [23] y van Os [24] han realizado recopilaciones muy completas de valores de la *cmc* para todo tipo de surfactantes. Existen gran cantidad de factores que afectan al valor de la *cmc*, como son la estructura del surfactante, la presencia en la disolución de electrolitos y sustancias orgánicas, la temperatura, etc. En este apartado comentaremos algunos de ellos. En general, los surfactantes iónicos presentan un valor de la *cmc* mayor que los no iónicos.

a) Efecto de la cadena hidrocarbonada

La longitud de la cadena hidrocarbonada de un surfactante es uno de los factores principales que afecta al valor de la *cmc*. La *cmc* para una serie homóloga de surfactantes decrece logaritmicamente al aumentar el número de átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada. Así, para una cadena lineal de 16 o menos átomos de carbono unidos a un grupo de cabeza sencillo, el valor de la *cmc* se reduce a la mitad con la adición de un grupo metilo. En el caso de los surfactantes no iónicos este efecto es mucho mayor ya que la adición de dos átomos de carbono a la cadena reduce el valor inicial de la *cmc* unas 10 veces. Esto es debido a que aumenta el carácter hidrofóbico de la cadena hidrocarbonada con lo que se necesita una menor concentración de surfactante para que se formen las micelas.

Klevens [25] obtiene una relación empírica entre la longitud de la cadena hidrocarbonada y la *cmc* para una serie homóloga de surfactantes iónicos y no iónicos en disolución acuosa, tal como indica la ecuación (1.1):

$$\log (cmc) = A - B n_c \quad (1.1)$$

en la cual, A y B son constante específicas para cada serie homóloga de un surfactante bajo las mismas condiciones y n_c es el número de átomos de carbono en la cadena. Algunos valores de A y B para determinados surfactantes aparecen recogidos en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Parámetros de la ecuación de Klevens para diferentes surfactantes

Surfactante	T/°C	A	B	Ref.
$C_nH_{2n+1}SO_4Na$	45	1.42	0.30	[25]
p- $C_nH_{2n+1}\phi SO_4Na$	55	1.68	0.29	[26]
$C_nH_{2n+1}N(NH_3)_3Br$	25	2.01	0.32	[27]
$C_nH_{2n+1}N(NH_3)_3Br$	60	1.77	0.29	[25]
$C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_6OH$	25	1.82	0.49	[28]
$C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_8OH$	25	1.89	0.50	[29]
$C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_8OH$	40	1.66	0.48	[29]

Las modificaciones en la cadena hidrocarbonada como consecuencia de la adición de grupos polares, dobles enlaces o ramificaciones, produce un aumento del valor de la *cmc*. En el caso de surfactantes con estructuras más complejas existen una serie de generalizaciones establecidas acerca de cómo afectan dichas estructuras al valor de la *cmc*.

b) Efecto del grupo de cabeza

El valor de la *cmc* de una serie de surfactantes con la misma cadena hidrocarbonada no se modifica considerablemente al variar la naturaleza del grupo de cabeza. En disolución acuosa, el valor de la *cmc* para un surfactante con una cadena lineal de 12 átomos de carbono y un grupo de cabeza iónico será aproximadamente 0.01 M ($-CO_2K$ 12.5 mM, $-SO_3K$ 9.0 mM, $-SO_3Na$ 8.1 mM, $-N(CH_3)_3Br$ 16.0 mM), mientras que en un surfactante no iónico con el mismo número de átomos de carbono el valor de la *cmc* será aproximadamente 0.0001 M, independientemente del grupo de cabeza.

c) Efecto del contraión

El valor de la *cmc* depende también del grado de hidratación y de enlace del contraión con la micela. Cuanto más polarizable y mayor sea la valencia del contraión, mejor se enlazará al grupo de cabeza. Así, en medio acuoso y para surfactantes aniónicos la *cmc* decrece según la secuencia $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > N(CH_3)_4^+ > N(C_2H_5)_4^+ > Ca^{2+} \approx Mg^{2+}$. Cuando el

contraión es el catión de una amina primaria, la *cmc* decrece al aumentar la longitud de la cadena de la amina. En el caso de los surfactantes catiónicos el valor de la *cmc* decrece según la secuencia $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

En el caso de contraiones orgánicos con cadenas hidrocarbonadas de al menos 4 o 5 átomos de carbono, como el catión de la n-butilamina o de la n-pentilamina, existe la posibilidad de formación de micelas mixtas con el propio surfactante [30], lo cual afecta al valor de la *cmc* tal como se observa en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Valores de la *cmc* del decilsulfonato de alquilamonio a 25 °C

Compuesto	$10^3 \cdot cmc / mol \cdot kg^{-1}$
$C_{10}H_{21}SO_3^- NH_4^+$	38.4
$C_{10}H_{21}SO_3^- C_2H_5NH_3^+$	33.1
$C_{10}H_{21}SO_3^- C_3H_7NH_3^+$	26.8
$C_{10}H_{21}SO_3^- C_4H_9NH_3^+$	19.8
$C_{10}H_{21}SO_3^- C_5H_{11}NH_3^+$	13.1

d) Adición de electrolitos

La *cmc* de los surfactantes iónicos, y en menor grado la de los no iónicos, está muy afectada por la adición de electrolitos inertes.

En el caso de los surfactantes iónicos, el principal efecto de la adición de sales es la disminución de la repulsión electrostática entre los grupos de cabeza, debido a que se produce una neutralización de los mismos, lo cual provoca una disminución del valor de la *cmc*. En los surfactantes no iónicos se produce un efecto de competencia entre el grupo de cabeza y la sal que se ha añadido por asociarse con el agua. Este efecto tiene lugar a concentraciones elevadas de sal.

e) Adición de sustancias orgánicas

La adición de pequeñas cantidades de sustancias orgánicas produce cambios importantes en el valor de la *cmc* en disolución acuosa. Para la comprensión de estos cambios es necesario diferenciar las sustancias orgánicas en dos tipos atendiendo a su influencia sobre la *cmc*. Un primer grupo formado por compuestos polares con una cadena hidrocarbonada media o larga que provocan una disminución en el valor de la *cmc*, como es el caso de los alcoholes, ya que facilitan el proceso de micelización (en los surfactantes iónicos

probablemente debido a que decrece la repulsión entre los grupos de cabeza). Un segundo grupo formado por compuestos que modifican la interacción del agua con las moléculas de surfactante o con las micelas, que producen un aumento en el valor de la *cmc*, ya que alteran la estructura, o la constante dieléctrica, o la capacidad de formación de enlace hidrógeno entre moléculas de agua. Dentro de este último grupo se encuentran la urea, formamida, N-metilacetamida.

f) Efecto de la temperatura

El incremento de la temperatura sobre el valor de la *cmc* de los surfactantes en medio acuoso produce dos efectos opuestos, por una parte, provoca una disminución en la hidratación de los grupos hidrofílicos, lo cual favorece el proceso de micelización, y por otro lado, destruye la estructura del agua en los alrededores del grupo hidrofóbico, lo que desfavorece la micelización. La magnitud de estos dos efectos es la que determina si se produce un aumento o un descenso del valor de la *cmc* a cierta temperatura. Así, la *cmc* alcanza su mínimo valor en torno a los 25 °C, en el caso de surfactantes iónicos [31] y en torno a 50 °C en el caso de surfactantes no iónicos [32].

En los surfactantes iónicos existe una determinada temperatura por debajo de la cual no se produce la formación de micelas, ya que no existe una buena solubilización de los surfactantes. A este valor de la temperatura se le denomina temperatura de Kraft. Al superar esta temperatura crítica se produce un aumento brusco de la solubilidad de los surfactantes y tiene lugar la formación de micelas. Por el contrario, en las disoluciones micelares formadas por surfactantes no iónicos existe una temperatura por encima de la cual éstas se separan en dos fases líquidas, denominada temperatura de enturbiamiento.

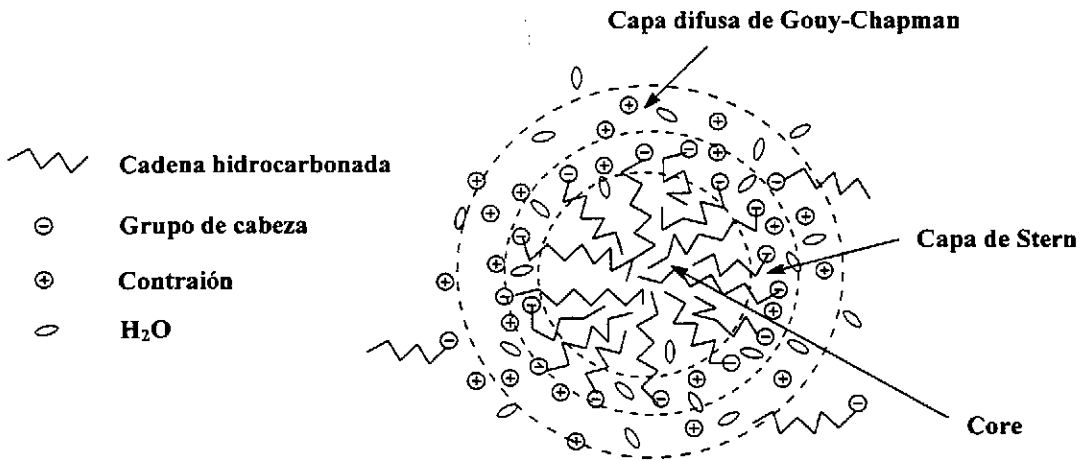
1.1.3. Dinámica y estructura micelar

Las micelas son estructuras dinámicas que continuamente se están formando y disociando en una escala de tiempo que oscila entre un milisegundo y un microsegundo [33]. El estudio de los parámetros cinéticos de la formación y descomposición de las micelas requiere por tanto la utilización de métodos de relajación [34]. Estos estudios realizados sobre la dinámica micelar revelan la existencia de dos procesos de relajación, un proceso rápido (10^{-9} - 10^{-6} s) que corresponde al intercambio de monómeros entre la fase acuosa y las micelas de diferentes tamaños, y un proceso lento (10^{-6} - 10^{-3} s) que corresponde a la formación o descomposición de las micelas.

La forma más simple de representar la estructura micelar es mediante el modelo de Hartley [35]. Este modelo supone que a pequeñas concentraciones de surfactante, no muy por encima de la *cmc*, las micelas son esféricas con un radio similar a la longitud de la cadena

hidrocarbonada del surfactante [36]-[38]. En este tipo de micela esférica se distinguen una serie de regiones bien diferenciadas: el *core* hidrofóbico, en el que se encuentran las cadenas hidrocarbonadas de los surfactantes; la capa de Stern, que separa el medio micelar del acuoso y que contiene a los grupos de cabeza iónicos, parcialmente neutralizados por una fracción de contraiones y agua; la capa difusa de Gouy-Chapman, formada por un volumen de la disolución que está perturbado eléctricamente por la presencia de la micela y que contiene al resto de los contraiones que no están asociados a la micela, y por último, la masa acuosa que sólo contiene el disolvente y dónde la micela no tiene influencia. Este modelo no explica el hecho de que pueda existir contacto entre el agua y las colas hidrocarbonadas de las micelas, ni aclara la disposición de dichas colas en el *core*. Por tanto otros modelos alternativos han sido propuestos para tratar de aclarar estos puntos.

El modelo de Menger [39] sugiere la posibilidad de que exista un cierto grado de contacto entre el agua y las cadenas hidrocarbonadas. Estas cadenas se encuentran distribuidas en el *core* de manera aleatoria, de forma que pueden existir huecos entre los que se pueden acomodar moléculas de agua, por lo que una parte de las mismas está en contacto con el agua en la superficie micelar. El Esquema 1.1 pretende ser una ilustración gráfica de estos modelos para el caso de una micela de SDS.



Esquema 1.1

Otros modelos más recientes, como el modelo de Fromherz [40] suponen un *core* en el que no existe agua, pero al mismo tiempo proponen una disposición de las colas hidrocarbonadas de forma que existe contacto entre estas y el agua. El modelo de Dill y Flory

[41]-[43] también aboga por este contacto basándose en teorías estadísticas y en impedimentos estéricos, según lo cual se establece una distribución aleatoria de las cadenas hidrocarbonadas del surfactante.

En el Esquema 1.1 se ha representado la micela con una forma aproximadamente esférica. Esta forma es la que normalmente adoptan las micelas a concentraciones no muy superiores a la *cmc*, pero un aumento grande en la concentración del surfactante, cambios en la temperatura, la presencia de aditivos, etc, alteran la forma de la micela y también, como ya se ha tratado anteriormente, los valores de la *cmc* y de *N*. Una teoría sobre la estructura micelar basada en la forma geométrica que puede adoptar una micela y en el espacio ocupado por las cadenas hidrofóbicas y los grupos de cabeza hidrofílicos de los surfactantes, fue desarrollada por Israelachvili y colaboradores [44]-[46]. Según esta teoría, el cálculo del parámetro crítico de empaquetamiento $V_H/l_c a_0$ en el cual, V_H representa el volumen ocupado por los grupos hidrofóbicos en el *core*, l_c la longitud de la cadena hidrofóbica en el *core* y a_0 el area ocupada por los grupos de cabeza hidrofílicos en la interfase, permite determinar la forma de las micelas, tal como se recoge en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Estructuras micelares según el valor de $V_H/l_c a_0$

Parámetro crítico de empaquetamiento	Estructura de la micela
0.0 - 0.33	Esférica en medio acuoso
0.33 - 0.50	Cilíndrica en medio acuoso
0.50 - 1.0	Lamelar en medio acuoso
> 1.0	Reversa en medio no polar

Tanford [2] estableció que, $V_H = 27.4 + 26.9n \text{ \AA}^3$, donde *n* se refiere al número de átomos de carbono de la cadena hidrofóbica implicados dentro del *core*, y que, $l_c = \leq 1.5 + 1.265n \text{ \AA}$, dependiendo de la extensión de la cadena. Para cadenas hidrofóbicas saturadas el valor de l_c será aproximadamente igual al 80% de la longitud de la cadena.

1.2. Efectos micelares en procesos de reacción y equilibrio

Las micelas y otros coloides actúan como microreactores, compartimentalizando y concentrando o diluyendo los reactivos. Este modo de actuación provoca modificaciones en

las constantes de velocidad y de equilibrio de las reacciones químicas [3][16][47]-[59]. Ya que la mayoría de estas reacciones tienen lugar en la superficie micelar es interesante constatar que la polaridad de la superficie micelar es significativamente menor que la del agua y próxima a la del etanol. El valor de la constante dieléctrica de la superficie micelar para diferentes surfactantes ha sido estimado utilizando métodos diferentes por Kalyanasundaram y Thomas [60][61], Drummond y colaboradores [62] y Durocher y colaboradores [63], entre otros. En la Tabla 1.6 se recogen algunos de esos valores y se indica el método utilizado. La variación en los valores se debe tanto al método de medida utilizado como a la sustancia empleada como prueba. También es necesario conocer la carga efectiva sobre la superficie micelar ya que es un factor determinante en las reacciones en las que intervienen iones y que está definida por el grado de ionización micelar, α . Este valor se determina por medidas de conductividad, según se comentará posteriormente, por espectroscopía de RMN, mediante la utilización de electrodos selectivos de iones, etc, coincidiendo todos ellos en que entre el 70-90% de la carga de la micela está neutralizada por los contraiones asociados a la superficie.

Tabla 1.6. Constante dieléctrica de la interfase micelar de diferentes surfactantes

Surfactante	ϵ^a	ϵ^b	ϵ^c
SDS	45	56	52
CTABr	16	33	45
CTACl	18	34	—
DTABr	—	35	—
DTACl	24	39	—
C ₁₂ E ₈	—	30	—

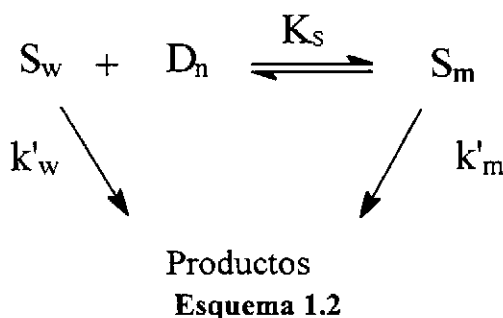
^a Ref. [60][61], por fluorescencia de 3-aldehído-pireno. ^b Ref. [62], por espectroscopía de absorción. ^c Ref. [63], por espectroscopía de absorción y fluorescencia.

La reactividad química en medios micelares se explica, fundamentalmente, en base a dos modelos que se describen a continuación. En ambos se supone que para la mayoría de las reacciones, el intercambio de monómeros entre el agua y las micelas es mucho más rápido que la mayor parte de las reacciones activadas térmicamente, por lo cual se mantiene el equilibrio entre el agua y las micelas.

1.2.1. Modelo de la pseudofase micelar

Uno de los primeros tratamientos cuantitativos que considera a las micelas como un

medio de reacción diferente del agua pura [64][65] fue el modelo de la pseudofase micelar desarrollado en 1967 por Menger y Portnoy [66]. Este modelo supone el reparto de un sustrato entre la fase acuosa y la micelar, y la existencia de una reactividad independiente en cada pseudofase, tal como se muestra en el Esquema 1.2. Por tanto, la velocidad de la reacción será la suma de las velocidades en cada pseudofase y dependerá de la distribución del sustrato en cada pseudofase y de las constantes de velocidad para cada pseudofase.



En este esquema, D_n representa la concentración de surfactante micelizado, es decir, la concentración total de surfactante menos la de monómeros libres que se considera igual a la *cmc*; S es el sustrato; los subíndices w y m se refieren a las pseudofases acuosa y micelar, respectivamente, siendo k'_w y k'_m las correspondientes constantes de velocidad de pseudo-primer orden y K_S es la constante de asociación del sustrato a las micelas definida por la ecuación (1.2).

$$K_S = \frac{[S_m]}{[S_w][D_n]} \quad (1.2)$$

La constante de velocidad de primer orden para procesos unimoleculares vendrá dada por la ecuación (1.3).

$$k_0 = \frac{k'_w + k'_m K_S [D_n]}{1 + K_S [D_n]} \quad (1.3)$$

La ecuación anterior es, formalmente, similar a la ecuación de Michaelis-Menten para

la catálisis enzimática, aunque su analogía está limitada porque la mayoría de los estudios enzimáticos se hacen empleando concentraciones de sustrato mucho mayores que las de enzima.

Una vez obtenidos los datos experimentales de k_0 a diferentes concentraciones de D_n , se puede utilizar un método de ajuste no lineal para la determinación de los parámetros desconocidos k'_m y K_S . El valor de k'_w , si no se conoce puede obtenerse como parámetro ajustable, aunque normalmente se conoce y se introduce en la ecuación como dato conocido para obtener un mejor ajuste.

En esta ecuación se ha supuesto que la *cmc* y las constantes de velocidad y asociación en la fase micelar no están influenciadas por reactivos y productos. Los valores de la constante de asociación del sustrato a las micelas pueden medirse en ciertos casos mediante técnicas como cromatografía, ultrafiltración o solubilización [64][67][68], mientras que en otros casos se pueden medir los cambios espectrales que tienen lugar en el sustrato al incorporarse a la micela [54][59][69].

Además de este modelo propuesto por Menger y Portnoy, existen otros métodos de análisis de los resultados cinéticos como son los debidos a Piszkiwicz [70] y Katiyar [71] pero que no son muy utilizados.

El modelo de Menger y Portnoy se ajusta bien para reacciones unimoleculares, pero no es capaz de explicar la aparición de un máximo en las representaciones gráficas de k_0 -[surfactante]_t en el caso de reacciones bimoleculares. Esto se explica admitiendo la distribución de ambos reactivos en las pseudofases acuosa y micelar, y definiendo las constantes de velocidad de segundo orden en agua y en micelas, k_w y k_m [72]-[77]. Esta suposición obliga a definir las concentraciones en la pseudofase micelar, bien en términos de moles de reactivo por mol de surfactante micelizado o definiendo un volumen molar de la pseudofase micelar en el que se producirá la reacción, V_M , y que se considera igual al volumen de la capa de Stern. La primera alternativa define la concentración en la pseudofase micelar en términos de un cociente molar, m_Y . Por tanto, las constantes de velocidad de primer orden se escriben como:

$$k'_w = k_w [Y_w] \quad (1.4)$$

$$k'_m = k_m m_Y \quad (1.5)$$

donde Y representa al segundo sustrato y m_Y está definido por la ecuación (1.6).

$$m_Y = \frac{[Y_m]}{[D] - cmc} \quad (1.6)$$

Sustituyendo en la ecuación (1.3) las ecuaciones (1.4), (1.5) y (1.6) se obtiene la ecuación de velocidad para reacciones bimoleculares (1.7).

$$k_0 = \frac{k_w[Y_w] + k_m K_S[Y_m]}{1 + K_S[D_n]} \quad (1.7)$$

Esta ecuación explica el hecho experimental encontrado de que las reacciones bimoleculares que se desarrollan en presencia de micelas pasen por un máximo al aumentar la concentración de surfactante, si la concentración de los reactivos se mantiene constante. Una vez que se ha añadido la suficiente concentración de surfactante como para que se formen micelas, se produce un efecto de concentración de los reactivos en la pseudofase micelar que favorece el encuentro entre ellos y posterior reacción, con lo que la constante de velocidad observada aumenta al aumentar la concentración de surfactante hasta que se produce un efecto contrario de dilución de los reactivos cuando la concentración de micelas es grande. Este efecto se produce porque los reactivos que ya se encontraban asociados a las micelas tienen que repartirse en un volumen micelar creciente, lo que provoca una disminución de la constante de velocidad observada. Este comportamiento demuestra la suposición de que el sustrato que se encuentra asociado a una micela no reacciona con el que se encuentra asociado en otra y que el equilibrio se mantiene entre las pseudofases acuosa y micelar.

Tal y como se han definido las constantes de velocidad de segundo orden, k_w y k_m , es necesario asumir un valor para el elemento de volumen de la reacción en la pseudofase micelar, V_M , si se quieren comparar dichas constantes. El valor numérico de este volumen, definido como el volumen de la capa de Stern, depende de la estructura de la micela y de otra serie de factores [47][73]. Para estimar el volumen de la capa de Stern, Bunton y colaboradores [77][78] consideran que en micelas esféricas el grosor de la capa de Stern es igual al diámetro de los grupos de cabeza hidratados y que el grosor del *core* es similar a la longitud de la cadena hidrocarbonada extendida. Así por ejemplo, en el caso del SDS, suponiendo que su disolución acuosa tiene la misma densidad que el agua, un mol de SDS (288 g) ocupará un volumen de 288 cm³/mol. El volumen de la capa de Stern se considera, de forma aproximada, igual a la mitad del volumen total de la micela y en este caso será igual a 0.14 M⁻¹. En general el valor de V_M oscila entre 0.14-0.30 M⁻¹.

De este modo, la constante de velocidad k_m (en s⁻¹) estará relacionada con la que se expresa en unidades convencionales (M⁻¹s⁻¹) a través de la ecuación (1.8).

$$k_2^m = k_m V_M \quad (1.8)$$

El modelo de la pseudofase micelar no es válido para el caso en que uno de los

reactivos sea una especie iónica, ya que es difícil determinar la distribución de los reactivos. Una manera de calcular esta distribución es utilizando electrodos selectivos de iones [79], que miden la concentración de la especie iónica en la fase acuosa y no en la micelar. Pero estos electrodos tienen un tiempo de vida media muy corto y además no responden a todos los iones de interés. También se puede intentar calcular la distribución de los reactivos por medidas de fluorescencia [80][81][82] o utilizando colorantes orgánicos como indicadores [83][84], pero estos dos métodos no son sensibles a todos los iones de interés y tienen el inconveniente de añadir al medio de reacción sustancias que pueden interferir con las micelas.

Para explicar cuantitativamente estos casos se utiliza el modelo desarrollado por Romsted [47][73] denominado modelo de la pseudofase con intercambio iónico, que considera que los contraiones se asocian específicamente a las micelas, por lo que en disolución acuosa existirá una competencia por asociarse a la pseudofase micelar entre estos contraiones inertes del surfactante y los iones reactivos.

1.2.2. Modelo de la pseudofase con intercambio iónico

En aquellas reacciones en que uno de los reactivos sea una especie iónica y que tengan lugar en un medio micelar formado a partir de un surfactante iónico, si la carga de los contraiones de este surfactante es del mismo signo que la especie iónica reactiva, se producirá una competencia entre estos dos iones por asociarse a la superficie micelar. Esta competencia modificará la velocidad de reacción y los equilibrios de las especies implicadas en la reacción.

La asociación de especies iónicas a la superficie micelar se produce debido a interacciones electrostáticas, mientras que los sustratos neutros se asocian debido a efectos hidrofóbicos y, en menor medida, a interacciones dipolo-dipolo o formación de enlaces de hidrógeno. Teniendo esto en cuenta es fácil predecir desde un punto de vista cualitativo, que las micelas catiónicas catalizarán reacciones en las que intervengan especies iónicas negativas y sustratos hidrofóbicos, mientras que las micelas aniónicas catalizarán reacciones en las que intervienen especies iónicas positivas y sustratos hidrofóbicos. En el caso de combinaciones contrarias, obviamente se producirá una inhibición del medio micelar.

Esta competencia entre las especies iónicas reactivas y los contraiones por la superficie micelar se encuentra en diversos estudios que analizan los efectos micelares en la velocidad de reacción [85]-[87], evidenciándose al mismo tiempo que las especies iónicas presentan una determinada especificidad al asociarse a las micelas.

Para poder cuantificar estos hechos, Romsted considera que el grado de ionización micelar, α , depende muy poco de la naturaleza del contraión y que presenta un valor en torno a 0.3 [47][73]. Esto quiere decir que la superficie micelar se encuentra saturada de contraiones, con lo cual la fracción de contraiones asociados a la micela, β , se mantiene constante y su valor obtenido a partir del parámetro α ($\beta = 1 - \alpha$) se encuentra en un intervalo entre 0.6-0.9

para una gran variedad de contraiones y grupos de cabeza. Estos contraiones se encuentran próximos a los grupos de cabeza iónicos de las micelas en la capa de Stern y el 30% restante se encuentra distribuido de manera no específica en la capa difusa de Gouy-Chapman sin que aparentemente reaccionen con el sustrato hidrofóbico asociado a la micela.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, el intercambio iónico entre una especie iónica reactiva, Y , y un ion inerte, X , se produce tal como se indica en el equilibrio (1.9). Este equilibrio conduce a la constante de intercambio iónico, K_X^Y , definida en la ecuación (1.10). Los subíndices w y m se refieren, igualmente, a las fases acuosa y micelar, respectivamente.



$$K_X^Y = \frac{[Y_w^-][X_m^-]}{[Y_m^-][X_w^-]} \quad (1.10)$$

En la Tabla 1.7 se recogen algunos valores determinados [83] para la constante de intercambio iónico entre diferentes iones en la superficie de micelas catiónicas de bromuro de cetiltrimetilamonio.

Tabla 1.7. Valores de la constante de intercambio iónico para diferentes aniones

K_X^Y	NO_3^-	F^-	OH^-	CO_3^{2-}	AcO^-
F^-	25	—	—	—	—
OH^-	23	0.98	—	—	—
CO_3^{2-}	12	0.47	0.52	—	—
AcO^-	11	0.44	0.49	0.94	—
HPO_4^{2-}	7.2	0.28	0.31	0.60	0.64
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	7.1	0.28	0.31	0.59	0.63
Cl^-	5.6	0.22	0.24	0.47	0.50
SO_4^{2-}	1.8	0.070	0.077	0.15	0.16
Br^-	1.1	0.044	0.048	0.092	0.098

El caso más sencillo de aplicación del modelo de la pseudofase con intercambio iónico es una reacción bimolecular entre un sustrato no cargado, S , y una especie iónica reactiva, Y , del mismo signo que el contraión de la micela iónica. En este caso el sustrato se repartirá entre la pseudofase acuosa y micelar (Esquema 1.1). El intercambio entre la especie iónica reactiva y el contraión inerte de la micela, X , ha sido definido en la ecuación (1.10).

La concentración de especie iónica reactiva y contraión inerte que se encuentran asociados a la micela en la capa de Stern, s , se expresan como un cociente molar, mol de iones asociado a la micela por mol de surfactante micelizado, tal como se indica en las ecuaciones (1.11) y (1.12). Los contraiones inertes pueden ser aportados a la disolución, además de por los surfactantes que forman las micelas, por una sal añadida al medio que contenga ese contraión.

$$m_X^s = \frac{[X_m^-]}{[D_n]} \quad (1.11)$$

$$m_Y^s = \frac{[Y_m^-]}{[D_n]} \quad (1.12)$$

La suma de los cocientes molares de la especie iónica reactiva y del contraión inerte se mantendrá constante e igual a β , ecuación (3.13), tal como se ha supuesto en este modelo.

$$m_X^s + m_Y^s = \beta \quad (1.13)$$

Hay que tener en cuenta que el valor de β no es igual para todos los iones, de modo que la ecuación (1.13) es sólo una aproximación. Pero en la mayoría de los casos estudiados experimentalmente se cumple que $m_Y^s \ll m_X^s$, con lo que $m_X^s \approx \beta$, lo cual se calcularía a partir de la concentración de surfactante [47]. Esta suposición es válida siempre que la especie iónica reactiva se enlace más débilmente que el contraión inerte ($K_X^Y \ll 1$).

Utilizando las ecuaciones de la (1.10) a la (1.13) y realizando balances estequiométricos sobre las especies X y Y se obtiene la ecuación (1.14) que permite el cálculo de m_Y^s .

$$(m_Y^s)^2 + m_Y^s \left(\frac{[Y]_t + K_X^Y [X]_t}{(K_X^Y - 1)[D_n]} - \beta \right) - \frac{[Y]_t \beta}{(K_X^Y - 1)[D_n]} = 0 \quad (1.14)$$

Los valores de $[X]_t$, $[Y]_t$ vienen dados por las ecuaciones (1.15) a (1.19):

$$[D_n] = [D] - cmc \quad (1.15)$$

$$[X^-]_t = [X_m^-] + [X_w^-] \quad (1.16)$$

$$[X_m^-] = \beta [D_n] - [Y_m^-] \quad (1.17)$$

$$[X_w^-] = (1 - \beta)[D_n] + cmc + [Y_m^-] \quad (1.18)$$

$$[Y]_t = [Y_m^-] + [Y_w^-] \quad (1.19)$$

La ecuación (1.14) permite calcular de forma teórica el valor de la concentración de especie iónica reactiva asociada a la superficie micelar, suponiendo que los valores de β y K_X^Y sean conocidos. Una vez calculado m_Y^s se introduce en la ecuación cinética deducida considerando la velocidad de reacción global como la suma de las velocidades de reacción en la pseudofase micelar y en la acuosa, obteniéndose la ecuación (1.20).

$$k_0 = \frac{k_2^w [Y^-]_t + \left(\frac{k_2^m}{V} K_S - k_2^w\right) m_Y^s [D_n]}{1 + K_S [D_n]} \quad (1.20)$$

Los resultados cinéticos se ajustan a esta ecuación mediante técnicas de simulación, de forma que primero se calcula el valor de m_Y^s a cada concentración de D_n fijando los valores de β y K_X^Y , y a continuación se ajustan los datos k_0 , $[D_n]$ y m_Y^s a la ecuación (1.20) obteniéndose los valores de K_S y k_2^m .

De acuerdo con este modelo desarrollado por Romsted, al representar gráficamente k_0 frente a la concentración de surfactante, se observa un aumento de la velocidad de reacción al aumentar la concentración de surfactante, ya que se produce un efecto de concentración de los reactivos, es decir, se incrementan las concentraciones del sustrato hidrofóbico y de la especie iónica en el pequeño volumen de la capa de Stern, observándose un tramo ascendente en la representación gráfica. Al continuar añadiendo más surfactante al medio de reacción, por

una parte, se están añadiendo más contraiones no reactivos que compiten con la especie iónica por los lugares disponibles en la capa de Stern, y por otro lado, se está aumentando el número de micelas presentes, es decir, el volumen de la pseudofase micelar, por lo que se produce una dilución de los reactivos en el medio, con la consiguiente disminución de la velocidad de reacción.

En la Tabla 1.8 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos aplicando el modelo de la pseudofase con intercambio iónico para algunas reacciones bimoleculares en medio micelar.

Tabla 1.8. Reacciones bimoleculares con especies iónicas reactivas en medio micelar

Surfactante	Sustrato	Ion reactivo	K_S/M^{-1}	K_X^Y	k_2^m/k_2^w	Ref
CTABr	$MeCO_2C_6H_4(NO_2)$	OH^-	54	12.5	0.14	88
CTABr	$C_3H_{15}CO_2C_6H_4(NO_2)$	OH^-	530	10.0	0.13	89
CTABr	$C_7H_{15}CO_2C_6H_4(NO_2)$	OH^-	15000	12.5	0.11	88
CTACl	$C_{12}H_{25}N^+Me_2CH_2CO_2Me$	OH^-	26	4.0	0.23	90
TTACl	$C_{12}H_{25}N^+Me_2CH_2CO_2Me$	OH^-	22	4.0	0.28	90
SDS	N-trifluoroacetilindol	H^+	420	1 ^a	0.027	91
SDS	$p-O_2NC_6H_4CH(OEt)_2$	H^+	100	1 ^a	0.052	92
SDS	1-bencildihidronicotinamida	H^+	285	1 ^a	0.044	93
SDS	phNH-NHph	H^+	220	1 ^a	0.013	92
SDS	$CH_3O(CH_2)_2ONO$	H^+	2.3	0.75	0.142	16
SDS	$CH_3(CH_2)_3ONO$	H^+	24	0.75	0.053	16

^a $K_X^Y \approx 1$ en la catálisis ácida de diferentes sustratos en SDS.

El modelo de la pseudofase con intercambio iónico fue desarrollado en principio para la competencia entre especies iónicas reactivas y contraiones inertes monovalentes, siendo Abuin [80] y Cuccovia [94] quienes ampliaron el estudio a iones divalentes.

El caso de micelas en que el contraión es la propia especie iónica reactiva, denominadas micelas funcionalizadas, se supone que la superficie micelar está saturada de contraiones, con lo que la concentración de contraiones se mantendrá constante y se admite que la relación molar de ion reactivo asociado a la micela es constante e igual a β . En estas

condiciones, la velocidad de reacción global dependerá únicamente de la distribución del sustrato entre la fase acuosa y la micelar, tal como indicaba la ecuación (1.7) en el modelo de la pseudofase micelar. Cuando todo el sustrato esté completamente asociado a las micelas, se alcanza un valor constante para k_0 , tal como expresa la ecuación (1.21). Las micelas funcionalizadas más utilizadas son aquellas con CN^- , OH^- , Br^- , etc, para surfactantes catiónicos y H^+ para surfactantes aniónicos.

$$k_0 = m_{\gamma} k_m = \beta k_m \quad (1.21)$$

El valor de k_0 se mantiene constante una vez que todo el sustrato se ha asociado a la micela. Esta hipótesis se cumple perfectamente con micelas funcionalizadas de cianuro y bromuro como contraiones en el caso de micelas catiónicas [95][96] y de protones en el caso de micelas aniónicas [97].

Sin embargo al trabajar con contraiones muy hidrofílicos como el OH^- y el F^- (el H^+ es muy hidrofílico pero se asocia fuerte y específicamente a las micelas que contienen grupos sulfato o sulfonato) Bunton [97][99] encontró que la velocidad de reacción aumentaba al aumentar la concentración de surfactante, incluso cuando el sustrato se haya totalmente asociado a la micela. Quina y colaboradores [100] demostraron que este comportamiento diferente de los contraiones muy hidrofílicos, especialmente en el caso del OH^- , no se debe a un fallo intrínseco del modelo desarrollado por Romsted, sino a un problema con la suposición de la constancia del valor del grado de ionización micelar, α , bajo todo tipo de condiciones experimentales. Este mismo problema también puede surgir al adicionar sales al medio de reacción [101].

1.2.3. Modelo de Poisson-Boltzmann

Este modelo se puede considerar como una variante del anterior, pues, a diferencia del modelo de la pseudofase con intercambio iónico, no establece ninguna restricción respecto al grado de ionización micelar.

Este modelo se ha aplicado en reacciones en que la carga de la especie iónica reactiva es del mismo signo que el contraión de la micela y en reacciones en que la carga de la especie iónica reactiva es del mismo signo que el grupo iónico de cabeza de los surfactantes, es decir, un co-ion.

El primer caso se produce cuando se trabaja a concentraciones muy altas de electrolito, por ejemplo HCl en la hidrólisis ácida de un nitrito de alquilo en presencia de micelas aniónicas. En cuanto al segundo caso, las micelas iónicas inhiben las reacciones bimoleculares de co-iones ya que se produce la asociación del sustrato a la micela y la repulsión de los co-

iones ya que se produce la asociación del sustrato a la micela y la repulsión de los co-iones. Pero se ha comprobado que aunque el sustrato se encuentre totalmente asociado a la micela, los co-iones no son excluidos totalmente de la superficie micelar, ya que se mantiene una velocidad de reacción residual [102][103]. Esto se explica con el modelo de Poisson-Boltzmann, suponiendo que la concentración de co-iones es pequeña pero aumenta con la distancia a la superficie micelar. Esta concentración aumentará en presencia de electrolitos que disminuyen el potencial de la superficie micelar, con lo que los co-iones se aproximarían mucho más.

En este modelo se mantiene el concepto de la pseudofase y se asume que la reacción transcurre en una región de la superficie micelar de anchura Δ . En la ecuación (1.22) se define la constante de velocidad de primer orden para un sustrato, S , y un ion, Y , en la cual las constantes de equilibrio y de velocidad tienen el mismo significado que en la ecuación (1.7) y $[Y_m]_{\Delta}$ es la concentración molar de iones en la zona de reacción.

$$k_0 = \frac{k_w [Y_w^-] + k_m K_S [Y_m^-]_{\Delta} [D_n]}{1 + K_S [D_n]} \quad (1.22)$$

El sustrato se considera que está distribuido de manera uniforme en la región de anchura Δ , al igual que en el modelo de la pseudofase, pero la concentración del contraion disminuye apreciablemente en esta región al aumentar la distancia a la superficie cargada. La concentración de co-iones aumenta con la distancia, siendo su concentración en la zona de reacción muy sensible al valor de Δ .

La concentración de iones alrededor de una micela iónica, $[Y_m]_{\Delta}$, se calcula con la ecuación de Poisson-Boltzmann teniendo en cuenta las posibles interacciones coulombicas y específicas entre iones y micelas. La concentración de iones en la zona de reacción depende de las concentraciones totales de iones y surfactante, del radio y número de agregación de la micela y de un parámetro de asociación específica cuyo valor es grande para iones polarizables con baja densidad de carga y pequeño o nulo para iones hidrofílicos como el OH^- .

1.3. Micelas mixtas

Una vez establecida la estructura y dinámica de las micelas simples, así como, sus propiedades más importantes (*cmc*, número de agregación, etc), es el momento de definir las micelas mixtas. Este tipo de micelas se encuentran en casi todas las aplicaciones prácticas de los surfactantes. Unas veces aparecen como consecuencia de la dificultad de preparar un surfactante químicamente puro, mientras que en otros casos se producen deliberadamente con el fin de mejorar las propiedades del sistema, que es lo que se conoce como sinergismo

[7][11]. Esto ocurre cuando el valor de la *cmc* de la mezcla de surfactantes es menor que la de cada surfactante por separado. En el caso contrario, cuando la *cmc* de la mezcla es mayor que la de los surfactantes por separado, se denomina sinergismo negativo. En otras ocasiones se utilizan para ayudar a controlar las propiedades físicas de un producto o para mejorar su estabilidad.

En los últimos veinte años son numerosos los estudios sobre micelas mixtas tanto por su importancia en procesos industriales [104]-[108] como por su interés teórico [109]-[112]. Además, se han estudiado todo tipo de combinaciones entre surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos, así como mezclas de estos con los surfactantes anfotéricos [113]-[124]. En el caso de mezclas de la misma naturaleza de surfactante, es decir, aniónicos, catiónicos ó no iónicos, se hablará de mezclas ideales y cuando los surfactantes son de diferente tipo se conocen como mezcla no ideales.

Un parámetro diferente a los definidos para las micelas simples, es el grado de interacción molecular entre los dos surfactantes que forman una micela mixta, β^* . Este parámetro adimensional ha sido definido por Rubingh [125] y Rosen [123] según la ecuación (1.23), en la que C_i es la *cmc* del surfactante puro i , C_{mix} es la *cmc* de la mezcla de surfactantes, α_i^* es la fracción molar del surfactante puro i relativo a la disolución acuosa y x_i es la fracción molar del surfactante i en la micela mixta. Este parámetro es indicativo de la naturaleza y extensión de la interacción entre los monómeros de ambos surfactantes para formar la micela mixta.

$$\beta^* = \frac{\ln(\alpha_1^* C_{mix} / x_1 C_1)}{(1 - x)^2} = \frac{\ln(\alpha_2^* C_{mix} / (1 - x_1) C_2)}{x_1^2} \quad (1.23)$$

Cuanto mayor sea la interacción entre los dos surfactantes que forman la micela mixta, más negativo es el valor de β^* . Las micelas mixtas formadas por mezclas de surfactantes no-iónicos o mezclas de surfactantes catiónicos presentan una interacción casi ideal ($\beta^* \sim 0$); aquéllas formadas por mezclas de surfactantes catiónicos y no-iónicos presentan un tipo de interacción significativamente más fuerte ($-5 \leq \beta^* \leq -1$) que las anteriores, pero algo más débil que las formadas por mezclas de surfactantes aniónicos y no-iónicos; y por último, las micelas mixtas formadas por mezclas de surfactantes aniónicos y catiónicos son las que presentan las interacciones más fuertes ($\beta^* \leq -10$). En el caso de los surfactantes anfotéricos, que presentan un grupo de cabeza hidrofílico de estructura más compleja (de naturaleza catiónica y aniónica), se observa un comportamiento no ideal cuando forman micelas mixtas con surfactantes aniónicos, cuya parámetro de interacción molecular es similar al que se observa, en muchos casos, en el caso de las mezclas de surfactantes catiónicos y aniónicos. En la Tabla 1.9 se recogen algunos valores de β^* para algunos tipos de micelas mixtas.

Tabla 1.9. Valores de los parámetros de interacción de algunas mezclas de surfactantes

Mezcla de surfactantes	Tipo ^a	β^*	Medio	T/°C	Ref.
C ₁₂ SO ₄ Na-C ₁₂ E ₈	AN	-3.9	H ₂ O	25	120
C ₁₂ SO ₄ Na-C ₈ E ₁₂	AN	-4.1	H ₂ O	25	120
C ₁₂ SO ₄ Na-C ₈ E ₄	AN	-3.1	H ₂ O	25	118
C ₁₂ E ₃ -C ₁₂ E ₈	NN	-0.4	H ₂ O	25	123
C ₁₀ SO ₄ Na-C ₁₀ TABr	AC	-18.5	H ₂ O	25	124
C ₁₀ SO ₄ Na-C ₁₀ TABr	AC	-13.2	0.05 M NaBr	23	117
C ₁₂ SO ₄ Na-C ₁₂ TABr	AC	-25.5	H ₂ O	25	114
C ₁₄ TABr-C ₁₀ E ₅	CN	-1.5	H ₂ O	23	125
C ₁₆ TACl-C ₁₂ E ₅	CN	-2.4	H ₂ O	23	125
C ₁₂ PyCl-C ₁₂ E ₈	CN	-2.7	H ₂ O	23	116
C ₁₆ TACl-C ₁₂ PyCl	CC	-0.2	0.15 M NaCl	30	121
C ₁₂ Np-C ₁₂ SO ₄ Na ^b	ZA	-14.1	H ₂ O	30	114
C ₁₂ BMG-C ₁₂ TABr ^c	ZC	-1.2	H ₂ O	25	113
C ₁₂ BMG-C ₁₂ E ₈	ZN	-0.9	H ₂ O	25	113

^a A = aniónico, C = catiónico, N = no iónico y Z = anfotérico. ^b C₁₂Np = C₁₂NH₂⁺-(CH₂)₂-COO⁻. ^c C₁₂BMG = (C₆H₅-CH₂)-C₁₂-NH₂⁺-(CH₂)₂-COO⁻.

El efecto de aumentar la fuerza iónica por adición de una sal se estudió en micelas mixtas formadas por mezclas de surfactantes aniónicos-no iónicos, catiónicos-no iónicos y aniónicos-catiónicos. Por ejemplo, en el caso de los dos primeros tipos de mezclas, C₁₂SO₄Na-C₁₂E₈ y C₁₂PyCl-C₁₂E₈, si se pasa de trabajar en agua pura a una disolución acuosa 0.5 M de NaCl, se produce un cambio en el valor de β^* de -3.9 a -2.6, y de -2.7 a -1.0, respectivamente. En el caso de una mezcla de surfactantes aniónicos-catiónicos, como C₁₀SO₄Na-C₁₀TABr se produce un cambio en el valor de β^* de -18.5 a -13.2 al pasar de trabajar en agua pura a una disolución acuosa 0.05 M de NaBr. Esta disminución en la magnitud del parámetro de interacción al incrementar la fuerza iónica del medio puede ser atribuida al hecho de que la adición de sales influye en el valor de la *cmc* de los surfactantes

iónicos puros, pero no influye, ó lo hace muy débilmente, en el valor de la *cmc* de las micelas mixtas.

En el caso de surfactantes que pueden aceptar un protón, cambios en el pH del medio afectan significativamente al valor del parámetro de interacción. Por ejemplo, en disolución acuosa sin tamponar una micela mixta formada por una mezcla de surfactantes aniónicos-catiónicos, como $C_{12}SO_4Na-C_{12}AO$, tiene un valor de β^* de -16.5, mientras que en un medio tamponado a pH = 10 se comporta como una micela mixta formada por surfactantes aniónicos-no iónicos con un valor de β^* de -4.4.

La magnitud de β^* también se encuentra afectada por efectos estructurales. Así, en una micela mixta del tipo $C_{12}SO_4Na-C_8E_x$, si x incrementa de 4 a 12 unidades, el parámetro de interacción no se modifica mucho, cambia de -3.1 a -4.1. Sí se aprecia un efecto mayor cuando 2 unidades de etilen óxido (-O-CH₂CH₂-) se incorporan al surfactante $C_{12}SO_4Na$, disminuyendo entonces su interacción con el C_8E_4 , por lo que el valor de β^* pasa de -3.1 a -1.6. En el caso de modificaciones en la longitud de la cadena hidrocarbonada de uno, ó de los dos surfactantes, se producen grandes modificaciones en el valor del parámetro de interacción. Por ejemplo, si se aumenta x de 8 a 12 en la mezcla de surfactantes $C_xSO_4Na-C_xTABr$ se produce un cambio en el valor de β^* de -10.2 a -25.5. Este efecto está presumiblemente exagerado por la ausencia de sales en el medio de reacción, ya que en el sistema $C_{10}SO_4Na-C_{10}TABr$ el valor de β^* pasa de -18.5 sin adicionar sales al medio a -13.2 cuando si se adicionan. Un efecto estructural similar se observa en una mezcla de surfactantes anfotéricos-aniónicos, $C_{12}Np-C_xSO_4Na$, ya que al aumentar x de 10 a 14, el valor del parámetro de interacción pasa de -10.6 a -15.5.

La temperatura también afecta a la interacción entre los dos surfactantes que forman una micela mixta. Por ejemplo, en el caso de la mezcla de surfactantes $C_{12}\phi SO_3Na-NPE_{10}$ al producirse un aumento de la temperatura de 30 a 54 °C, el valor de β^* decrece de -3.2 a -1.8.

1.3.1. Sistemas SDS- C_mE_n

Una vez que se ha tratado en general el comportamiento de los diferentes tipos de micelas mixtas que se pueden formar, nos vamos a centrar en el sistema que nos ocupa en la presente Memoria, las micelas mixtas formadas por surfactantes aniónicos-no iónicos, en concreto el sistema SDS- C_mE_n .

El grado de ionización micelar, α , en las micelas mixtas de SDS- C_mE_n ha sido determinado por Ogino y colaboradores [126], observando que su valor disminuye al aumentar el número de grupos de polioxi-etileno en el surfactante no iónico, tal como se recoge en la Tabla 1.10, junto con los valores del radio micelar (teniendo en cuenta la doble capa eléctrica) y del parámetro de interacción.

Tabla 1.10. Valores de α , R y β en la mezcla de surfactantes $C_{16}E_x/SDS$ ^a

$C_{16}E_x/SDS$	α	$R/\text{Å}$	β^*
$C_{16}E_{10}/SDS$	0.74	58.3	-6.58
$C_{16}E_{20}/SDS$	0.64	55.1	-6.18
$C_{16}E_{30}/SDS$	0.54	53.3	-4.29
$C_{16}E_{40}/SDS$	0.49	52.4	—
SDS	0.21	51.0	-0.21

^a relación molar = $[SDS]/[C_{16}E_x] = 1$, $T = 30$ °C.

Como se puede ver, el radio de las micelas mixtas, incluyendo la doble capa eléctrica, disminuye al aumentar el número de unidades $-O-CH_2-CH_2-$ del grupo de cabeza polar del surfactante no iónico que forma la micela mixta. Estos mismos autores [127] también han demostrado que el valor del grado de ionización micelar disminuye al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena alquílica. Al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada la conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas de micelas mixtas disminuye. El radio de una micela mixta es más grande para un surfactante no iónico con una cadena alquílica larga que si tiene una cadena más corta. En cuanto al parámetro de interacción entre los dos surfactantes que forman la micela mixta, estos autores demuestran que el valor de β^* es más negativo cuando decrece el número de grupos de polioxietileno en el surfactante no iónico. Por tanto, se podría concluir que las micelas mixtas se formarán más fácilmente con surfactantes no iónicos que contengan una cadena de polioxietileno pequeña que si tuviesen una cadena más grande. También se favorece la formación de micelas mixtas cuando el surfactante no iónico posee cadenas alquílicas más largas.

Iglesias y col. [17] han observado que la magnitud del grado de ionización micelar incrementa al aumentar la proporción del surfactante no iónico en la mezcla de surfactantes. En la Tabla 1.11 se recogen los valores obtenidos para la relación entre el SDS y el $C_{16}E_{20}$, observándose que al aumentar la relación r ($= [C_{16}E_{20}]/[SDS]$) aumenta el valor de α y disminuye el de la *cmc*.

La explicación del aumento del valor del grado de ionización micelar al aumentar la concentración del surfactante no iónico está en que el grupo de cabeza del $C_{16}E_{20}$ es mucho más grande que el del SDS. Entonces, el radio de la micela mixta se hace más grande al aumentar la concentración de $C_{16}E_{20}$ y la densidad de carga superficial de la micela disminuye. Como consecuencia de esto, el grado de ionización micelar de las micelas mixtas incrementa con la proporción de $C_{16}E_{20}$ en las micelas mixtas.

Tabla 1.11. Valores de α y cmc a diferentes relaciones de la mezcla $C_{16}E_{20}$ -SDS

$r = [C_{16}E_{20}]/[SDS]$	α	$10^3 \text{cmc}/M^a$
0.0	0.20	8.2
0.03	0.35	7.1
0.07	0.42	5.5
0.15	0.45	4.1
0.30	0.51	3.2
0.50	0.54	2.6
0.75	0.60	2.2
1.0	0.67	1.6
2.0	0.72	0.99

^a Los valores de la cmc fueron calculados por medidas de conductividad.

1.4. Interacciones polímero-surfactante

El efecto de las macromoléculas en los sistemas micelares [128]-[129] y la importancia de las micelas mixtas formadas por un polímero y un surfactante en diferentes procesos de la industria química, farmacéutica, médica [130], es un hecho perfectamente conocido. Las interacciones entre los surfactantes y los polímeros, naturales o sintéticos, han sido estudiadas desde hace varios años, pero aunque los mecanismos básicos que rigen estas interacciones están definidos correctamente, todavía existen numerosas controversias sobre las interacciones a nivel molecular.

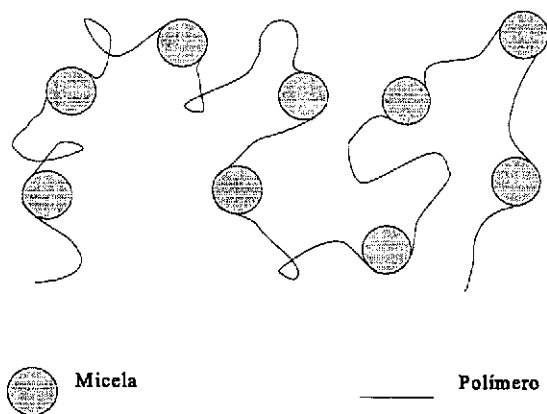
Las fuerzas que controlan las interacciones de los surfactantes con los polímeros son las fuerzas electrostáticas, las interacciones dipolares (incluyendo las fuerzas de Van der Waals y las ácido-base), las fuerzas de dispersión y el efecto hidrofóbico. La importancia de cada una de ellas depende del tipo de polímero y de surfactante utilizado, por lo que las características de las micelas mixtas que se forman son casi tan variadas como tipos de polímeros y surfactantes puedan existir.

Los métodos experimentales para la investigación de los sistemas polímero-surfactante son muy variados, pero pueden ser clasificados en dos categorías: aquéllos que miden propiedades macroscópicas del sistema y los que detectan cambios en el entorno molecular

del sistema estudiado. La mayoría de los estudios encontrados en la bibliografía se refieren a sistemas formados por surfactantes aniónicos y polímeros no iónicos, como es el caso del SDS y del polioxi-etileno (POE) con pesos moleculares en torno a 10000 g/mol. Estos sistemas han sido caracterizados por diferentes técnicas: tensión superficial [131], conductividad [132]-[133], métodos de relajación [132], viscosidad [133], dispersión de luz [134]-[136], resonancia magnética nuclear [137], fluorescencia [138][139], electroforesis [135] y resonancia electrónica de spin [140]. La comparación de los resultados experimentales obtenidos resulta complicada debido a la diferente sensibilidad de estas técnicas.

Los polímeros más utilizados en el estudio de este tipo de interacciones en agua son: polivinilpirrolidina (PVP), alcoholes polivinílicos (PVA) y polioxi-etileno (POE). En general, cuanto más hidrofóbico es un polímero mayor es la interacción de un surfactante aniónico con él. En este caso en particular, la interacción se debe, principalmente, a las fuerzas de Van der Waals y al efecto hidrofóbico.

Los estudios llevados a cabo hasta entonces permiten postular que las moléculas de POE se enrollan alrededor de las micelas adoptando una disposición, posiblemente, del modo que se indica en el Esquema 1.3, y que se conoce como "collar de cuentas" (*necklace and bead*) [131][132][136]. En el caso de surfactantes con grupos de cabeza pequeños como el SDS, la presencia de polímeros induce a la formación de micelas a concentraciones inferiores a la *cmc*.



Esquema 1.3. Ilustración gráfica de la estructura de un polímero en presencia de micelas.

1.5. Técnicas utilizadas para la determinación de parámetros fundamentales en medio micelar

Existen muchas y variadas técnicas para el cálculo de los parámetros fundamentales en medio micelar (la concentración micelar crítica, el número de agregación, la polaridad de la interfase y el tamaño micelar), pero en este apartado sólo se comentarán aquéllas que se han utilizado en la presente Memoria, es decir, el método de la conductividad eléctrica y el método de fluorescencia.

1.5.1. Conductividad eléctrica

Las medidas de la conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas de surfactantes iónicos dan información de la *cmc* y del grado de ionización micelar, α . El cambio brusco que se aprecia en la medida de la conductividad específica de una disolución acuosa de un surfactante iónico al variar la concentración de dicho surfactante, es debido al diferente grado de ionización del surfactante por debajo y por encima de la *cmc*. A concentraciones inferiores a la *cmc*, existen monómeros libres del surfactante que se comportan como electrolitos fuertes, mientras que por encima de la *cmc* se forman micelas que se encuentran parcialmente ionizadas. Si se tiene en cuenta que las disoluciones acuosas de surfactantes iónicos obedecen la ley de Kohlrausch [141], se puede calcular la conductividad específica de la disolución, κ , en términos de conductividad equivalente de los correspondientes iones, λ_i . Así, cuando la concentración de surfactante total es menor que la *cmc*, el anión y el catión de los monómeros de surfactante son los que contribuyen independientemente al valor de la conductividad específica de la disolución acuosa de surfactante. Si tomamos como ejemplo el surfactante SDS (objeto de investigación base de la presente Memoria), su conductividad específica en $mS\text{cm}^{-1}$ ($S = \Omega^{-1}$), vendrá dada por la ecuación (1.24), en la que S_1 es la pendiente de la representación gráfica de la conductividad específica frente a la concentración de SDS por debajo de la *cmc*.

$$\kappa = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{SD^-})[SDS]_t = S_1 [SDS]_t \quad (1.24)$$

Una vez que la concentración de surfactante total sobrepasa el valor de la *cmc* se produce la formación de micelas y la conductividad específica sufre un cambio brusco debido a la inclusión dentro de las micelas de parte de los contraiones. El porcentaje de contraiones que se encuentran en la interfase micelar está definido por la fracción de carga micelar neutralizada, β ($= 1 - \alpha$). Según esto, la concentración de contraiones libres, Na^+ en el caso

del SDS, será $[Na^+] = cmc + \alpha[SDS]_m$, siendo $[SDS]_m = [SDS]_t - cmc$. La conductividad específica de una disolución acuosa de SDS a concentraciones superiores a la cmc se puede considerar debida a los iones simples (Na^+ y SD^-) en la cmc , las micelas y los contraiones Na^+ en exceso, tal como se indica en la ecuación (1.25).

$$\kappa = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{SD^-})cmc + \lambda_{Na^+} \cdot \alpha [SDS]_m + \lambda_m [micelas] \quad (1.25)$$

Teniendo en cuenta que $[micelas] = ([SDS]_t - cmc)/N$, siendo N el número de agregación, y asumiendo que la contribución de las micelas al valor de la conductividad específica es la misma que la suma de las contribuciones de los monómeros que forman esa micela, entonces $\lambda_m = \alpha N \lambda_{SD}$, y la ecuación (1.25) se convierte en la (1.26), en la que $S_2 (= S_1 \alpha)$ es la pendiente de la representación gráfica de la conductividad específica frente a la concentración de SDS obtenida por encima de la cmc , y κ_0 es la correspondiente ordenada en el origen.

$$\kappa = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{SD^-})cmc(1 - \alpha) + (\lambda_{Na^+} + \lambda_{SD^-})\alpha [SDS]_t = \kappa_0 + S_2 [SDS]_t \quad (1.26)$$

Este método, denominado *método de las pendientes* [142], nos permite determinar el grado de ionización micelar, α , como el cociente de las pendientes de las representaciones lineales de la conductividad específica en función de la concentración de surfactante total obtenidas por encima y por debajo de la cmc , correspondiendo el punto de corte con el valor de la cmc .

Evans [143], también utiliza los valores de las pendientes por debajo (S_1) y por encima (S_2) de la cmc obtenidos como se acaba de indicar, para determinar α , pero el modo de proceder es distinto. Este método no considera que la contribución de una micela al valor de la conductividad específica sea igual a la suma de las conductividades de los monómeros que forman esa micela, obteniéndose el valor de α por aplicación de la ecuación (1.27), en la que m representa el número de contraiones ligados a la micela. De esta forma se obtiene que $(m/N) = 1 - \alpha = \beta$.

$$1000 S_2 = \frac{(N - m)^2}{N^{4/3}} (1000 S_1 - \lambda_{Na^+}) + \frac{(N - m)}{N} \lambda_{Na^+} \quad (1.27)$$

El valor de N utilizado para calcular m se puede obtener a partir de medidas de fluorescencia, tal como se recoge en el apartado siguiente. Se ha encontrado que el método de Evans conduce a valores de α distintos de los determinados por el método de las pendientes; en general se obtienen valores más altos de α por este último método que por el

de Evans [144]. Nieuwkoop y Snoei [145] han realizado un estudio comparativo de ambos métodos, verificando la mayor exactitud del método de Evans frente al de las pendientes.

1.5.2. Fluorescencia de pireno

El número de monómeros de surfactante que, en promedio, forman una micela (número de agregación, N) se puede determinar siguiendo el método desarrollado por Turro y Yekta [146]. Las micelas se marcan con un compuesto fluorescente, denominado prueba luminiscente o P , para utilizar un método de medida estático con el que determinar la intensidad de emisión de fluorescencia antes y después de la adición de un compuesto que desactiva las moléculas excitadas de la prueba, al cual se le denomina desactivador (*quencher*) o Q . Se trata por tanto de un método de desactivación por colisión o de *quenching*.

En el caso de que la prueba y el desactivador se encuentren completamente asociados a las micelas, como puede ser el caso del pireno (prueba) y el cloruro de N-cetilpiridinio (desactivador), se denomina "*quenching* inmóvil" [147] y corresponde a la situación más sencilla de análisis de las medidas de fluorescencia, en la que el tiempo de residencia del desactivador en las micelas es muy superior al tiempo de vida de fluorescencia de la prueba. (Esta es la situación planteada en la presente Memoria para la determinación del número de agregación).

Existen otras dos posibles situaciones: i) "*quenching* hidrofóbico móvil": el desactivador es hidrofóbico y se distribuye entre las pseudofases acuosa y micelar, pero el tiempo de intercambio del desactivador entre dos micelas es comparable al tiempo de vida de fluorescencia de la prueba. Corresponde al caso del ion dodecilpiridinio o m-dicianobenceno; y ii) "*quenching* hidrofílico móvil"; corresponde a la situación en que iones como el I^- o Cu^{+2} actúen como desactivadores. En este caso se distribuyen entre la fase acuosa y la interfase micelar. Se trata de la situación más complicada en cuanto al análisis de resultados.

En el caso de "*quenching* inmóvil", cuando el cloruro de N-cetilpiridinio, CPyC, se aproxima a una molécula excitada de pireno se produce un proceso de desactivación por transferencia del electrón excitado al grupo amino del CPyC [148]. La consideración fundamental de este método es que una sola molécula de desactivador en una micela puede desactivar a todas las moléculas de prueba que existan en esa misma micela. Por tanto, sólo emitirán aquellas micelas que no contengan desactivador.

Por tanto, si se considera que la distribución de la prueba y del desactivador en las micelas sigue la estadística de Poisson, se define el número medio de moléculas de desactivador por micela según la ecuación (1.28), siendo $[M]$ la concentración de micelas y $[Q]$ la concentración de desactivador.

$$\langle Q \rangle = \frac{[Q]}{[M]} \quad (1.28)$$

La probabilidad, P_n , de que una determinada micela tenga n moléculas de desactivador viene establecida por la ecuación (1.29).

$$P_n = \frac{\langle Q \rangle^n}{n!} e^{-\langle Q \rangle} \quad (1.29)$$

Cuando una micela no contenga ninguna molécula de desactivador ($n = 0$), la ecuación anterior se convierte en $P_0 = e^{-\langle Q \rangle}$. Teniendo en cuenta la consideración que se ha hecho de que una prueba dentro de una micela sólo emitirá en el caso de que no exista ninguna molécula de desactivador, se puede establecer una relación entre el número de moléculas de prueba que emiten fluorescencia y el número total de moléculas de prueba que existen. Esta relación se expresa con la ecuación (1.30), en la que I e I_0 se refieren a la intensidad de fluorescencia en presencia y en ausencia de desactivador, respectivamente.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\langle Q \rangle} = e^{-\frac{[Q]}{[M]}} \quad (1.30)$$

La concentración de micelas, $[M]$, se puede definir en función del número de agregación, N , tal como se indica en la ecuación (1.31), siendo $[S]$ la concentración de surfactante utilizada.

$$[M] = \frac{[S] - cmc}{N} \quad (1.31)$$

Combinando la expresión (1.30) con la (1.31), se obtiene la ecuación (1.32). Si se mide la intensidad de fluorescencia a varias concentraciones de desactivador manteniendo constante la concentración de surfactante, se puede calcular el número de agregación de una micela a partir del valor de la pendiente obtenida de la representación lineal de $\ln(I_0/I)$ en función de la $[Q]$, suponiendo que se conoce el valor de la cmc .

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{[Q]N}{[S] - cmc} \quad (1.32)$$

El método de fluorescencia de pireno, también permite determinar el valor de la *cmc* y obtener información de la polaridad de la interfase. El modo de operar en ambos casos consiste en medir las intensidades de fluorescencia correspondientes al primer y tercer picos de la estructura vibracional del monómero de pireno en función de la concentración de surfactante utilizado. Kalyanasundaram y Thomas [60] han puesto de manifiesto la fuerte dependencia del cociente de estas intensidades de fluorescencia de la estructura vibracional del pireno con la polaridad del disolvente. La Tabla 1.12 recoge la relación de intensidades de fluorescencia correspondientes al primer y tercer picos obtenidas en diferentes disolventes por estos autores. Como se puede observar, tanto la polaridad como el momento dipolar de las moléculas de disolvente ejercen una marcada influencia en la relación I_I/I_{III} .

Trasladando estos resultados a las disoluciones acuosas de surfactantes, se puede decir que en ausencia de micelas, esto es, [surfactante] < *cmc*, los monómeros de pireno sienten el entorno polar del disolvente acuoso y la relación I_I/I_{III} tomará el valor determinado en agua.

Tabla 1.12. Valores de la relación I_I/I_{III} obtenidos en diferentes disolventes.

Disolvente	ϵ^a	μ/D^b	I_I/I_{III}
acetonitrilo	37.5	3.92	1.75
dimetilformamida	36.7	3.82	1.82
metilformamida	182.0	3.83	1.54
agua	78.5	1.85	1.59
metanol	32.7	1.70	1.33
diclorometano	8.93	1.60	1.37
benceno	2.3	0.0	1.14
hexano	1.9	—	0.61

^a Constante dieléctrica. ^b Momento dipolar.

En presencia de micelas, es decir, a concentraciones de surfactante superiores a la *cmc*, el pireno se solubiliza, mayoritariamente, cerca o en el *core* de las micelas (que presenta las características de un disolvente hidrocarbonado). Por tanto el microentorno que rodea ahora a las moléculas de pireno es menos polar que en medio acuoso y la relación I_I/I_{III} varía. En la Tabla 1.13 se recogen valores de I_I/I_{III} para diferentes surfactantes [60].

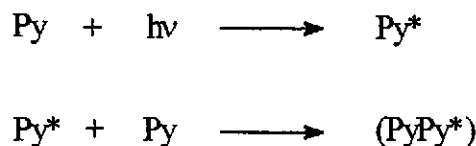
Tabla 1.13. Valores de la relación I_I/I_{III} obtenidos en medios micelares distintos

Medio micelar	ϵ^a	I_I/I_{III}
SDS	45	1.14
$C_{12}E_{23}$	—	1.18
Triton X-100	≤ 15	1.31
DeTABr	28	1.28
CTABr	16	1.30
CTACl	18	1.35

^a Ref. [61] Constante dieléctrica atribuida a la interfase micela-agua a partir de medidas de fluorescencia del 3-aldehído-pireno.

Por tanto, la magnitud de la relación I_I/I_{III} obtenida a diferentes concentraciones de surfactante se presentará un cambio brusco a una determinada concentración de surfactante como consecuencia de la formación de micelas. Este valor de concentración se corresponde con la *cmc*. Además, el valor de I_I/I_{III} nos da información de la polaridad del lugar de residencia del pireno en la micela si previamente se realiza un calibrado con diferentes disolventes o mezclas de polaridad conocida.

Para obtener información del tamaño de la micela y de su microviscosidad también se puede utilizar el método de fluorescencia de pireno, pero trabajando en condiciones de formación del excímero[149]. En el Esquema 1.4 se esquematiza la formación del excímero.

**Esquema 1.4**

La relación entre la intensidad de fluorescencia del excímero y la de un pico de la estructura de vibración del monómero de pireno, I_e/I_m , informa de la proporción relativa de excímero y de monómero en el sistema, lo cual da idea de cómo varía el tamaño de las micelas al variar algún parámetro [150]. En general, a concentraciones constantes de surfactante y

pireno, el aumento en el tamaño micelar provoca una disminución en el número de micelas, por lo que existirán más moléculas de pireno por micela y aumentará el valor de I_e/I_m . En la Tabla 1.14 se presenta este valor junto con el valor de la relación I_I/I_{III} para un sistema SDS-proteína observándose como se produce una disminución del tamaño micelar al adicionar la proteína al medio.

Tabla 1.14. Valores obtenidos para I_e/I_m e I_I/I_{III} en el sistema SDS-BSA ^a

Sistema	I_{III}/I_I	I_e/I_m
SDS 35 mM	1.03	0.52
SDS 35 mM ^b	1.16	1.29
SDS 35 mM + BSA ^b	1.12	0.47

^a BSA es suero bovino, $[pireno] = 0.37 \text{ mM}$. ^b $[regulador] = 0.2 \text{ M}$.

1.6. Reacciones de nitrosación

Las reacciones de nitrosación poseen una larga y variada historia, tanto en el campo de la Química Orgánica como en la Cinética Química. En el primer caso su interés se debe a que muchas reacciones de nitrosación son actualmente procedimientos estándar de síntesis o proveen importantes rutas de procesos sintéticos llevados a cabo tanto en el laboratorio como a escala industrial. El interés físico-químico de los procesos de nitrosación radica en la amplia gama de posibilidades mecanicistas que presentan, haciendo de estos sistemas unas reacciones extraordinariamente ricas por su química.

Adicionalmente se añade a lo anterior el interés biológico de estas reacciones o productos de las mismas. Se ha encontrado que un gran número de N-nitrosocompuestos poseen propiedades cancerígenas. Sin embargo, algunas nitrosamidas, como es el caso de ciertas 2-haloetilnitrosoureas, poseen propiedades antitumorales. Otros nitrosocompuestos son utilizados directamente con fines médicos, como es el caso de los nitritos de alquilo (RONO), por sus propiedades de relajantes musculares. En los últimos años, el grupo nitroso (NO^+) está siendo objeto de una investigación intensa y multidisciplinar, tras su identificación como regulador de la presión sanguínea y de los procesos en los que presumiblemente ha de estar implicado en los mecanismos de neurotransmisión, digestión o incluso de respuestas

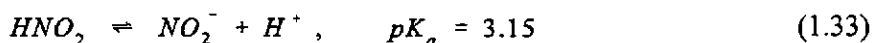
inmunológicas [151][152].

Proseguiremos, por tanto, este capítulo analizando muy brevemente la química de los diferentes agentes nitrosantes y sustratos nitrosables más habituales.

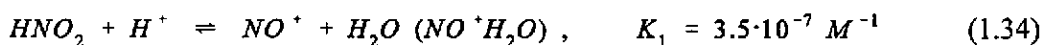
1.6.1. Nitrosación en medio ácido

Los compuestos que generan el grupo NO^+ se denominan agentes nitrosantes. El más utilizado en reacciones de nitrosación y diazotación llevadas a cabo en medio ácido es el ácido nitroso, fácilmente generado *in situ* a partir de nitrito sódico y un ácido mineral.

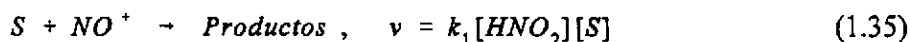
El ácido nitroso, HNO_2 , es un ácido débil, según indica la ecuación (1.33). Su $\text{p}K_a$ a 25 °C se ha determinado como 3.15 [153][154].



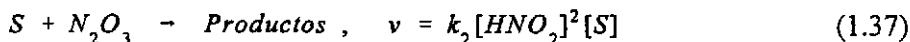
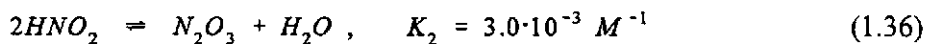
Dependiendo de las condiciones de concentración y pH del medio, se pueden formar diferentes agentes nitrosantes, según ha puesto de manifiesto Ridd [155]. En condiciones de acidez alta, el ácido nitroso se convierte en el ion nitrosonio, NO^+ , ecuación (1.34).



El mecanismo de reacción correspondiente a la nitrosación de sustratos, S , (aminas, amidas, fenoles, ureas, etc) promovida por ataque del NO^+ , implica una ecuación de velocidad de primer orden con respecto a la concentración de ácido nitroso, tal como se muestra en la ecuación (1.35).

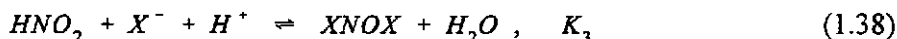


Por el contrario, cuando la acidez del medio no es muy alta y la concentración de ácido nitroso considerable, se genera además el trióxido de dinitrógeno, N_2O_3 , que es otro electrófilo efectivo frente a sustratos nitrosables, aunque menos reactivo que el NO^+ . La constante de equilibrio correspondiente a la formación de N_2O_3 , ecuación (1.36), ha sido determinada por Markovits [156] a 22 °C mediante medidas de absorción espectrofotométricas en la región UV.

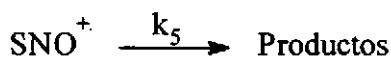
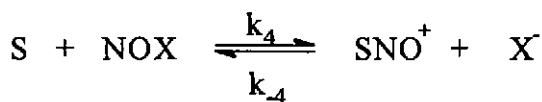


La expresión de la ecuación de velocidad esperada en los procesos de nitrosación promovidos por el N_2O_3 se reconoce por una dependencia de segundo orden respecto al HNO_2 , tal como se indica en la ecuación (1.37).

En disoluciones acuosas de ácido nitroso conteniendo iones haluro (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), pseudohaluros (SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, etc) o incluso tiourea (TU), en general, nucleófilos no básicos, se generan *in situ* nuevos agentes nitrosantes: los haluros de nitrosilo, NOX. Su equilibrio de formación está representado en la ecuación (1.38).



cuyas constantes de equilibrio, K_3 , han sido determinadas por diferentes métodos para el caso de la formación de los agentes nitrosantes, NOCl [157], NOBr [158], NOSCN [159], NOS_2O_3^- [160], NOTU (nitrosotiourea) [161], aumentando su valor según la secuencia anterior, así $K_3(\text{NOCl}) = 1.14 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2}$, mientras que $K_3(\text{NOTU}) = 5000 \text{ M}^{-2}$. La intervención de haluros de nitrosilo en reacciones de nitrosación en medio acuoso se puede deducir fácilmente a partir del efecto catalítico observado al añadir X^- al medio de reacción, generalmente en forma de sal. Según la naturaleza del sustrato nitrosable, pueden darse diferentes situaciones atendiendo a la etapa determinante de la velocidad de reacción; es decir, que sea lenta la etapa de nitrosación (k_4), la etapa de pérdida de un H^+ del intermedio SNO^+ (k_5), ó que ambas etapas transcurran a velocidad comparable. El Esquema 1.5 recoge todas estas posibilidades.



Esquema 1.5

Cinéticamente la nitrosación por NOX en presencia de bajas concentraciones de ion haluro,

se manifiesta por una ecuación de velocidad del tipo que reflejan las ecuaciones (1.39) y (1.40), según que la etapa de nitrosación propiamente dicha sea determinante o parcialmente determinante de la velocidad de la reacción, respectivamente.

$$v = k_4[HNO_2][H^+][X^-][S] \quad (1.39)$$

$$v = \frac{k_4 k_5 [HNO_2][H^+][X^-][S]}{1 + (k_{-4}/k_5)[X^-]} \quad (1.40)$$

Con determinados sustratos, por ejemplo aminas aromáticas primarias [162]-[164], a altas concentraciones de X^- , la etapa de nitrosación deja de ser determinante de la velocidad de la reacción, y la expresión de la velocidad de la reacción presenta una dependencia con la concentración de X^- de orden entre uno y cero. Por otra parte, el efecto catalítico neto observado por la presencia de X^- depende tanto del valor de la constante de equilibrio, K_3 , como de la constante de velocidad de la etapa de nitrosación por NOX, k_4 . Generalmente, cuando la etapa de ataque por el haluro de nitrosilo es el proceso determinante de la velocidad, el orden de reactividad es el siguiente: NOCl > NOBr > NOSCn > NOTU, sin embargo, el efecto catalítico observado puede ser el inverso, debido a que la diferencia en los valores de las constantes de equilibrio, K_3 , supera la diferencia en los valores de k_4 . En la Tabla 1.15 están recogidos algunos de estos valores para el malononitrilo (MN), dimetilamina (DMA) y 1-naftilamina (NTA).

Tabla 1.15. Valores de la constante de velocidad de la etapa de nitrosación por NOX, K_3 , y de la constante de equilibrio de formación de especies NOX, k_4 , a 25 °C

NOX	K_3/M^{-1} ^a	$k_3(NTA)^f/M^{-1}s^{-1}$	$k_3(DMA)/M^{-1}s^{-1}$	$k_3(MN)^i/M^{-1}s^{-1}$
NOCl	$1.14 \cdot 10^{-3}$ ^b	$2.22 \cdot 10^9$	$3.1 \cdot 10^7$ ^g	—
NOBr	$5.10 \cdot 10^{-2}$ ^c	$3.70 \cdot 10^9$	$3.6 \cdot 10^7$ ^h	$1.1 \cdot 10^{10}$
NOSCn	32 ^d	$3.82 \cdot 10^8$	—	$4.2 \cdot 10^9$
NOTU	5000 ^e	$2.45 \cdot 10^6$	—	$5.0 \cdot 10^9$

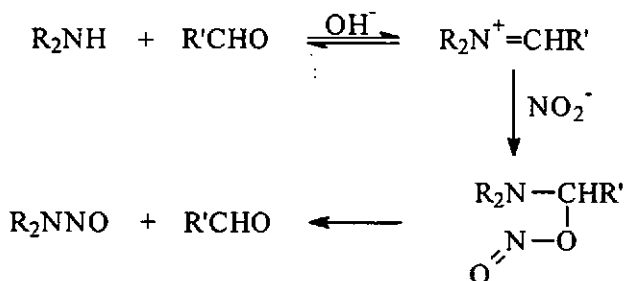
^a M^2 . ^b Ref. [157]. ^c Ref. [158]. ^d Ref. [159]. ^e Ref. [161]. ^f Ref. [162]. ^g Ref. [165]. ^h Ref. [166]. ⁱ Ref. [167].

Otros agentes nitrosantes menos habituales son las sales del ion nitrosonio, como

NO^+BF_4^- , NO^+SO_4^- , NO^+Ac^- (acetato de nitrosilo), etc; el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4), algunas nitrosaminas (R_2NNO), nitrososulfonamidas, como es el caso de la N-nitroso-p-toluensulfonamida, y nitrosamidas, complejos de nitrosilo como el anión nitroprusiato y los nitritos de alquilo (RONO).

1.6.2. Nitrosación en medio básico

Mucho más reducido es el número de agentes nitrosantes efectivos en medio básico. El HNO_2 en medio básico existe como el ion nitrito, NO_2^- , que normalmente no es un agente nitrosante efectivo. Sin embargo, en presencia de algunos compuestos carbonílicos, como formaldehído, cloral, derivados del benzaldehído, etc, el ion nitrito puede producir la nitrosación de aminas secundarias en medio básico. La reacción descubierta por Keefer y Roller [168] fue posteriormente estudiada con detalle por Casado y colaboradores [169][170]. La reacción transcurre a través del intermedio ion iminio formado entre el aldehído y la amina secundaria; el ion iminio reacciona con el ion nitrito para dar el dialquilamino nitrito ester que evoluciona rápidamente a la dialquilynitrosamina estable, según se indica en el Esquema 1.6.

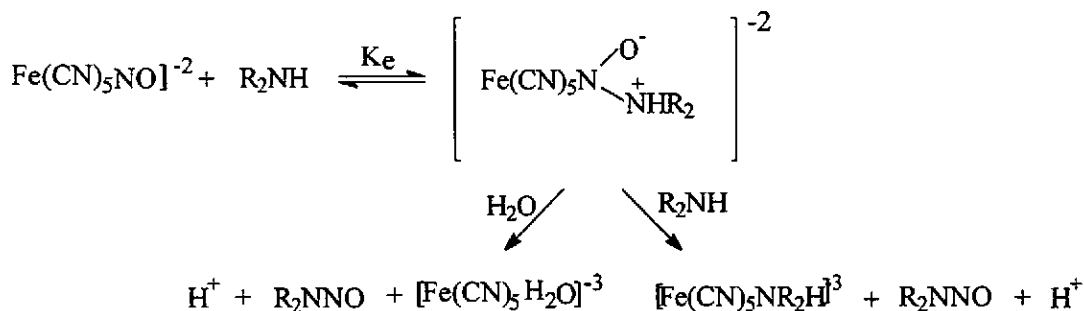


Esquema 1.6

El ion nitroprusiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, constituye otro ejemplo de agente nitrosante efectivo en medio básico. La nitrosación de aminas primarias y secundarias por nitroprusiato en medio básico ha sido estudiada con detalle por Casado y colaboradores [171][172]. La ecuación de velocidad observada, ecuación (1.41) incluye dos términos, ambos de primer orden en la concentración de nitroprusiato y de primer y segundo orden en la concentración de amina, respectivamente.

$$v = k[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}][\text{Amina}] + k'[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}][\text{Amina}]^2 \quad (1.41)$$

Esta ecuación de velocidad experimental se interpreta mediante un mecanismo que implica un proceso de equilibrio entre el nitroprusiato y la amina, y posterior reacción del complejo así formado bien con una molécula de agua u otra molécula de amina, tal como se observa en el Esquema 1.7.



Esquema 1.7

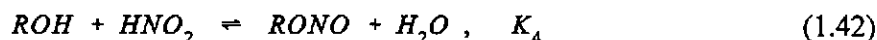
Mucho más sencillos son los mecanismos de nitrosación de aminas en medio básico por N-nitroso-p-toluensulfonamida (MNTS) o por nitritos de alquilo. En ambos casos se trata de un proceso de transnitrosación del agente nitrosante a nucleófilos más fuertes que la p-toluensulfonamida o el alcohol correspondiente al nitrito de alquilo.

La reacción de nitrosación de 43 nucleófilos de nitrógeno por N-nitroso-p-toluensulfonamida ha sido estudiada con detalle recientemente [173]. La reacción transcurre entre el MNTS y la forma no protonada de la amina. Se encuentra que el factor N^+ de Ritchie, que mide la nucleofilia del sustrato nitrosable, es el parámetro que mejor correlaciona la reactividad de los diferentes sustratos estudiados con su estructura.

Finalmente, y puesto que los nitritos de alquilo son los sustratos utilizados en la presente Memoria para obtener información cinética de las estructuras micelares, el siguiente apartado se dedica a la exposición resumida de la Química de los nitritos de alquilo.

1.6.3. Nitritos de alquilo

La formación de nitritos de alquilo tiene lugar por la reacción de alcoholes alifáticos con el ácido nitroso en medio ácido, según la ecuación (1.42).



Por esta razón, los alcoholes en medio ácido son inhibidores de los procesos de nitrosación [174][175][176], mientras que en medio básico, en el que los otros agentes nitrosantes más efectivos no existen, se puede detectar la reacción directa de los nitritos de alquilo con un sustrato nitrosable.

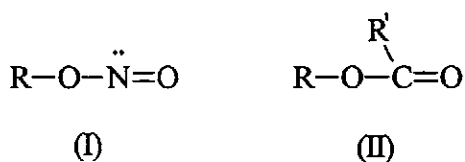
Los procesos de inhibición permiten calcular las constantes de equilibrio de formación, determinadas por diversos autores, mediante métodos espectrofotométricos [177] o indirectamente a partir de datos cinéticos [175][176][177]. Estos valores figuran en la Tabla 1.16.

Tabla 1.16. Valores de la constante de equilibrio de formación de RONO a 25 °C

Alcohol	K_4^a/M^{-1}	K_4^b/M^{-1}	K_4^c/M^{-1}	K_4^d/M^{-1}
metanol	5.1 ± 0.2	3.5 ± 0.1	3.92	1.2/2.5 ^e
etanol	1.39 ± 0.04	1.20 ± 0.06	1.81	0.88/0.81 ^e
n-propanol	1.42 ± 0.04	1.3 ± 0.1	1.61	0.66 ^e
isopropanol	0.56 ± 0.03	0.52 ± 0.05	0.56	0.25 ^e
2-butanol	0.39 ± 0.02	0.46 ± 0.03	0.67	—
isobutanol	1.90 ± 0.02	1.53 ± 0.05	1.88	—
terbutanol	—	—	0.033	0.05 ^e
n-butanol	—	—	1.91	—

^a Ref. [177], resultados cinéticos. ^b Ref. [177], medidas espectrofotométricas. ^c Ref. [175], resultados cinéticos. ^d Ref. [176], resultados cinéticos. ^e A 0 °C.

La química de los nitritos de alquilo ha suscitado un gran interés en los últimos años, debido en parte al problema de las reactividades relativas de los grupos nitroso y carbonilo. En principio debería ser posible considerar el comportamiento de los nitritos de alquilo (I) como similar al de los ésteres de ácido carboxílico (II), cuya estructura molecular se representa en el Esquema 1.8.



Esquema 1.8

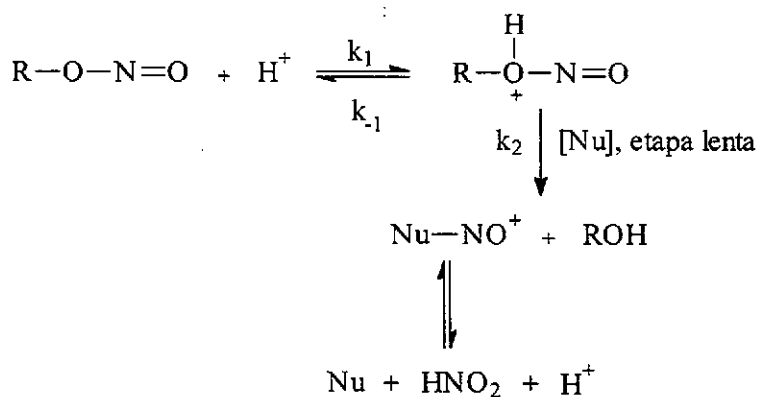
Sin embargo, el hecho de que el nitrógeno sea más electronegativo que el carbono y la presencia de un par electrónico solitario en el nitrógeno y no en el carbono, son la explicación de las significativas diferencias entre la química de los nitritos de alquilo y de los ésteres de ácido carboxílico.

Los nitritos de alquilo se comportan como electrófilos blandos, por lo que serán reactivos frente a nucleófilos blandos. Así, dan reacciones de amonólisis y aminólisis con amoniaco y aminas, y reacciones de hidrólisis catalizadas por ácidos y bases.

1.6.3.1. Hidrólisis ácida de nitritos de alquilo en agua

La hidrólisis de los nitritos de alquilo en medio ácido, para dar el alcohol correspondiente y el ácido nitroso, es una reacción reversible que tiene lugar mucho más rápidamente que la hidrólisis de ésteres, estando además autocatalizada por el ácido nitroso que se forma.

Los primeros trabajos sobre esta reacción llevados a cabo por Allen [178], Bhattacharjee [179] y, en particular, por Williams y colaboradores [176][180], les condujeron a proponer un mecanismo como el que se indica en el Esquema 1.9.



Esquema 1.9

Según este mecanismo de reacción, el nitrito de alquilo se protona en un proceso de equilibrio y la etapa lenta de la reacción viene dada por la ruptura del enlace O-N en el nitrito de alquilo protonado, etapa que está catalizada por la presencia de nucleófilos (Cl^- , Br^- , SCN^- , etc). Por tanto la velocidad de la reacción se define por la ecuación (1.43), donde $[\text{RONO}]$, $[\text{Nu}]$ y $[\text{H}^+]$ son, respectivamente las concentraciones de nitrito de alquilo, nucleófilo y

protones, k_1 y k_{-1} son las constantes directa e inversa del proceso de equilibrio, y k_2 es la constante de velocidad de la etapa lenta del mecanismo de reacción.

$$v = \frac{k_2 [Nu] k_1 [RONO] [H^+]}{k_1 + k_2 [Nu]} \quad (1.43)$$

Las observaciones experimentales que apoyaban este mecanismo eran la dependencia de primer orden con respecto a la concentración de protones y que la velocidad de reacción aumentaba al adicionar al medio de reacción nucleófilos como Cl^- , Br^- , SCN^- , etc.

Sin embargo, trabajos recientes sobre la hidrólisis ácida de nitritos de alquilo [15], demuestran que la supuesta catálisis por nucleófilos era en realidad un efecto de la fuerza iónica que no se había mantenido constante, observando así que la constante cinética aumentaba de forma casi lineal con la fuerza iónica y por tanto la presencia de nucleófilos en los primeros estudios, como Cl^- , Br^- o SCN^- , modificaban considerablemente la fuerza iónica del medio.

La realización de nuevas experiencias trabajando a fuerza iónica constante mediante la utilización de un electrolito inerte confirmaron la no existencia de catálisis nucleófila. La Tabla 1.17 muestra claramente este hecho al estudiar la hidrólisis del isopropil nitrito a fuerza iónica constante y la Tabla 1.18 refleja como varía la pseudoconstante de velocidad observada con la fuerza iónica.

Tabla 1.17. Efecto de la concentración de nucleófilo en la k_0 de la hidrólisis ácida del nitrito de isopropilo a fuerza iónica constante (controlada con $NaClO_4$)

[Nu]/M	Nu	k_0/s^{-1}	[Nu]/M	Nu	k_0/s^{-1}	[Nu]/M	Nu	k_0/s^{-1}
0.05	Cl^-	23.3 ^a	0.0	—	$5.02 \cdot 10^{-3}$ ^b	$1.33 \cdot 10^{-3}$	SCN^-	$5.06 \cdot 10^{-3}$ ^b
0.09	Cl^-	23.8 ^a	$1.41 \cdot 10^{-3}$	Br^-	$5.17 \cdot 10^{-3}$ ^b	$2.66 \cdot 10^{-3}$	SCN^-	$4.91 \cdot 10^{-3}$ ^b
0.225	Cl^-	23.0 ^a	$2.83 \cdot 10^{-3}$	Br^-	$5.04 \cdot 10^{-3}$ ^b	$5.33 \cdot 10^{-3}$	SCN^-	$5.13 \cdot 10^{-3}$ ^b
0.36	Cl^-	22.7 ^a	$5.66 \cdot 10^{-3}$	Br^-	$5.12 \cdot 10^{-3}$ ^b	$1.06 \cdot 10^{-2}$	SCN^-	$5.15 \cdot 10^{-3}$ ^b
0.60	Cl^-	22.4 ^a	$1.13 \cdot 10^{-2}$	Br^-	$5.15 \cdot 10^{-3}$ ^b	$2.13 \cdot 10^{-2}$	SCN^-	$5.19 \cdot 10^{-3}$ ^b
0.90	Cl^-	21.9 ^a	$2.26 \cdot 10^{-2}$	Br^-	$5.35 \cdot 10^{-3}$ ^b	—	—	—

^a $[H^+] = 0.0185$ M, $I = 1.0$ M. ^b $pH = 5.48$ (regulador: [acetato] = 0.26 M), $I = 0.26$ M.

La reacción de hidrólisis ácida de nitritos de alquilo está influenciada por la polaridad del medio, así se ha comprobado que aumentando la concentración de dioxano en el medio,

Tabla 1.18. Influencia de la fuerza iónica (controlada con NaClO₄) en la k_0 de la hidrólisis ácida del nitrito de isopropilo

$[H^+] = 0.022 \text{ M}$		$[H^+] = 0.0085 \text{ M}$		$\text{pH} = 5.34^a$	
I/M	k_0/s^{-1}	I/M	k_0/s^{-1}	I/M	k_0/s^{-1}
0.06	13.7	0.06	4.90	0.12	3.79
0.18	15.5	0.18	5.79	0.15	4.01
0.30	16.9	0.30	6.44	0.22	4.26
0.42	18.0	0.42	7.09	0.31	4.64
0.54	19.9	0.78	9.39	0.52	5.28
0.78	22.1	1.20	12.7	0.92	6.29

^a Controlado con una disolución reguladora de ácido acético-acetato de concentración 0.13 M.

esto es, disminuyendo la polaridad del mismo, la constante cinética observada disminuye.

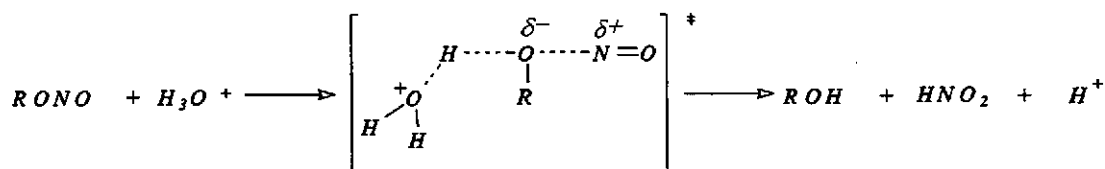
También se comprobó la existencia de catálisis general ácida y la influencia del sustituyente R del nitrito de alquilo, observándose que cuanto más electronegativo es dicho sustituyente, más rápida es su hidrólisis, como se observa en la Tabla 1.19.

Tabla 1.19. Influencia del sustituyente, R, en la constante de velocidad de segundo orden, k_H , en la hidrólisis ácida de RONO a 25 °C.

R	$k_H/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($I = 0.5 \text{ M}$)	$k_H/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($I < 0.1 \text{ M}$)
CH ₃	420 ^{a,c}	—
CH ₃ CH ₂	620 ^{a,c}	—
(CH ₃) ₂ CH	845 ^b	584 ^b
CH ₃ (CH ₂) ₃	779 ^b	556 ^b
(CH ₃) ₃	1351 ^b	953 ^b
CH ₃ (CH ₂) ₄	739 ^b	531 ^b
EtOCH ₂ CH ₂	1216 ^b	860 ^b
BrCH ₂ CH ₂	1874 ^b	1314 ^b
ClCH ₂ CH ₂	2170 ^b	1869 ^b

^a Medidas por espectrofotometría convencional. ^b Medidas con stopped-flow. ^c Extrapoladas a un valor cero de disolución reguladora.

Todas estas evidencias llevaron a Iglesias y colaboradores [15] a establecer un mecanismo de reacción concertado cuya etapa lenta implica tanto la transferencia protónica como la ruptura del enlace N-O, esto último favorecido por la presencia de grupos que retiran carga. Pero no existe una perfecta sincronización entre los procesos de transferencia protónica y ruptura del enlace N-O, sino que se trata de un estado de transición no simétrico (*imbalanced*), tal como se indica en el Esquema 1.10.



Esquema 1.10

Esta situación visualizada en un diagrama de More O'Ferrall-Jencks [181]-[184] situaría al estado de transición fuera de la diagonal que une a los reactivos con los productos [15]. Es decir, como las posiciones determinadas están fuera de la diagonal que representa la coordenada de reacción para un proceso sincrónico, la reacción muestra no sincronidad, o lo que es lo mismo, la evolución de la ruptura y formación de los enlaces correspondientes a los dos centros de reacción a lo largo de la coordenada de reacción aunque son simultáneos no se producen en el mismo grado. Este hecho se califica como "*imbalance*".

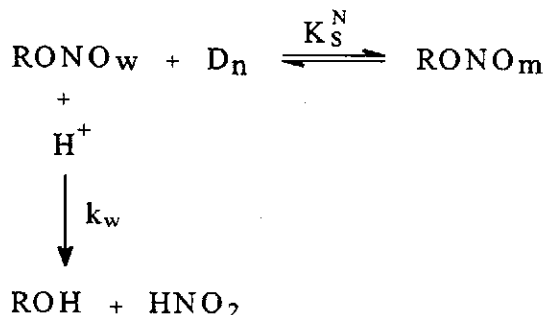
1.6.3.2. Hidrólisis ácida de nitritos de alquilo en medio micelar

Micelas catiónicas y no iónicas.

La hidrólisis ácida de diferentes nitritos de alquilo ha sido estudiada por Iglesias y colaboradores [16][17] en presencia de surfactantes catiónicos (TTABr), aniónicos (SDS) y no iónicos ($C_{16}E_{20}$). Estos estudios han permitido la aplicación de los dos principales modelos teóricos para el análisis cuantitativo de las reacciones en medios micelares: el modelo de la pseudofase [66][185] y el modelo simple de la pseudofase con intercambio iónico [47][73].

La presencia de micelas de TTABr y de $C_{16}E_{20}$, esto es, micelas catiónicas y no iónicas, produce una inhibición en la reacción de hidrólisis ácida de nitritos de alquilo, debido a que estos se asocian fuertemente a la micela mientras que el otro reactivo, H^+ , es repelido de la superficie micelar por efecto electrostático en el caso de micelas de TTABr y por efecto hidrofóbico en las micelas no iónicas, por lo que la reacción que tiene lugar en medio micelar

es despreciable frente a la reacción que transcurre en agua. El Esquema 1.11 indica los procesos que tienen lugar.



Esquema 1.11

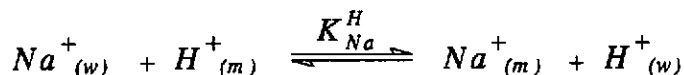
La aplicación del modelo de la pseudofase y posterior ajuste de los datos experimentales a la ecuación resultante de dicho esquema, permite determinar la constante de asociación de los diferentes nitritos de alquilo a las micelas, K_S^N , tanto de TTABr como de $\text{C}_{16}\text{E}_{20}$, tal como se recoge en la Tabla 1.20.

Micelas aniónicas.

En cuanto a las experiencias realizadas en presencia de micelas de SDS, micelas aniónicas, se observa que la constante de velocidad observada aumenta con la concentración de SDS, pasa a través de un máximo y decrece a concentraciones todavía mayores de SDS. Esta catálisis y posterior inhibición se explica por la presencia de dos efectos competitivos: un efecto de concentración de los reactivos, ya que al añadir SDS se incrementan las concentraciones de nitrito de alquilo y de protones en el pequeño volumen de la capa de Stern; y un efecto de dilución de los reactivos al continuar añadiendo más SDS al medio de reacción, puesto que se están añadiendo más contraiones no reactivos, Na^+ , que compiten con los protones por los lugares disponibles en la capa de Stern y además se está incrementando el número de micelas presentes, es decir, el volumen de la pseudofase micelar.

En este caso para obtener los valores de las constantes de asociación de los nitritos de alquilo a las micelas de SDS se utilizó el modelo simple de la pseudofase con intercambio iónico. La concentración de protones en la superficie micelar de SDS depende de la competencia entre los contraiones de la micela, Na^+ , lo que se puede establecer cuantitativamente según el siguiente equilibrio que se indica en el Esquema 1.12, donde K_{Na}^{H} es la constante de intercambio entre H^+ y Na^+ , y m y w se refieren a las pseudofases micelar

y acuosa, respectivamente.

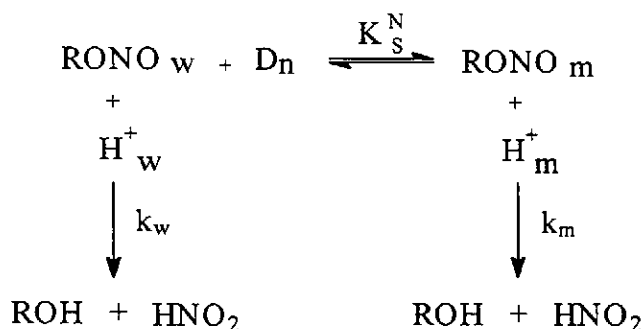


Esquema 1.12

Tabla 1.20. Valores de la constante de velocidad observada en agua, k_w , y de la constante de asociación, K_S^N , de los nitritos de alquilo a las micelas de TTABr y $C_{16}E_{20}$ obtenidos en la hidrólisis ácida de diferentes RONO

R	TTABr		$C_{16}E_{20}$	
	k_w/s^{-1}	K_S^N/M^{-1}	k_w/s^{-1}	K_S^N/M^{-1}
CH ₃	4.80	1.6 ± 0.1	5.3	5.5 ± 0.3
CH ₃ CH ₂	6.87	4.90 ± 0.05	7.8	12.8 ± 0.2
CH ₃ O(CH ₂) ₂	11.96	1.6 ± 0.1	12.8	4.3 ± 0.2
CH ₃ CH ₂ O(CH ₂) ₂	6.30	3.6 ± 0.1	11.3	6.5 ± 0.2
ClCH ₂ CH ₂	15.90	11.0 ± 0.2	17.9	29 ± 1
BrCH ₂ CH ₂	9.55	15.5 ± 0.2	16.5	28 ± 2
(CH ₃) ₂ CH	8.26	11.3 ± 0.3	7.9	28 ± 1
CH ₃ (CH ₂) ₂	6.84	17.0 ± 0.4	7.7	31.5 ± 0.5
CH ₃ (CH ₂) ₃	6.31	49 ± 1	6.5	81.4 ± 0.5
(CH ₃) ₃ C	11.60	32.5 ± 0.5	13.7	62 ± 1
CH ₃ (CH ₂) ₄	6.10	168 ± 6	6.7	305 ± 7
C ₆ H ₁₁	8.59	150 ± 2	9.6	284 ± 4
CH ₃ (CH ₂) ₅	5.80	584 ± 5	6.3	1090 ± 50
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	9.61	230 ± 6	10.6	393 ± 3
C ₆ H ₅ CHCH ₃	8.20	309 ± 2	8.4	510 ± 8
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₅	0.65	540 ± 6	—	—

Además, teniendo en cuenta la distribución del nitrito de alquilo entre las pseudofases acuosa y micelar, y la diferente reactividad en ambos medios, el esquema de reacción total se completa con los procesos que se indican en el Esquema 1.13, donde k_w y k_m , son las constantes de velocidad de segundo orden en la fase acuosa y micelar respectivamente, $[D_n]$ es la concentración de surfactante micelizado, $[H^+]_w$ la concentración de protones en agua y $[H^+]_m$ la concentración de protones ligados a la micela, que puede ser calculada a partir de la constante de intercambio iónico [186].



Esquema 1.13

El ajuste de los resultados cinéticos experimentales a este modelo, utilizando técnicas de simulación [187]-[190], conduce a los resultados que se recogen en la Tabla 1.21.

Estos resultados indican que la reactividad en agua de los nitritos de alquilo es mucho mayor (varía de 4-25 veces) que en la pseudofase micelar. Lo que es consistente con la menor polaridad de la interfase micelar que la fase acuosa y con la disminución de la velocidad de hidrólisis al disminuir la polaridad del medio de reacción (mezclas dioxano-agua). Se observa además una reducción de la reactividad en la micela al aumentar la hidrofobicidad del nitrito de alquilo que lo situaría, por término medio, en una región más próxima al *core* micelar, y por tanto menos polar, lo que apoyaría la idea, frecuentemente aludida de una capa de Stern no uniforme en cuanto al grado de hidratación.

Por tanto, la menor reactividad en la micela (menor k_m) coincide con la mayor asociación del nitrito de alquilo a la micela (mayor K_S^N), cuyas constantes de asociación aumentan linealmente con el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada lineal del nitrito de alquilo. De la pendiente de estas rectas se determina la variación de la energía libre de transferencia por grupo metileno entre la interfase agua-micela: $\Delta G_{tr}^w \text{ }^{-m}$, resultando siempre un valor negativo, es decir, un proceso de asociación favorable debido al carácter hidrofóbico de los nitritos de alquilo.

Tabla 1.21. Valores de las constantes de velocidad, k_w y k_m , y de equilibrio, K_S^N , obtenidas en la hidrólisis ácida de diferentes RONO en presencia de micelas de SDS

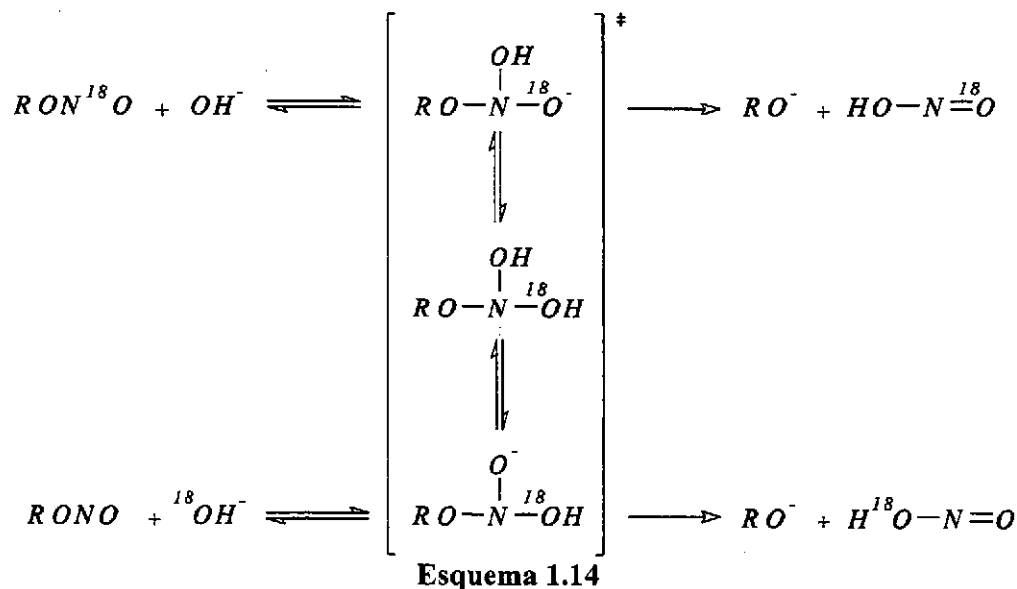
R	$10^2[\text{H}^+]/\text{M}$	K_S^N/M^{-1}	$k_w/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_2^m/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
CH ₃	1.27	— ^a	378	—
CH ₃ CH ₂	1.27	3.3	541	51
CH ₃ O(CH ₂) ₂	1.27	2.3	942	134
CH ₃ CH ₂ O(CH ₂) ₂	0.75	2.0	851	188
	1.27	2.2	772	168
ClCH ₂ CH ₂	1.27	4.9	1252	131
	0.75	4.0	1273	188
(CH ₃) ₂ CH	1.27	6.1	1283	135
	0.85	8.0	575	42
CH ₃ CH ₂ CH ₂	1.35	8.9	575	39
	1.27	10.6	538	29
CH ₃ (CH ₂) ₃	1.27	24	497	27
(CH ₃) ₃ C	0.495	9.0	893	93
	1.24	15	935	73
	1.90	13	921	78
CH ₃ (CH ₂) ₄	1.27	52	480	24
C ₆ H ₁₁	1.24	62	693	38
CH ₃ (CH ₂) ₅	1.27	140	457	19
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	1.27	46	756	56
C ₆ H ₅ CHCH ₃	1.24	79	661	45
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₅	1.27	700	51	10

^a El valor obtenido de K_S^N es muy pequeño.

1.6.3.3. Hidrólisis básica de nitritos de alquilo en agua

La hidrólisis básica de nitritos de alquilo es una reacción más lenta que la que tiene lugar en medio ácido y también que la equivalente en presencia de ésteres de ácido carboxílico.

Los trabajos de Allen [178] sobre esta reacción confirmaron que también se produce la ruptura del enlace N-O como en la hidrólisis ácida. En otro estudio posterior con un átomo de oxígeno marcado, Kobayashi [191] sugería la posibilidad de un intercambio entre el oxígeno del grupo nitroso del nitrito de alquilo y el oxígeno del grupo hidróxilo, y proponía un mecanismo de adición-eliminación como ya se había propuesto en la hidrólisis de los ésteres de ácido carboxílico, tal como el que se presenta en el Esquema 1.14.

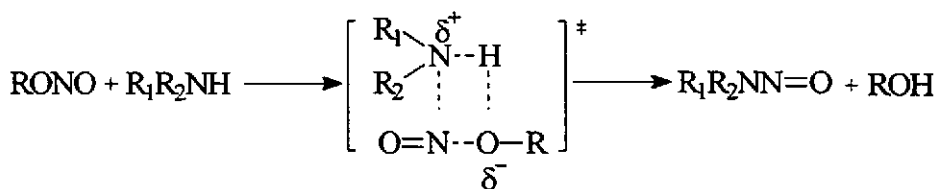


Sin embargo, Oae y colaboradores [192][193] no observan ese intercambio de oxígeno predicho para el mecanismo anterior, sino que proponen un mecanismo de hidrólisis concertado, donde no se forme el intermedio de reacción de la etapa de adición, el cual no estaría favorecido debido a la repulsión entre el O^- y el par electrónico solitario sobre el átomo de nitrógeno.

1.6.3.4. Aminólisis de nitritos de alquilo en agua

Los primeros estudios sobre nitrosación de aminas por nitritos de alquilo en medio

básico fueron realizados por Oae y colaboradores [193][194], utilizando como agente nitrosante el nitrito de 2-feniletilo, como sustratos nitrosables, aminas primarias, secundarias y terciarias, y como medio de reacción una mezcla al 61% de dioxano-agua. Estos autores no encuentran una correlación entre la reactividad de las diferentes aminas y su carácter básico, como sí se encontró para el caso de la aminólisis de aminas primarias y secundarias con acetato de fenilo [195]-[196]. Sin embargo, estudiando parámetros que dependen más directamente de la nucleofilia, como el potencial de ionización vertical, comprobaron que la reacción estaba controlada por el carácter nucleófilo de la amina y electrófilo del nitrito de alquilo. Así, propusieron para la nitrosación de aminas por feniletil nitrito un mecanismo concertado a través de un estado de transición tetracéntrico altamente ordenado (Esquema 1.15), lo cual es compatible con los valores altamente negativos que se habían observado para la entropía de activación de esta reacción y con la magnitud calculada para el efecto isotópico.



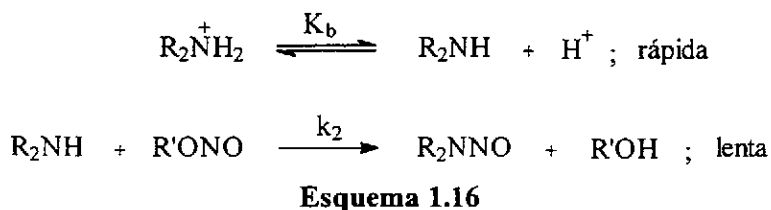
Esquema 1.15

Para obtener más información sobre el mecanismo de nitrosación de aminas por nitritos de alquilo en medio básico y sobre la relación entre la estructura y la reactividad de las aminas, Casado y colaboradores llevaron a cabo estudios cinéticos de nitrosación de dimetilamina con nitrito de propilo y otros nitritos de diferente estructura [197] generados *in situ*, así como la nitrosación de ocho aminas secundarias [198], y, más recientemente, estudian, también, la nitrosación de dieciseis aminas secundarias (seis alquilaminas y diez cíclicas) con nitrito de propilo y de butilo previamente sintetizados [199].

Los resultados de estos autores confirman que la reacción de nitrosación de aminas por nitritos de alquilo en medio básico es un proceso mucho más rápido que la correspondiente hidrólisis de nitritos de alquilo en el mismo medio.

También llegaron a la conclusión tras realizar influencias de la acidez, que la forma reactiva de la amina es la no protonada, por tanto, el medio alcalino que existe en numerosos órganos (intestinos, pancreas, etc.) y fluidos humanos (saliva, orina, etc.) es un medio particularmente favorable para el desarrollo de reacciones de nitrosación.

La reacción transcurre por el ataque nucleófilo de la amina no protonada al nitrito de alquilo a través de un mecanismo concertado, según indica el Esquema 1.16.



Los valores obtenidos cinéticamente para la constante de ionización ácida de la amina, K_a , coinciden con los obtenidos por otros autores utilizando métodos no cinéticos. En la Tabla 1.22 se recogen estos valores junto con los de k_2 .

Tabla 1.22. Valores de la constante de velocidad k_2 y de pK_a para diferentes aminas

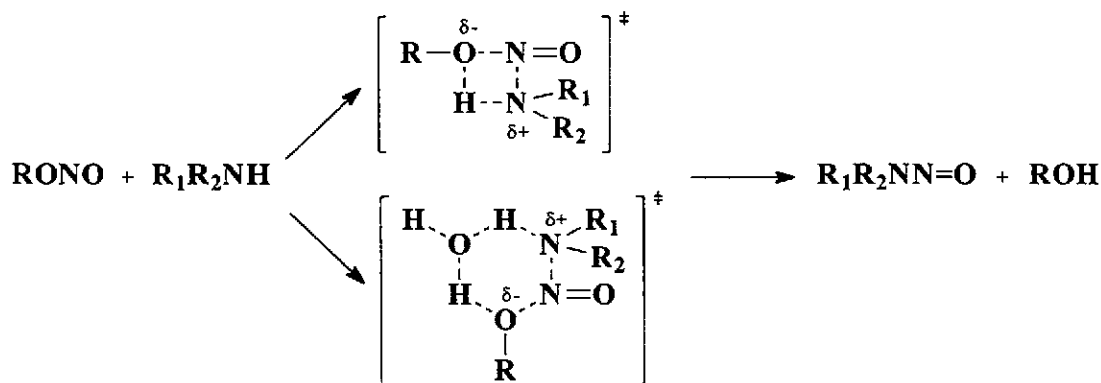
Sustrato	$k_2/M^{-1}s^{-1}$	$k_2/M^{-1}s^{-1}$	pK_a^a	pK_a^b
	PrONO	2-HEtONO		
DMA	0.066	0.50	10.93	10.799
DEA	0.0152	0.125	—	11.018
DPA	0.0134	0.0873	—	11.00
PYRR	0.18	0.49	11.49	11.305
PIPER	0.0298	0.28	11.30	11.123
PIP	0.00332	0.03	9.84	9.73
MPIP	—	0.0068	9.16	9.08
MOR	—	0.00303	8.70	8.492

^a Valores obtenidos por Casado y col., Ref. [198], ^b Valores obtenidos por otros métodos.

El estudio de la variación de la fuerza iónica del medio de reacción permitió comprobar que no se observaban cambios en la velocidad de reacción, lo que concuerda con la hipótesis de que el paso determinante en el mecanismo de reacción implica una reacción de compuestos sin carga. El análisis de la influencia del medio indicaba que la velocidad de reacción disminuye con la polaridad del medio, lo cual es indicativo de que la reacción transcurre a través de un intermedio con un cierto grado de separación de cargas.

Todo ello, junto a los valores negativos encontrados para la entropía y la magnitud

calculada del efecto isotópico, llevó a Casado y col., a proponer un mecanismo de reacción a través de un estado de transición formado por un anillo de seis miembros donde una molécula de agua asiste a la salida del grupo alcóxido o un estado de transición tetracentrico, de estructura más rígida que el anterior, cuando se trabaja en mezclas de agua y otro disolvente o en ausencia de agua (Esquema 1.17).



Esquema 1.17

La Tabla 1.23 recoge los valores de las constantes cinéticas para la reacción entre dimetilamina y diferentes nitritos de alquilo [197]. De la observación de estos resultados se deduce que los nitritos de alquilo se hacen más reactivos al presentar sustituyentes electronegativos en posición β al grupo -N=O.

Tabla 1.23. Valores de la constante de velocidad de segundo orden, k_2 , en la reacción de nitrosación de dimetilamina por diferentes nitritos de alquilo (RONO).

R-	$k_2/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	R-	$k_2/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Me-	0.094	tert-Bu-	0.0087
Et-	0.064	HOCH ₂ CH ₂ -	0.503
Pr-	0.0659	EtOCH ₂ CH ₂ -	0.66
iso-Pr-	0.022	ClCH ₂ CH ₂ -	3.42
iso-Bu-	0.054	CF ₃ CH ₂ -	718
2-Bu-	0.017		

En un estudio más reciente, Peña y col. [173] estudian la reactividad de 43 nucleófilos

de nitrógeno (aminas primarias, secundarias, terciarias y otros compuestos) con la N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida (MNTS) y con nitritos de alquilo, confirmando el mecanismo concertado a través de un anillo de cuatro o seis miembros para la nitrosación de las aminas. Algunos de los valores obtenidos para la constante de velocidad de segundo orden, k_2 , en la nitrosación de aminas por MNTS se encuentran en la Tabla 1.24.

Tabla 1.24. Valores de k_2 obtenidos en la nitrosación de aminas por MNTS.

Nucleófilo	$k_2/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Nucleófilo	$k_2/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Etilamina	0.00678	Pirrolidina	0.83
Metilamina	0.018	Piperazina	0.0298
Dimetilamina	0.384	Morfolina	0.00496
Dietilamina	0.0581	Trimetilamina	0.24
Piperidina	0.160	Trietilamina	0.0184

1.6.3.5. Aminólisis de nitritos de alquilo en medio micelar

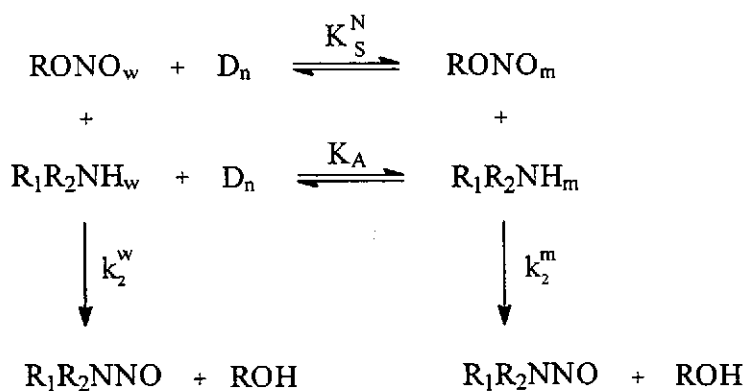
La nitrosación de aminas por nitritos de alquilo en presencia de surfactantes aniónicos y catiónicos, y en medio básico, ha sido estudiada por Iglesias y col. [54][59]. Estos autores estudiaron cinéticamente el efecto que produce la presencia de surfactantes aniónicos (SDS) y catiónicos (TTABr) sobre una reacción bimolecular entre nitritos de alquilo, concretamente nitrito de 2-bromoetilo (BEN) y nitrito de 1-feniletilo (FEN), que se asocian a las micelas por efecto hidrofóbico, y aminas secundarias, las cuales presentan un equilibrio de ionización que puede ser alterado por la presencia de dichos surfactantes. El trabajo se llevó a cabo en ausencia de disoluciones reguladoras para evitar problemas sobre su distribución entre las fases acuosa y micelar, así como con la medida del pH en la superficie micelar.

Micelas catiónicas

En presencia de micelas de TTABr se observa que la adición de surfactante a concentraciones mayores que la cmc generalmente produce una inhibición en la reacción de nitrosación. En un estudio previo [16] se demostró que tanto el BEN como el FEN se asocian a las micelas de TTABr, aunque las constantes de asociación son muy distintas: $K_S(\text{BEN}) = 15 \text{ M}^{-1}$ y $K_S(\text{FEN}) = 300 \text{ M}^{-1}$. Por tanto la inhibición observada en todos los casos se explica según: i) con las aminas poco hidrofóbicas o muy hidrofílicas (como morfolina, piperazina,

etc) se produce una separación de los reactivos, mientras que ii) con las aminas muy hidrófobas la inhibición observada se debe a un efecto del medio, ya que la polaridad de la interfase micelar es menor que la de la fase acuosa y, por tanto, el hecho de que la reacción transcurra en su mayor parte en la pseudofase micelar conduce a una disminución de la constante de velocidad observada.

Los resultados cinéticos obtenidos, trabajando con exceso de NaOH con respecto a la concentración de amina con el fin de tener toda la amina en su forma no protonada, se ajustan al modelo simple de pseudofase [66][185], asumiendo que las micelas catiónicas no modifican el equilibrio de ionización básico de la amina en agua. El mecanismo propuesto se recoge en el Esquema 1.18, donde K_S^N representa la constante de asociación del nitrito de alquilo a la micela, K_A la constante de asociación de la amina neutra a las micelas de TTABr, y k_2^w y k_2^m las constantes de reacción en agua y micela, respectivamente.



Esquema 1.18

Los resultados obtenidos para la constante de asociación de algunas aminas a las micelas de TTABr y las constantes de velocidad de segundo orden en medio acuoso y micelar de TTABr se recogen en la Tabla 1.25. Estas aminas son la metiletilamina (MEA), dietilamina (DEA), metilbutilamina (MBA), dibutilamina (DBA) y diisobutilamina (DISO).

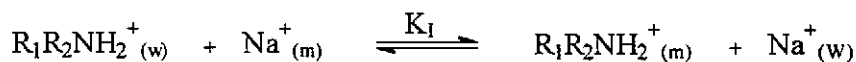
Micelas aniónicas

En la nitrosación de aminas secundarias por nitritos de alquilo en medio básico y en presencia de micelas de SDS, hay que tener en cuenta además el equilibrio de intercambio entre los contraiones de la micela, Na^+ , y la forma protonada de la amina, tal como se muestra en el Esquema 1.19.

Tabla 1.25. Valores de las constantes de asociación del nitrito y de la amina a las micelas de TTABr y de las constante de velocidad de segundo orden en agua y en TTABr.

Amina	pK _a	K _S ^N /M ⁻¹	K _A /M ⁻¹	k ₂ ^m /M ⁻¹ s ⁻¹	k ₂ ^w /M ⁻¹ s ⁻¹
BEN					
MEA	10.92	15.0	2.5	0.030	2.40
DEA	10.93	15.0	4.1	0.011	1.01
MBA	10.90	15.0	10	0.032	2.90
DBA	11.25	15.5	86	0.0082	1.20
DISO	10.82	15.0	50	0.0041	0.68
FEN					
MEA	10.92	300	2.5	8.2·10 ⁻⁴	0.217
DEA	10.93	310	4.2	2.7·10 ⁻⁴	0.074
MBA	10.90	300	10	10.5·10 ⁻⁴	0.302
DBA	11.25	300	79	2.3·10 ⁻⁴	0.108
DISO	10.82	300	50	0.76·10 ⁻⁴	0.022

Es decir, la presencia de micelas aniónicas aumenta el carácter básico de la correspondiente amina. En este esquema K₁ es la contante de equilibrio y los subíndices, *w* y *m*, se refieren a agua y micela, respectivamente.



Esquema 1.19

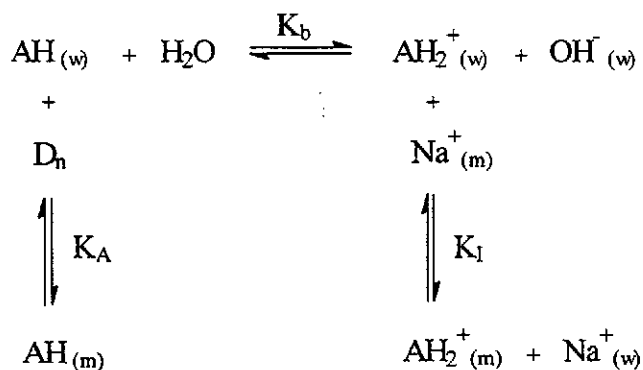
El aumento de la basicidad de las aminas, por ejemplo piperidina o sus 4-metil y 2-metil derivados, era experimentalmente cuantificado a partir de medidas de absorbancia ($\lambda \approx 220$ nm) de disoluciones de amina en presencia de distintas cantidades de SDS y manteniendo constante el pH del medio. Generalmente y para el caso de aquéllas aminas que presentan interacción electrostática con la superficie de las micelas de SDS se observa una

disminución en el valor del pK_b en torno a una unidad, alcanzándose el valor máximo de variación a concentraciones de SDS superiores a 0.1 M, es decir, que la presencia de SDS en concentraciones superiores o iguales a 0.1 M aumentaría en un factor de diez la constante de basicidad de la correspondiente amina.

El análisis cuantitativo de los datos, requiere, para una mayor simplicidad, definir la constante de basicidad aparente como se indica en la ecuación (1.44), donde AH_2^+ representa la forma protonada de la amina y AH la forma neutra.

$$K_b(ap) = [OH^-]_w \frac{[AH_2^+]_w + [AH_2^+]_m}{[AH]_w + [AH]_m} = [OH^-]_w \frac{[AH_2^+]_t}{[AH]_t} \quad (1.44)$$

Es decir, en presencia de micelas de SDS tienen lugar los procesos de equilibrio que se recogen en el Esquema 1.20.



Esquema 1.20

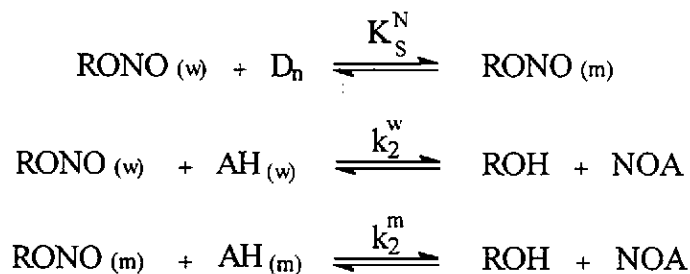
La medida de absorbancias permite la determinación directa de K_I y K_A . En la Tabla 1.26 se recogen los valores que estos autores calculan para algunas aminas, piperidina (P), 2-metilpiperidina (2MP), 4-metilpiperidina (4MP), dietilamina (DEA), metilpropilamina (MIP) y metilbutilamina (MBA).

En el análisis de los datos cinéticos que se obtienen del estudio de la reacción de nitrosación de aminas por los nitritos de 2-bromoetilo y 1-feniletilo, además de los procesos indicados en el Esquema 1.20, es necesario considerar el proceso de distribución del nitrito de alquilo entre las pseudofases acuosa y micelar, y que la reacción transcurre en ambos medios con constantes de reacción diferentes, tal como se recoge en el Esquema 1.21. En la Tabla

Tabla 1.26. Valores de K_A y K_I obtenidos por medidas de absorbancia

Amina	pK_b	K_A/M^{-1}	K_I
P	11.30	3.5	13.7
4MP	11.06	6.7	62
2MP	11.00	5.0	33
DEA	10.93	3.4	4.5
MIP	10.90	1.5	7.4
MBA	10.90	22	9

1.27 se recogen los resultados obtenidos para K_S^N , K_A , K_I y k_2^m en la nitrosación de algunas aminas (las mismas que se han estudiado en TTABr) por BEN y FEN en medio micelar de SDS.



Esquema 1.21

Los datos reflejados en las Tablas 1.26 y 1.27 ponen de manifiesto una mayor reactividad del BEN en agua que el FEN, ya que $k_2^w(\text{BEN}) \approx 8 \cdot k_2^m(\text{FEN})$. Este hecho se comprende perfectamente con el mecanismo ya postulado, según el cual los nitritos de alquilo transfieren su grupo nitroso a las aminas a través de un mecanismo concertado con un estado de transición altamente ordenado y con una carga negativa sobre el átomo de oxígeno del grupo saliente. Por tanto, los sustituyentes que retiran carga favorecen este último efecto, como en el caso del BEN.

Los resultados también muestran que las constantes de velocidad en TTABr o SDS son menores que en agua. Para el caso de la reacción en micelas de SDS, por un factor que varía entre 30 y 150, dependiendo de la amina y que es prácticamente independiente del nitrito

Tabla 1.27. Valores de las constantes de asociación del nitrito y de la amina a las micelas de SDS, de intercambio y de velocidad de segundo orden en micelas de SDS.

Amina	K_S^N/M^{-1}	K_A/M^{-1}	K_I	$k_2^m/M^{-1}s^{-1}$
BEN				
MEA	6.0	0.6	—	0.17
DEA	6.0	3.4	4.5	0.027
MBA	6.0	22	9	0.032
DBA	8.0	138	—	0.015
DISO	8.0	150	—	0.0072
FEN				
MEA	79	0.6	—	0.0098
DEA	79	3.4	4.5	0.0012
MBA	79	22	9	0.0045
DBA	82	152	—	0.00062
DISO	80	150	—	0.00013

de alquilo utilizado (BEN o FEN). Para la reacción en micelas de TTABr, la reactividad en la pseudofase micelar es unas 100 veces menor en el caso del BEN y variable con la estructura de la amina, y alrededor de unas 300 veces menor cuando la nitrosación es promovida por el FEN y también depende de la naturaleza de la amina. Estas diferencias se explican teniendo en cuenta la mayor hidrofobicidad del PEN que el BEN, lo que obligaría a aquél a residir en una zona más próxima al *core* micelar dentro de la micela y, por tanto, menos polar.

Al igual que ocurría con los nitritos de alquilo, se observa una buena correlación lineal entre la energía libre de transferencia ΔG_r^{w-m} , entre la interfase agua-micela de la amina neutra y el número total de átomos de carbono en las cadenas hidrocarbonadas. Sin embargo, la energía libre de transferencia por metileno ($-\text{CH}_2-$), ΔG_C , en el caso de micelas de SDS presenta un valor casi doble al determinado en presencia de micelas de TTABr, lo que se ha atribuido a la posible formación de enlaces puente hidrógeno entre el grupo N-H de las aminas neutras y el grupo $-\text{OSO}_3^-$ de las cabezas del surfactante SDS.

Todo ello corrobora que los sistemas micelares pueden afectar tanto a procesos

reactivos como a de equilibrio. Ambos efectos están cuantizados para la nitrosación de aminas secundarias por nitritos de alquilo en medio básico, considerando la distribución de todas las especies en las fases acuosa y micelar, así como el cambio en las constantes de equilibrio de ionización básica para las aminas en presencia de SDS.

2.-Método Experimental

2.1. Reactivos y preparación de disoluciones

Este apartado trata sobre los reactivos utilizados en esta investigación, su procedencia y método de purificación si procede, y sobre la preparación de las disoluciones *stock* de dichos reactivos.

2.1.1. Reactivos

El nitrito de 1-feniletilo (FEN) se preparó según describe Noyes [200]. Una mezcla de 1.5 moles de H_2SO_4 concentrado, 60 mL de agua y 3 moles de 1-feniletanol, previamente enfriado a 0°C , se añadía a una disolución de 3.3 moles de NaNO_2 en un litro de agua, enfriando a unos -5°C . La adición se hacía lentamente, agitando durante dos horas, y manteniendo la temperatura de reacción entre -2°C y 0°C . Posteriormente se añadían 10-20 gramos de Na_2SO_4 anhidro, se separaba el nitrito por decantación y se destilaba.

Una vez sintetizado el nitrito de alquilo se le adicionaban agentes desecantes (tamices moleculares de 3\AA suministrados por la casa Aldrich) y se guardaba en el frigorífico con el fin de evitar su descomposición por hidrólisis.

El agua deuterada era suministrada por la Junta de Energía Nuclear de España y contenía un 99.77% de deuterio.

La urea (U), metilurea (MEU), etilurea (ETU), N,N-dimetilurea (DMU) y tetrametilurea (TMU) fueron suministradas por la casa Aldrich, siendo de la máxima calidad disponible. Salvo la tetrametilurea todas se purificaban por recristalización con etanol y se guardaban en un desecador.

La formamida (FMD), metilformamida (MFD), dimetilformamida (DMF), N-metilacetamida (MAC) y N,N-dimetilacetamida (DMA) eran suministradas por las casas Aldrich o Merck, y eran de la máxima calidad disponible. Todas las amidas se purificaban por destilación fraccionada.

Los surfactantes utilizados, polioxietileno 10-cetil éter ($\text{C}_{16}\text{E}_{10}$), polioxietileno 9-dodecil éter (C_{12}E_9), polioxietileno 4-dodecil éter (C_{12}E_4), polietilenglicol metil éter de peso molecular 5000 g/mol (POE), dodecilsulfato sódico (SDS) y cloruro de N-cetilpiridinio (CPyC) fueron suministrados por las casas Sigma o Aldrich, siendo de la mayor pureza disponible comercialmente.

El pireno utilizado en las medidas de fluorescencia se purificaba por cromatografía en columna usando sílica gel (70-270 mesh, 60\AA) como fase estacionaria y ciclohexano como eluyente, todo ello suministrado por la casa Aldrich.

El resto de reactivos utilizados tales como ácido clorhídrico, cloruro sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, dioxano, metanol, etanol, nitrito sódico, 1-feniletanol, ácido

sulfúrico, etc, se utilizaban sin purificación previa. Todos eran de la máxima pureza disponible comercialmente y fueron suministrados por las casas Merck, Sigma, Aldrich, Carlo Erba, etc.

2.1.2. Preparación de disoluciones

El agua utilizada en la preparación de las disoluciones era agua bidestilada obtenida a partir de una disolución de KMnO_4 .

Las disoluciones *stock* del nitrito de 1-feniletilo se preparaban a partir del producto puro sintetizado, añadiendo 50 μL en 5 ml (volumen final) de dioxano. También se le añadían agentes desecantes (tamices moleculares de 3Å) con el fin de evitar su descomposición por hidrólisis. Las disoluciones se renovaban cada 2 o 3 días.

Las disoluciones de urea, metilurea, etilurea, N,N-dimetilurea y tetrametilurea se preparaban a partir del producto purificado, en unos casos, y en otros se añadía directamente el producto puro en la mezcla de reacción o muestra de trabajo. Las disoluciones de urea se preparaban diariamente antes de comenzar la toma de datos.

Las disoluciones de formamida, metilformamida, dimetilformamida, N-metilacetamida y N,N-dimetilacetamida se preparaban a partir del producto purificado. En los casos en que era posible se trabajaba con el producto purificado directamente.

El pH medido a una disolución acuosa 0.50 M de DMF fue 6.85, el cual coincide con el valor que recoge el Merck Index y el pH de una disolución acuosa 2.0 M de MFD fue 6.40. Estos valores de pH nos verificaban la no existencia de impurezas, principalmente aminas, en las amidas una vez purificadas.

Las disoluciones de los surfactantes se preparaban por pesada directa del producto comercial sin purificación previa. En el caso de mezclas de surfactantes, estos se preparaban juntos por pesada directa en un mismo matraz aforado.

Las disoluciones de pireno se preparaban a partir del producto purificado en dioxano (a una concentración de aproximadamente $3 \cdot 10^{-6}$ M), cuando se trabajaba con el monómero del pireno, y en metanol (a una concentración aproximada de $4 \cdot 10^{-4}$ M), cuando se trabajaba con el excímero del pireno.

2.2. Equipo instrumental utilizado y modo de trabajo

El método experimental de seguimiento de las reacciones fue el espectrofotométrico. Como la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo, tanto en agua como en medio micelar, es un proceso rápido (la reacción transcurre totalmente en unos segundos) fue necesario utilizar

la técnica de flujo detenido (*stopped-flow*). Se utilizaron espectrofotómetros Hi-Tech Scientific modelos SF-61 y SF-61MX, que permitían la termostatación de las muestras. La temperatura de trabajo, a no ser que se indique lo contrario, fue siempre de 25° C.

Las disoluciones de ambos reactivos, nitrito de 1-feniletilo y ácido clorhídrico, se preparaban en sendos matraces aforados de 5 ml. Volumen suficiente para el "lavado" del sistema y la realización de los experimentos. La disolución del nitrito de 1-feniletilo se preparaba en medio básico, donde su descomposición es lenta. Así una pequeña cantidad de la disolución *stock* del nitrito (entre 50-80 μL) era disuelta en un tampón de carbonato/bicarbonato $1.5 \cdot 10^{-3}$ M, en el cual es estable, y se cargaba en una de las jeringas, mientras que en la otra se colocaba la disolución que contenía el medio ácido.

Los aditivos, ureas y amidas, y los surfactantes o mezclas de surfactantes se adicionaban en ambas jeringas para evitar la existencia de cambios bruscos de viscosidad cuando se mezclaban las dos disoluciones de trabajo.

En el caso de la MEU y ETU estas se colocaban sólo en la jeringa que contenía el ácido clorhídrico para evitar una reacción secundaria de nitrosación entre el ácido nitroso que se libera en la descomposición ácida del nitrito de 1-feniletilo y el grupo amino secundario de dichas ureas. No obstante este proceso es mucho más lento que la hidrólisis ácida del nitrito, siendo, por tanto un proceso secundario no competitivo.

Cada valor obtenido cinéticamente de la constante observada es la media de al menos cuatro valores con una variación entre ellas de un 1%.

Para el estudio espectrofotométrico de reactivos y productos se utilizaron los espectrofotómetros UV-visible, DU-70 de Beckman y Uvikon 941 de Kontron. El primero de óptica monohaz y el último de doble haz. Todos estos aparatos disponían de portacubetas termostatazadas.

Las cubetas utilizadas eran de cuarzo, prismáticas, de 1cm de paso de luz y 3.5 ml de capacidad.

Los reactivos se mezclaban en las propias cubetas en cantidades adecuadas para alcanzar la concentración deseada para cada especie.

Tanto los espectrofotómetros de flujo detenido como los de UV-visible disponían de un sistema de recogida y almacenamiento de datos. Estos datos se transformaban a formato ASCII (American Standard Code II), lo cual permitía el uso de otros programas informáticos para su ajuste a diferentes ecuaciones así como su representación gráfica.

Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron por medio de conductivímetros Radiometer o Knick provistos de células de conductividad de tres y cuatro polos, respectivamente. Las constantes de célula se determinaron en ambos casos con disoluciones diluidas de cloruro potásico de concentración conocida, obteniéndose en las condiciones de trabajo valores de 1.024 cm^{-1} y 1.10 cm^{-1} , respectivamente.

Las disoluciones a medir se introducían en un vaso encamisado que mantenía

constante la temperatura de trabajo a 25° C. El vaso encamisado se colocaba sobre un agitador magnético para homogeneizar las disoluciones.

Para la obtención de las medidas de conductividad en función de la diferente concentración de surfactante, se utilizó el método de dilución. Así se comenzaba con la disolución de la mayor concentración requerida y se iba diluyendo progresivamente hasta alcanzar el intervalo de variación requerido.

Las medidas de fluorescencia se realizaron en un espectrofluorímetro Aminco-Bowman equipado con portacubetas termostatzado. La temperatura de trabajo fue siempre de 25° C.

En condiciones de no formación de excímero, el pireno se excitaba a una longitud de onda de 336 nm y la emisión de fluorescencia se registraba a 373 y 384 nm que se corresponden, respectivamente, con las longitudes de onda del máximo de intensidad de las bandas del primer y tercer pico de la estructura vibracional del monómero del pireno. En condiciones que permitían la formación de excímero, la emisión de fluorescencia era además registrada a 470 nm correspondiente al máximo de emisión del excímero del pireno. En ambos casos se utilizaron rendijas de excitación de 8 nm y de 1-2 nm para la emisión.

Para las medidas de fluorescencia se utilizaron cubetas de cuarzo con las cuatro caras pulidas.

El método de trabajo en el caso del excímero consistía en tomar la cantidad necesaria de la disolución *stock* de pireno en metanol que se pasaba a un vial. A continuación se evaporaba el metanol con corriente de Argon. Después se adicionaba el surfactante o mezcla de surfactantes y el agua. La mezcla se mantenía en agitación durante más de 24 horas.

Para la medida del pH se utilizó un pH-metro Hanna, modelo HI9318, con electrodo combinado de vidrio. La exactitud de las medidas era de ± 0.02 unidades de pH. El calibrado del pH-metro se realizó con disoluciones reguladoras comerciales Crison de ftalato ácido de potasio ($\text{pH} = 4.00 \pm 0.01$ a 25° C) y de dihidrógenofosfato potásico/hidrógenofosfato potásico ($\text{pH} = 7.02 \pm 0.01$ a 25° C).

El sistema de termostatzación utilizado en todos lo aparatos era por flujo de agua proveniente de un termofrigostato, obteniéndose una precisión en la medida de la temperatura de $\pm 0.1^\circ \text{C}$.

2.3. Estudio espectrofotométrico de reactivos y productos

Los motivos por los que el método utilizado para el seguimiento cinético de las reacciones fuese el espectrofotométrico fueron, en primer lugar, por disponer en nuestro laboratorio del equipo instrumental adecuado y en segundo término, porque se puede aplicar a nuestro sistema reactivo debido a la diferencia que presentan los espectros de absorción de

reactivos y productos.

Por tanto fue necesario realizar un estudio espectrofotométrico previo de reactivos y productos para determinar la longitud de onda de trabajo, así como las condiciones experimentales óptimas para llevar a cabo nuestra investigación.

De este modo, una vez conocidos los espectros de absorción de las distintas especies presentes en la mezcla de reacción, se determinaban aquellas zonas donde la variación de absorbancia durante la reacción fuese máxima, teniendo en cuenta que dicha variación entre reactivos y productos no fuera superior a dos unidades de absorbancia. También se tomó en cuenta que esas variaciones de absorbancia no se viesen afectadas por la presencia de micelas, ya que las micelas pueden llegar a producir cambios en los espectros de los sustratos por encontrarse en un entorno diferente, especialmente en el caso de sustratos muy hidrofóbicos.

En la Figura 2.1 se muestra el espectro de la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en agua. Como la reacción es muy rápida no es posible la obtención de espectros a tiempos diferentes sino que se realizó un espectro antes de que comenzara la reacción y otro una vez que ya ha finalizado. De este modo se observa una variación en torno a 0.5 unidades de absorbancia entre 220 y 250 nm. En la Figura 2.2 se muestran los espectros realizados de manera similar para esta misma reacción en medio micelar de SDS. También aparece el espectro del SDS, que como se puede ver no absorbe por encima de 200 nm. La forma del espectro es similar al que se obtiene en agua, observándose una variación de 0.5 unidades de absorbancia entre 220 y 250 nm. Esta variación de absorbancia es suficiente para el estudio cinético de esta reacción en SDS.

Las Figuras 2.3 y 2.4 recogen los resultados del estudio espectral de la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en medio micelar de SDS en presencia de urea 1.0 M y DMF 1.0 M, respectivamente. En ambas figuras aparece también un espectro de la urea y de la DMF, observándose que la urea no absorbe a longitudes de onda mayores de 225 nm, mientras que con la DMF esto ocurre por encima de 250 nm. En el caso de la reacción en presencia de urea se eligió como longitud de onda de trabajo 250 nm, ya que existe una variación de absorbancia suficiente para realizar el estudio cinético. Los espectros que se obtuvieron para las demás ureas son similares, por lo que también se tomó una longitud de onda de 250 nm salvo con la TMU en que el estudio cinético se realizó a 260 nm. En presencia de DMF se trabajó también a 260 nm. Los espectros realizados con el resto de las amidas son similares al de la Figura 2.4, por lo que también se trabajó a 260 nm.

En la Figura 2.5 se muestra un espectro del $C_{12}E_4$ y otro del POE observándose que prácticamente no absorben por encima de 225 nm. Por tanto, el estudio cinético en medio micelar de SDS y C_nE_m , y de SDS y POE se realizó a 250 nm.

La Figura 2.6 muestra dos espectros de emisión de fluorescencia de la MAC en presencia de SDS, uno por debajo del valor de la *cmc* y otro por encima. En estos espectros aparecen los cinco picos correspondientes a la estructura vibracional del monómero de pireno.

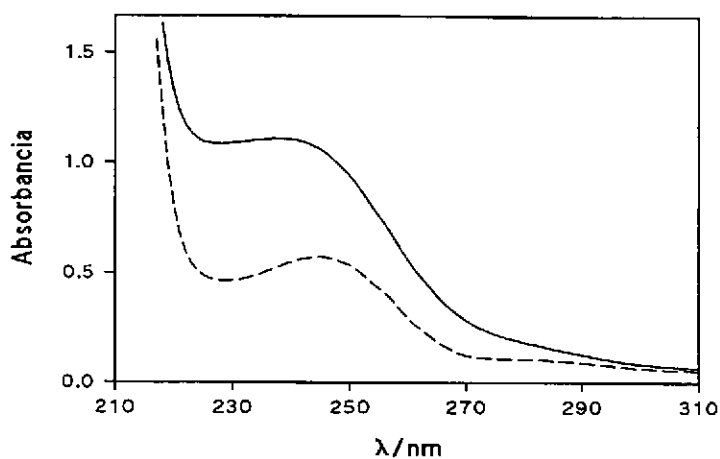


Figura 2.1. Espectro de reacción de la hidrólisis ácida del FEN en agua. (-) $[FEN] = 5.0 \cdot 10^{-4}$ M y (--) $[FEN] = 5.0 \cdot 10^{-4}$ M, $[HCl] = 0.015$ M.

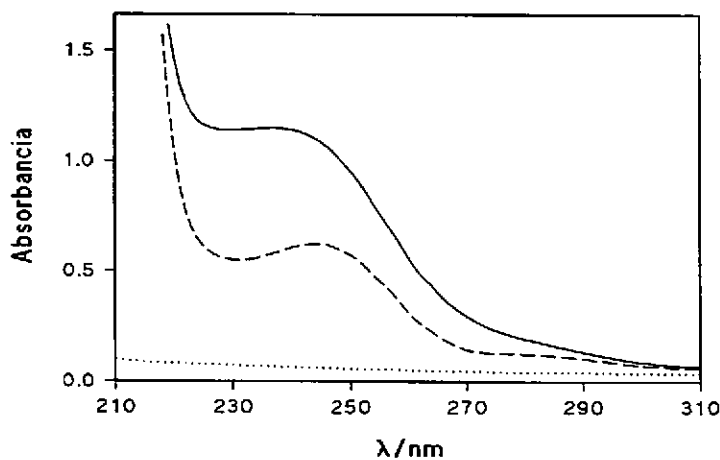


Figura 2.2. Espectro de reacción de la hidrólisis ácida del FEN en SDS. (-) $[FEN] = 5.0 \cdot 10^{-4}$ M, $[SDS] = 0.05$ M, (--) $[FEN] = 5.0 \cdot 10^{-4}$ M, $[SDS] = 0.05$ M, $[HCl] = 0.015$ M y (..) $[SDS] = 0.05$ M.

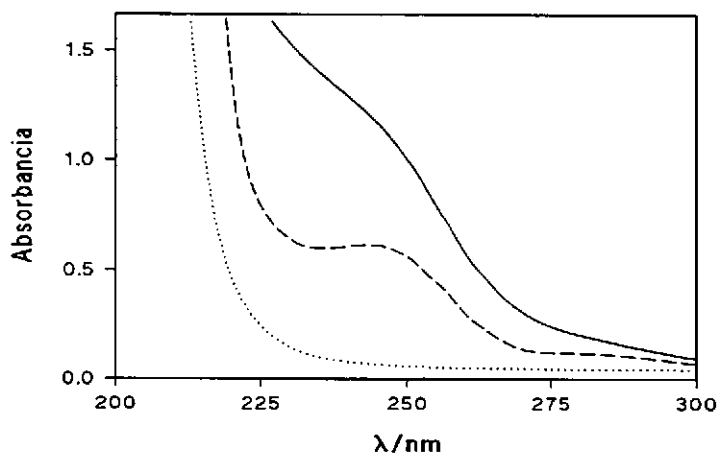


Figura 2.3. Espectro de reacción de la hidrólisis ácida del FEN en SDS y en presencia de Urea. (-) [FEN] = $5.0 \cdot 10^{-4}$ M, [SDS] = 0.05 M, [Urea] = 1.0 M, (--) [FEN] = $5.0 \cdot 10^{-4}$ M, [SDS] = 0.05 M, [Urea] = 1.0 M, [HCl] = 0.015 M y (..) [Urea] = 1.0 M.

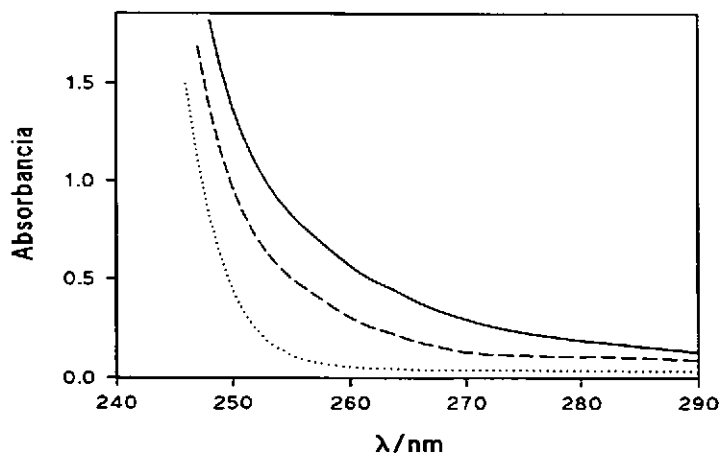


Figura 2.4. Espectro de reacción de la hidrólisis ácida del FEN en SDS y en presencia de DMF. (-) [FEN] = $5.0 \cdot 10^{-4}$ M, [SDS] = 0.05 M, [DMF] = 1.0 M, (--) [FEN] = $5.0 \cdot 10^{-4}$ M, [SDS] = 0.05 M, [DMF] = 1.0 M, [HCl] = 0.015 M y (..) [DMF] = 1.0 M.

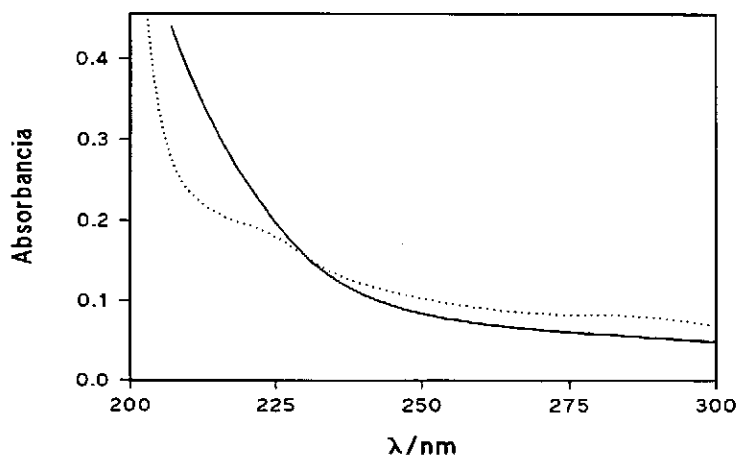


Figura 2.5. Espectro de absorción de (-) [C₁₂E₉] = 0.01 M y (..) [POE] = 0.005 M.

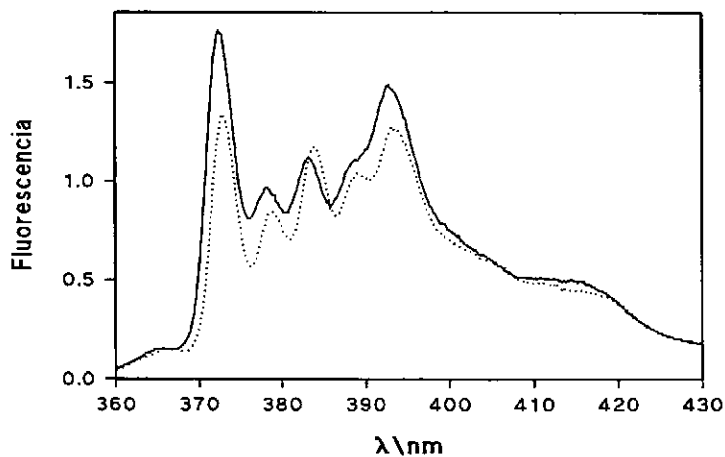


Figura 2.6. Espectro de emisión de fluorescencia del monómero de pireno. (-) [Pireno] = 2.0 · 10⁻⁶ M, [MAC] = 1.0 M, [HCl] = 0.013 M, [SDS] = 0.001 M y (..) [Pireno] = 2.0 · 10⁻⁶ M, [MAC] = 1.0 M, [HCl] = 0.013 M, [SDS] = 0.009 M.

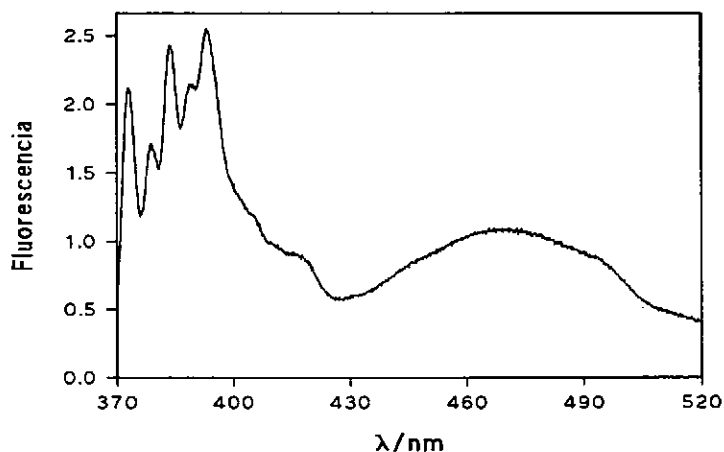


Figura 2.7. Espectro de emisión de fluorescencia del excímero de pireno.
 [Pireno] = $8.3 \cdot 10^{-4}$ M, [SDS] = 0.017 M, [C₁₂E₉] = 0.0017 M.

Se observa como se produce una disminución en el valor de la intensidad de fluorescencia del primer pico, lo que afectará a la relación de intensidades I_V/I_{III} . La Figura 2.7 muestra un espectro de emisión de fluorescencia del excímero de pireno. Se observan los cinco picos correspondientes al monómero y el pico del excímero, en torno a 470 nm.

2.4. Método de análisis cinético

El método de análisis utilizado para el estudio cinético de las reacciones de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo fue el método de integración, trabajando siempre en condiciones en las que el nitrito era el reactivo en defecto. De este modo aplicando el método de aislamiento se obtiene el orden de reacción con respecto a dicho reactivo.

Una vez integrada la ecuación y sobre la base del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, se obtiene la ecuación integrada de orden uno (2.1):

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_0 \cdot t \quad (2.1)$$

que corresponde a la ecuación de una recta de ordenada en el origen $\ln(A_0 - A_\infty)$ y de

pendiente k_0 , donde A_∞ , A_t y A_0 son los valores de la absorbancia a tiempo infinito, t y cero, respectivamente. Los pares de datos absorbancia-tiempo se ajustaban a esta ecuación y el valor de A_∞ se estimaba utilizando un método matemático de estimación.

Para su ajuste se utilizaba el método de optimización de Davies, Swann y Campey (DSC) [201], que se describirá en el apartado siguiente, comprobándose siempre la identidad entre el valor de A_∞ optimizado y el encontrado experimentalmente, o bien se ajustaba directamente en la sección de análisis de datos del *software* del espectrofotómetro de flujo detenido, que permitía la edición de ecuaciones de diferente orden de reacción.

En todos los casos se encontró un buen ajuste de los datos absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de pseudo-primer orden, obteniéndose el valor de la constante de velocidad observada o constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_0 .

2.5. Métodos numéricos

2.5.1. Optimización lineal

Cuando las variables objeto de estudio se relacionaban linealmente, el ajuste de los datos a la función lineal se realizaba mediante el método de los mínimos cuadrados. Si denominamos como x e y a esas variables, su relación se puede escribir mediante la ecuación (2.2).

$$f(x, y) = \alpha + \beta \cdot g(x, y) \quad (2.2)$$

El método de los mínimos cuadrados permite encontrar los valores de α y β que mejor ajustan esta función. Para ello se toma como criterio el de minimizar la suma de los cuadrados de los errores Q . Así, los mejores valores de α y β serán aquellos que hagan mínimo el valor de Q en la ecuación (2.3):

$$Q = \sum_{i=1}^n w_i \cdot [f(x_i, y_i) - \alpha - \beta \cdot g(x_i, y_i)]^2 \quad (2.3)$$

donde w_i representa un factor de ponderación introducido en aquellos casos en que la varianza de los datos muestra una tendencia significativa al crecimiento o decrecimiento, lo que se conoce como datos heterocedásticos. Cuando se observaba una constancia en la varianza de los datos, esto es, datos homocedásticos, el factor de ponderación w_i valdrá la unidad y se aplicaba el método de los mínimos cuadrados ordinarios [202].

A partir de la ecuación anterior es posible obtener las expresiones analíticas para α y β , y sus errores. Los ajustes de los pares de datos experimentales (x, y) se realizaron mediante aplicación de los programas informáticos "FP-60" y "ENZFITTER", ambos distribuidos por Biosoft-Elsevier.

2.5.2. Optimizaciones no lineales

En el caso en que las expresiones no se podían optimizar de manera lineal por la presencia de un tercer parámetro no conocido se recurrió al uso de optimizaciones no lineales. Se continuó con el criterio del método de los mínimos cuadrados en el sentido de hacer mínima la suma de los cuadrados de los residuos Q . Un método de optimización no lineal es el de Davies, Swann y Campey (DSC) [201], aplicable para los casos en que, además de α y β es necesario optimizar el valor de un tercer parámetro. Otro método de optimización no lineal para optimizaciones más complejas es el algoritmo de Marquardt [203], que es el más utilizado dentro de los métodos de optimización multidimensionales.

2.5.2.1 El método DSC

Este método se aplica cuando dada una ecuación lineal con dos parámetros α y β interviene un tercer valor desconocido ϕ (que en nuestro caso es la absorbancia a tiempo infinito).

$$f(x, y, \phi) = \alpha + \beta \cdot g(x, y, \phi) \quad (2.4)$$

Teniendo en cuenta el criterio del método de los mínimos cuadrados, los valores óptimos de α , β y ϕ han de hallarse minimizando el valor de la función Q (2.5) definida como:

$$Q = \sum_{i=1}^n w_i \cdot [f(x_i, y_i, \phi_i) - \alpha - \beta \cdot g(x_i, y_i, \phi_i)]^2 \quad (2.5)$$

La figura 2.8 muestra el modo de operación del DSC. A partir de un valor inicial ϕ_0 para ϕ se determinan los valores de α y β que minimizan la suma de cuadrados Q obteniéndose el valor Q_0 . A continuación se repite la estimación de α y β con un nuevo valor $\phi_1 = \phi_0 + \delta$ para ϕ (donde δ se denomina tamaño de paso). Este proceso se repite iterativamente con $\phi_i = \phi_0 + (2^i - 1)\delta$ hasta obtener un valor $Q_i > Q_{i-1}$. Una vez alcanzada esta

situación se calcula el valor Q_{i+1} en el punto $\phi_{i+1} = (\phi_{i-1} + \phi_i)/2$.

Los puntos Q_{i-1} , Q_i , Q_{i+1} se ajustan a una parábola cuyo mínimo se considera la mejor aproximación al valor mínimo de Q (Q_{\min}). Este proceso puede repetirse partiendo de los valores obtenidos y reduciendo el valor absoluto de δ hasta satisfacer un criterio de

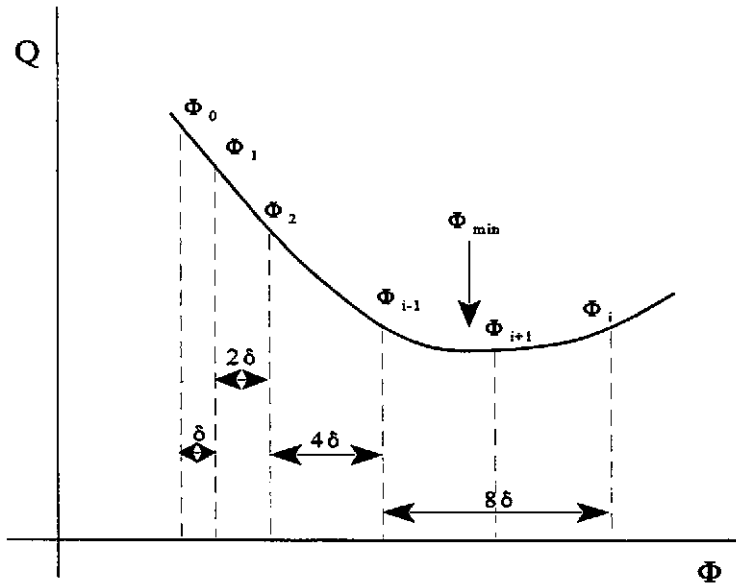


Figura 2.8. Búsqueda del mínimo por el método DSC.

convergencia preestablecido.

Los valores α , β y ϕ correspondientes al Q_{\min} finalmente obtenido se consideran los mejores estimadores de α , β y ϕ .

2.5.2.2. Optimizaciones multidimensionales

Los primeros métodos usados para encontrar el mínimo de Q para el caso de un conjunto de parámetros optimizables fueron el de la serie de Taylor y el método del *steepest descent*. Si suponemos que ajustamos un modelo de la forma de la ecuación (2.6), donde b es el vector de parámetros que se estiman \vec{b}_j , entonces:

$$Y = f(x, \vec{b}) \quad (2.6)$$

En el método de la serie de Taylor la función f se expresa como una expansión en serie de Taylor, de la que sólo se mantienen los términos de primer orden, entorno a un primer estimador b_0 . La condición para el mínimo es:

$$P \cdot \bar{P} = \bar{g} \quad (2.7)$$

donde P es el vector cuyos elementos son $(\partial f_i / \partial b_j)$, \bar{P} su traspuesta y \bar{g} el vector cuyos elementos son:

$$g_j = \sum_{i=1}^n [y_i - f(b_0, x_i)] \frac{\partial f(b_0, x_i)}{\partial b_j} \quad (2.8)$$

El procedimiento es resolver repetidamente las ecuaciones tipo (2.7); a cada paso se obtiene un estimador mejor $b_0 + \partial b$. Aunque existen casos en que este procedimiento converge rápidamente a la solución, esto no suele ser lo normal. La situación real es que el método sólo se puede aplicar cuando se conoce una solución bastante aproximada a la real.

Una aproximación completamente diferente al problema de minimizar Q es moverse a lo largo de la dirección del *steepest descent* en el punto b_0 . Siempre es posible hallar una suma reducida de cuadrados a lo largo de esta dirección, a menos que b_0 sea ella misma el punto en que Q es un mínimo. Sin embargo, los algoritmos basados sólo en esta idea no son, en general, útiles en la práctica. La razón es que los pasos que se pueden tomar a lo largo de esta dirección son tan pequeños que la convergencia es demasiado lenta.

El algoritmo de Marquardt [203] es el método que se viene usando con más éxito en los últimos años para resolver el problema de las optimizaciones multidimensionales. La principal característica del método es la modificación de las ecuaciones lineales para el vector de corrección ∂b añadiendo constantes a la diagonal principal de la matriz PP , con lo que la ecuación (2.7) se convierte en la siguiente:

$$(PP + \lambda I) \cdot \partial b = \bar{g} \quad (2.9)$$

donde I representa la matriz unidad. Dentro de una misma iteración el valor de λ aumenta hasta que la suma de cuadrados $Q(b_0 + \partial b)$ es menor que $Q(b_0)$. El efecto de esto es reducir la longitud de corrección ∂b y al mismo tiempo alejar el vector de la dirección de la serie de Taylor ($\lambda = 0$) hacia la del *steepest descent* ($\lambda \rightarrow \infty$). Al comenzar una nueva iteración el valor de λ se reduce, y se reducirá progresivamente mientras continúe disminuyendo la suma de

cuadrados. Una vez que se alcanza una proximidad suficiente al mínimo se pueden obtener las propiedades de la rápida convergencia del método de Taylor.

El programa de cálculo, escrito en lenguaje Fortran y adaptado para ordenadores PC [204][205], lleva incorporados diversos tests para evitar la no convergencia y los errores inherentes al método de cálculo empleado, permitiendo repetir la optimización omitiendo algunos de los parámetros prefijados.

La salida del programa suministra, además de los parámetros optimizados, la desviación típica del ajuste (RMSD), la suma de los cuadrados de las desviaciones (SUMWDEL) y los valores de las variables calculadas utilizando dichos parámetros optimizados. Asimismo nos ofrece indicios acerca de la bondad del ajuste, ya que la matriz de correlación (B) es un índice de la existencia o no de correlación entre los diferentes parámetros que se optimizan. Esta información se expresa de forma más clara con el producto de la matriz B y su matriz inversa. El resultado de este producto debe ser la matriz identidad.

El factor de ponderación empleado en estos programas ha sido siempre $w = 1/y_i$, es decir, se ha hecho uso de una ponderación proporcional, que asume que el error relativo de todos los puntos es constante.

3.-Influencia de no Electrolitos

3.1. Influencia de ureas

Desde principios de siglo son numerosos los estudios sobre el efecto de la urea y derivados en disolución acuosa. El interés radica en el intento de dar una explicación a la acción de las ureas en su propiedad, bien conocida, de desnaturalizar las proteínas.

Los trabajos de Bull y colaboradores [206] ponen de manifiesto que la presencia de urea disminuye considerablemente la magnitud de la conductividad equivalente de diferentes ácidos en agua, lo que era indicativo de que la concentración de protones se reducía posiblemente como consecuencia de su protonación, estableciéndose así el hecho de que las ureas son bases débiles. Esta hipótesis era confirmada por estos mismos autores al determinar que el pH de una disolución $8.98 \cdot 10^{-3}$ M de HCl aumentaba con la concentración de urea según: [urea] = 0.0 M pH = 2.09, [urea] = 2.0 M pH = 2.69 y [urea] = 4.0 M pH = 3.05; lo que indudablemente confirma la disminución de la concentración de protones del medio como consecuencia de la protonación de la urea. Por su parte, los estudios de Bell y colaboradores [207] determinaron el valor de 0.75 para la constante de ionización ácida de la urea. En esta misma línea se encuentra el trabajo de Wyman [208] que analiza el efecto de la urea en la constante dieléctrica y en la tensión superficial del agua. Sus resultados han demostrado que la presencia de urea en agua incrementa tanto el valor de la constante dieléctrica ($\Delta \epsilon / \Delta [U] \approx 3 \text{ M}^{-1}$ a 25°C), como el de la tensión superficial.

No obstante, a pesar de que la urea aumenta ligeramente la polaridad de disoluciones acuosas, se observa que la solubilidad en agua de especies hidrofóbicas, como hidrocarburos, aumenta en presencia de urea [209]-[211]. Para explicar este aumento en la solubilidad en agua de especies no polares se han propuesto dos mecanismos. El llamado "mecanismo indirecto" [212][213], según el cual la urea rompe la estructura del agua favoreciendo con ello la solubilización de compuestos hidrofóbicos, y el denominado "mecanismo directo", según el cual la urea reemplaza moléculas de agua que solvatan las cadenas hidrocarbonadas y los grupos polares de compuestos anfífilos [209][210][214]. Ambos mecanismos se han venido aplicando [215]-[223], para explicar el efecto de desnaturalización de las proteínas en presencia de urea.

En los últimos años son numerosos los estudios en disoluciones micelares, microemulsiones, vesículas, etc. Su creciente interés se debe al hecho de que las interfases de estas estructuras puedan mimetizar el comportamiento de las membranas biológicas. Las propiedades de las disoluciones micelares son el resultado de un balance entre las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas. En disolución acuosa este balance puede ser alterado de diferentes formas, una de las cuales es la modificación de las propiedades del disolvente acuoso por medio de la adición de electrolitos, como sales simples, o por la adición de no electrolitos, como urea y sus derivados [224][225].

Los estudios sobre los efectos que produce la adición de urea y derivados sobre las propiedades de las disoluciones micelares [224]-[235], tales como *cmc*, número de agregación, grado de disociación, tamaño y forma de las micelas, se han iniciado en los años sesenta. En los últimos cinco años se han llevado a cabo estudios más completos, no sólo sobre el papel de las ureas en disoluciones micelares [236]-[242] y proteínas [243], sino también sobre otras estructuras supramoleculares, como es el caso de las ciclodextrinas [244] y microemulsiones [245][246].

Tal como sugieren De Lisi y colaboradores [237], la urea no penetra en la superficie micelar, explicando su efecto sobre las estructuras micelares debido a un cambio en las propiedades fisicoquímicas del disolvente. Además, encuentran que la adición de urea provoca un incremento de la *cmc* y del grado de disociación micelar, α , en las micelas de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB). Sus resultados, por tanto, son un claro apoyo en favor del "mecanismo de acción indirecta". Sin embargo, muchos de los estudios experimentales que apoyaban el mecanismo indirecto no aportaban información a nivel molecular. En los últimos años se han realizado ese tipo de estudios [236][239][241][247]-[251], llegándose a la conclusión de que la urea tiene un efecto despreciable sobre la estructura del agua, lo cual está de acuerdo con el mecanismo directo en el que la urea reemplaza moléculas de agua que solvatan los grupos hidrofóbicos. Son muchos los trabajos que defienden este mecanismo, como Baglioni y colaboradores [236], que apoyan el mecanismo directo tras estudiar la acción de la urea sobre micelas de SDS y DTAB mediante resonancia de spin electrónico, sugiriendo que la urea se disuelve en la superficie micelar con lo que decrece la polaridad e incrementa la microviscosidad de la interfase micelar.

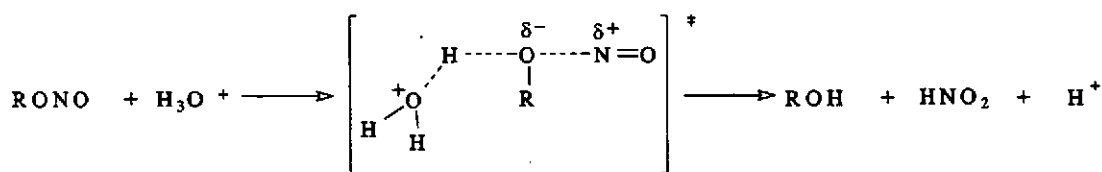
Con todo lo explicado anteriormente sería lógico esperar que la presencia de urea tuviera algún tipo de influencia en el estudio cinético de una reacción química en medio acuoso y micelar. Esto, unido al hecho de que existen muy pocos estudios de este tipo que traten sobre los efectos de la urea en medios micelares [240][241] y que además todos los realizados se han llevado a cabo en medio básico, nos llevó a estudiar la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de diferentes ureas, en medio acuoso y en micelas de SDS.

La finalidad del estudio que se propone es recabar más información del efecto de la urea y alquilureas en las disoluciones micelares de SDS, a través de estudios indirectos de reactividad química en estos medios. Pues así como son abundantes los estudios que analizan la influencia de la urea en medios micelares, no existían trabajos sobre los efectos comparativos de las alquilureas.

Se ha estudiado, por tanto, la influencia de la urea, metilurea, etilurea, N,N-dimetilurea y tetrametilurea, analizando sus efectos, tanto en agua como en disoluciones micelares de SDS, sobre el estudio cinético de una reacción sencilla, simple y bien estudiada, como es la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo. De los resultados obtenidos, que expondremos a

continuación, hemos de indicar que las experiencias llevadas a cabo en D_2O , así como en presencia de DMU y TMU, han sido realizadas por la Dra. Emilia Iglesias.

Como ya se ha explicado en el Informe Bibliográfico, la hidrólisis ácida de nitritos de alquilo, tanto en medio acuoso [15] como en medio micelar [16][17], es una reacción perfectamente conocida y estudiada. Los resultados de esos estudios sugieren que la reacción transcurre a través de un mecanismo concertado que implica una transferencia protónica y la ruptura de un enlace N-O, esto último favorecido por la presencia de grupos que retiran carga, por lo que no existe una perfecta sincronización entre los dos procesos, sino que se trata de una reacción con un estado de transición asincrónico en el cual se desarrolla una carga parcial negativa sobre el átomo de oxígeno unido al radical alquílico del nitrito de alquilo (debido a la presencia de esos grupos que retiran carga) previo a la protonación, tal como se observa en el Esquema 3.1. Por tanto, la elección de la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo como herramienta de trabajo en el estudio de las interacciones micelas-no electrólitos se basa en el buen conocimiento de dicha reacción.



Esquema 3.1

3.1.1. Reacción en agua

La influencia de las ureas en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en agua se realizó con la intención de profundizar en su comportamiento y establecer su mecanismo de acción en ese medio antes de pasar a un medio más complicado como es el micelar.

El estudio cinético se realizó utilizando la técnica de flujo detenido (*stopped-flow*), ya que se trata de reacciones rápidas que transcurren completamente en pocos segundos. El método de análisis cinético empleado fue el de integración, trabajando siempre en condiciones en las que el nitrito de alquilo era el reactivo en defecto. De este modo aplicando el método de aislamiento se obtiene el orden de reacción con respecto a dicho reactivo.

Las disoluciones de ambos reactivos, nitrito de 1-feniletilo y ácido clorhídrico, se preparaban en sendos matraces aforados de 5 ml. La disolución del nitrito se preparaba en medio básico, para evitar su descomposición. Así, una pequeña cantidad de la disolución *stock* de FEN en dioxano (entre 50-80 μL) era disuelta en un tampón de carbonato/bicarbonato (pH

= 10.25) de concentración $1.5 \cdot 10^{-3}$ M, en el cual es estable, y se cargaba en una de las jeringas del espectrofotómetro de flujo detenido, mientras que en la otra jeringa se colocaba la disolución que contenía el medio ácido. Las ureas, salvo la MEU y la ETU, se colocaban en las dos jeringas para evitar cambios bruscos de viscosidad en el proceso de mezclado.

La hidrólisis del nitrito de 1-feniletilo en medio ácido origina HNO_2 entre los productos de reacción, que como ya se ha comentado en el Informe Bibliográfico, es un agente nitrosante efectivo en dicho medio. Por esta razón, en presencia de MEU y ETU se observaba una reacción secundaria (aumento de absorbancia) al finalizar la reacción de hidrólisis. Sin embargo, esta reacción de nitrosación es mucho más lenta que la de hidrólisis y no interfiere en el estudio de esta última.

En la mezcla de reacción, dado que la concentración de HCl es mucho mayor que la del tampón, el ácido carbónico que se formaría se descompone y por tanto el tampón no afecta a la reacción objeto de estudio. La concentración de protones que se indica es la que realmente permanece después de lo que se ha consumido en la descomposición del tampón carbonato/bicarbonato.

En todas las experiencias se empleó una concentración de protones en exceso con respecto a la concentración del nitrito de alquilo. La concentración del FEN utilizada fue de $4.5 \cdot 10^{-4}$ M y la de HCl fue de $1.27 \cdot 10^{-2}$ M, salvo en los casos en que se realizaron influencias de la acidez, en que se variaba esa concentración en el intervalo adecuado.

En el estudio espectral previo se determinaron las longitudes de onda de trabajo para las diferentes ureas utilizadas en esta investigación. Así, las medidas cinéticas se realizaron entre 245-250 nm para la urea, metilurea, etilurea y N,N-dimetilurea, y a 260 nm en el caso de la tetrametilurea.

Se trabajó siempre a 25 °C, excepto cuando se realizó la influencia de la temperatura. Cada valor indicado para la constante de velocidad observada representa la media de al menos cuatro determinaciones distintas, siendo la desviación entre ellas inferior al 2%.

3.1.1.1. Influencia de la concentración del nitrito de 1-feniletilo

Los pares de datos experimentales absorbancia-tiempo medidos a concentración constante de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M y de urea 1.0 M, y partiendo de una concentración inicial de FEN $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, se ajustaban perfectamente a la ecuación integrada de pseudo-primer orden, ecuación (3.1), para el reactivo limitante: el nitrito de alquilo.

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_o - A_\infty) - k_0 \cdot t \quad (3.1)$$

Las Figuras 3.1 y 3.2 representan dos ejemplos de la bondad del ajuste en medio acuoso, tanto en ausencia como en presencia de urea. La pendiente de las correspondientes líneas rectas nos da, en cada caso, la constante de velocidad observada o de pseudo-primer orden, k_0 . Los datos experimentales correspondientes a estas figuras se recogen en las Tablas A-1 y A-2 del Apéndice I.

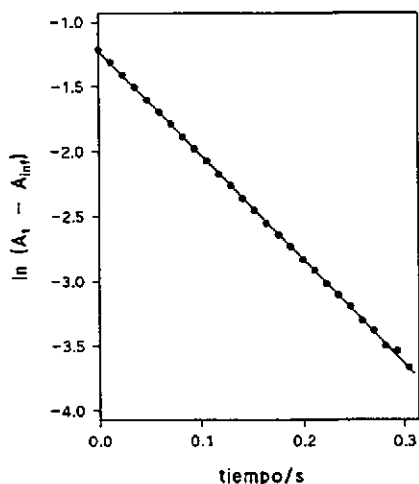


Figura 3.1. Orden uno respecto a la [FEN] en ausencia de urea.

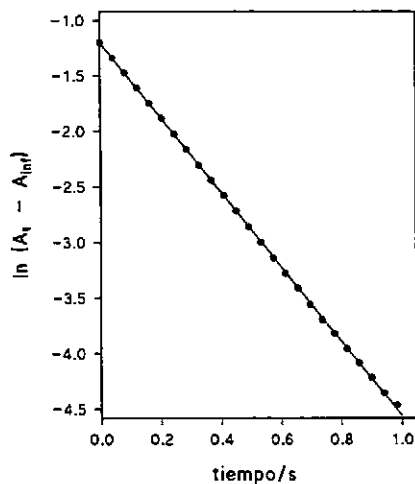


Figura 3.2. Orden uno respecto a la [FEN] en presencia de [urea] = 1.0 M.

3.1.1.2. Influencia de la acidez

Trabajando con una concentración inicial de FEN $4.5 \cdot 10^{-4}$ M y una concentración constante de urea 1.0 M, se analizaba la influencia de la acidez variando la concentración de HCl entre $(0.37-5.8) \cdot 10^{-2}$ M. Los resultados de la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de protones aparecen en la Tabla A-3 del Apéndice I.

En las Figuras 3.3 y 3.4 se representa el comportamiento de primer orden con respecto a la concentración de protones, tanto en ausencia como en presencia de urea, obteniéndose una relación lineal del tipo de la ecuación (3.2). Los valores obtenidos para la constante de velocidad de segundo orden, k_2 , aparecen recogidos en la Tabla 3.1.

$$k_0 = k_2 [H^+] \tag{3.2}$$

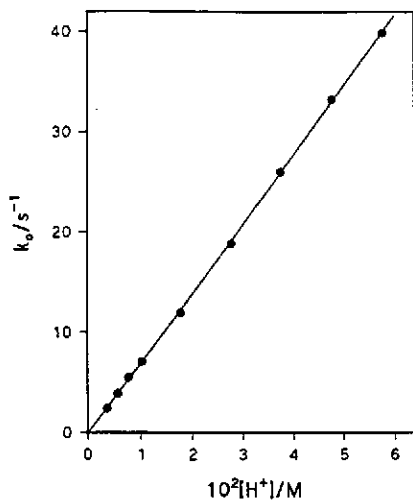


Figura 3.3. Orden uno respecto a la $[H^+]$ en ausencia de urea.

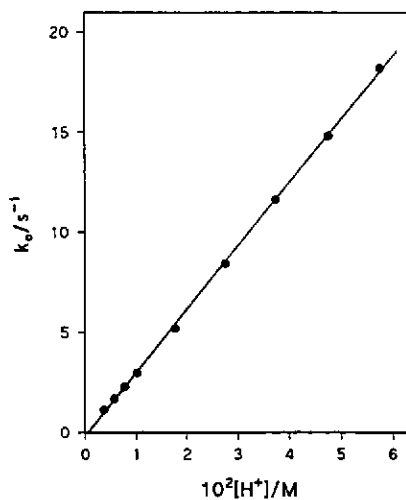


Figura 3.4. Orden uno respecto a la $[H^+]$ en presencia de $[urea] = 1.0 M$.

Tabla 3.1. Constantes cinéticas de segundo orden obtenidas en la hidrólisis ácida del FEN en medios diferentes

Medio	$k_2/M^{-1}s^{-1}$	
H_2O^a	695 ± 3	$k_2^H/k_2^D = 0.89$
D_2O^a	777 ± 5	
$H_2O-1.0 M urea^a$	316 ± 2^b	$k_1^H/k_1^D = 1.40$
$D_2O-1.0 M urea^a$	226 ± 2^b	
$H_2O-0.5 M DMU^a$	369 ± 2^b	
$H_2O-0.5 M TMU^a$	385 ± 7^b	

^a Ref. [252]. ^b Correspondientes al valor de k_1 en la ecuación (3.8).

3.1.1.3. Influencia de la concentración de ureas

La influencia de la concentración de ureas a concentración de protones constante se realizó a concentración inicial de FEN $4.5 \cdot 10^{-4}$ M y de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M. La concentración de urea se variaba entre 0.0-2.0 M y la de las alquilureas se indica en la Tabla 3.4 (*vide infra*). Los valores de la constante de velocidad observada, k_0 , a las diferentes concentraciones de urea, aparecen tabulados en las Tablas A-4 a A-7 del Apéndice I.

En las Figuras 3.5 y 3.6 se representa la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de urea y tetrametilurea, respectivamente. En presencia de urea los datos se ajustan perfectamente a la ecuación (3.3) en todo el intervalo de concentración analizado. En presencia de TMU, y a valores altos de concentración, la k_0 disminuye más deprisa de lo que predice la ecuación (3.3). Las mismas gráficas presentan la linealización de los datos en la forma $1/k_0$ vs $[U]$.

$$k_0 = \frac{a}{b + [U]} \quad (3.3)$$

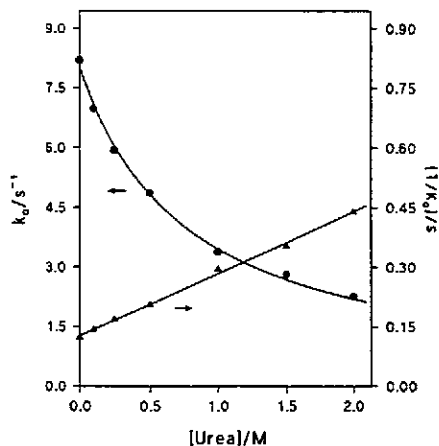


Figura 3.5. Influencia de la [urea] sobre la k_0 y linealización de los datos según la ecuación (3.3).

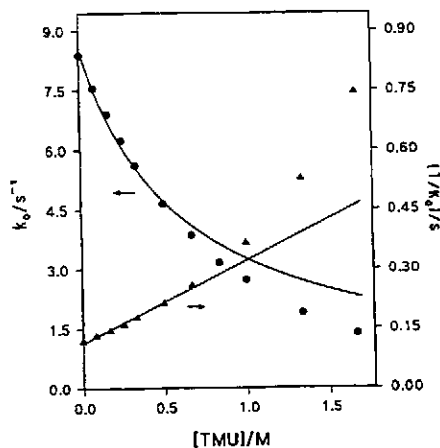


Figura 3.6. Influencia de la [TMU] sobre la k_0 y linealización de los datos según la ecuación (3.3).

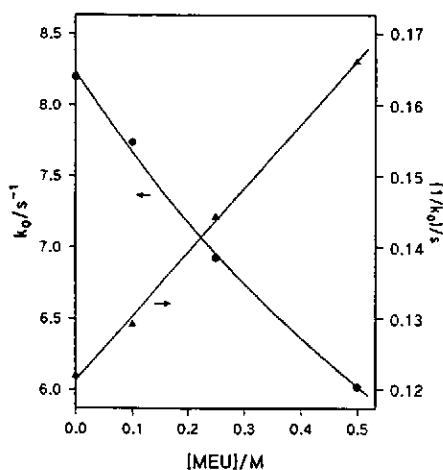


Figura 3.7. Influencia de la [MEU] sobre la k_0 y linealización de los datos según la ecuación (3.3).

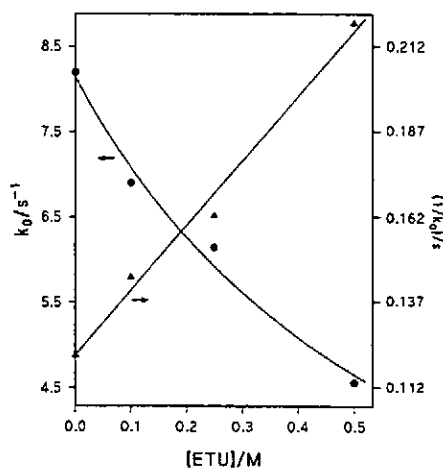


Figura 3.8. Influencia de la [ETU] sobre la k_0 y linealización de los datos según la ecuación (3.3).

Los valores de los parámetros a y b aparecen en la Tabla 3.2. En el caso de las alquilureas estos parámetros son determinados a partir de los resultados obtenidos a [alquilurea] ≤ 0.5 M, tal como se muestra en las Figuras 3.7 y 3.8, aunque en algunos casos, DMU por ejemplo, el ajuste a la ecuación (3.3) es bueno hasta 1.0 M.

Tabla 3.2. Valores de los parámetros a y b obtenidos del ajuste de los datos cinéticos k_0 frente a [U] a la ecuación (3.3)

urea	a/Ms^{-1}	b/M
urea	6.1 ± 0.2	0.75 ± 0.03
MEU	11.2 ± 0.4	1.36 ± 0.06
ETU	5.4 ± 0.5	0.66 ± 0.07
DMU ^a	5.0 ± 0.2	0.59 ± 0.03
TMU ^a	5.4 ± 0.3	0.63 ± 0.04

^a Ref. [252].

Como se puede observar, la presencia de ureas decrece la velocidad de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo. Este efecto, en principio, puede ser atribuido a dos factores: i) a un efecto del medio ó ii) a que el proceso de protonación de las ureas disminuye la concentración efectiva de protones, el otro reactivo. Con el fin de discernir entre ambos se estudió el efecto del medio trabajando con un disolvente inerte como es el dioxano, el cual disminuye la polaridad de las disoluciones acuosas ($\epsilon_{\text{agua}} = 78.5$ y $\epsilon_{\text{diox}} = 2$ a 25°C) pero no tiene efecto sobre la concentración de protones.

3.1.1.4. Efecto del medio

El efecto de la polaridad del medio en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo se analizó estudiando la reacción en mezclas dioxano-agua trabajando con porcentajes de dioxano comprendidos entre el 2% y el 60% en volumen. La concentración inicial de FEN era $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y la de HCl $1.27 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

La constante dieléctrica correspondiente a las mezclas dioxano-agua en las que se llevó a cabo la reacción se determinaba según la ecuación (3.4), obtenida empíricamente por Anderson [253], donde w representa la fracción en peso de dioxano. Los datos experimentales correspondientes se recogen en la Tabla A-8 del Apéndice I y se representan en la Figura 3.9.

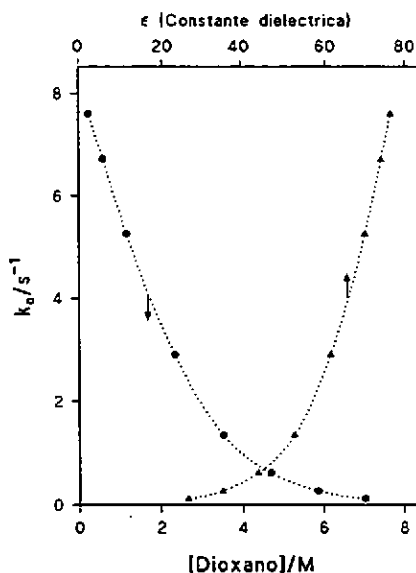


Figura 3.9. Influencia del medio en la k_0 .

$$\epsilon_{dis} = 78.5 - 72.6w - 50.5w^2 + 48.9w^3 \quad (3.4)$$

Como se puede ver, la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo depende significativamente de la constante dieléctrica del medio, disminuyendo la constante de velocidad observada con la constante dieléctrica o polaridad del medio.

Se observa que el análisis de la influencia de la concentración de urea a concentración de protones constante, Figura 3.5, presenta una dependencia de k_0 frente a la $[U]$ similar a la que se ha obtenido en la Figura 3.9. Sin embargo este comportamiento no puede ser atribuido a una disminución de la polaridad del medio de reacción, pues se conoce que la urea aumenta ligeramente la constante dieléctrica del agua en una proporción de tres unidades por cada 1.0 M de urea a 25° C: $\Delta\epsilon/\Delta[U] \sim 3 \text{ M}^{-1}$ [208]. En el caso de las alquilureas no se tiene información, sin embargo la TMU tiene una $\epsilon = 23.6$ a 25° C [254], por lo que disminuirá la polaridad de las disoluciones acuosas. Por tanto, la existencia de un efecto del medio sobre la reacción objeto de estudio es posible con las alquilureas a alta concentración de las mismas, pero es muy improbable en el caso de la urea. Al objeto de obtener más información se estudió el efecto isotópico del disolvente.

3.1.1.5. Efecto isotópico del disolvente

El efecto isotópico del disolvente se analizó trabajando con una concentración inicial de FEN $4.5 \cdot 10^{-4}$ M. La concentración de HCl se variaba entre $(0.97-5.8) \cdot 10^{-2}$ M. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla A-9 del Apéndice I. La Figura 3.10 muestra la influencia de la acidez en D_2O , en ausencia y en presencia de urea 1.0 M. En ambos casos la influencia de la acidez conduce a una relación lineal del tipo de la ecuación (3.5).

$$k_0 = k_2 [L^*]; \quad L^* = H^+ \text{ o } D^+ \quad (3.5)$$

En la Tabla 3.1 se recogen los valores obtenidos para las constantes de velocidad de segundo orden, k_2 , en las diferentes situaciones experimentales. Como vemos, el efecto isotópico obtenido en presencia de urea no sólo es diferente al obtenido en ausencia de urea, sino que es inverso. Ello indica que la urea interviene en el proceso de reacción de alguna forma más que la de sólo modificar las propiedades del disolvente y que discutiremos más adelante en el apartado correspondiente a la discusión de los resultados y determinación del mecanismo de reacción.

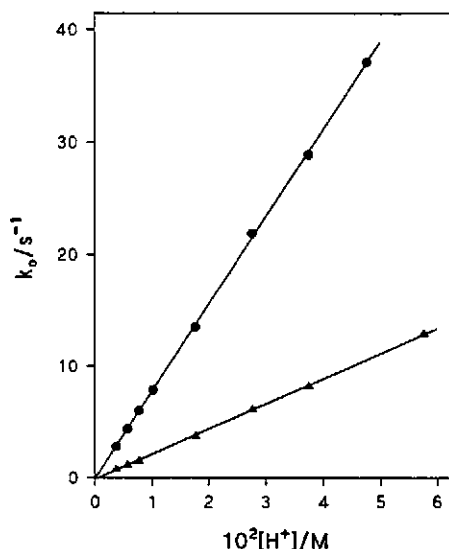
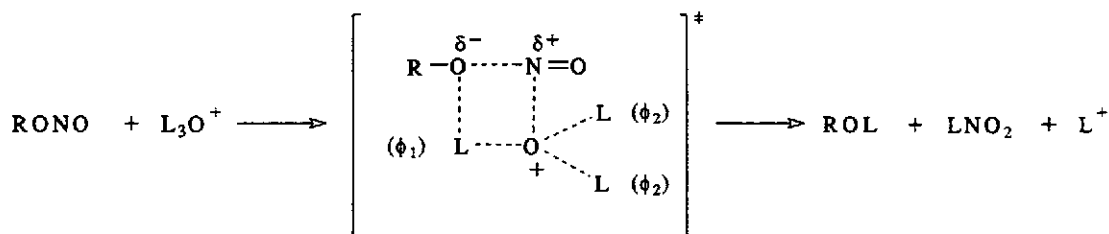


Figura 3.10. Influencia de la acidez en D_2O en ausencia de urea (●) y en presencia de $[urea] = 1.0 M$ (▲).

La magnitud del efecto isotópico obtenido en ausencia de urea, $k_1^H/k_1^D = 0.89$, se puede entender a la luz de la teoría de los factores de fraccionamiento [255]. Aplicando esta teoría a la reacción de hidrólisis ácida de nitritos de alquilo (ver Esquema 3.2) se obtiene la ecuación (3.6):

$$\frac{k_1^H}{k_1^D} = \frac{l^3}{\phi_1 \cdot \phi_2^2} \quad (3.6)$$

donde l es el factor de fraccionamiento para los tres hidrógenos del L_3O^+ , que tiene un valor de 0.69 [256], ϕ_1 es el factor de fraccionamiento correspondiente al hidrógeno en tránsito en el estado de transición y ϕ_2 es el factor de fraccionamiento de los otros dos hidrógenos que están en un estado intermedio entre los de L_3O^+ ($\phi_1 = 0.69$) y los del agua ($\phi = 1$). El factor de fraccionamiento para el nitrito de alquilo se asume que es la unidad, algo usual para sustratos no cargados [257].



Esquema 3.2

Los factores de fraccionamiento para el estado de transición no son experimentalmente accesibles pero pueden ser estimados a partir de reactivos y productos, así, para los hidrógenos no transferidos en la reacción del Esquema 3.2, Kresge [258] ha sugerido que el factor de fraccionamiento podría calcularse a partir de la relación $\phi_2 = l^{1-\alpha}$, donde α representa el grado de transferencia del protón. Se ha comprobado que ese α y el exponente de Brönsted coinciden [259]. En nuestro caso, a partir de ese dato experimental ($\alpha \approx 0.66$) calculado en estudios previos [15], se determinó un valor de $\phi_2 \approx 0.92$. Este valor concuerda perfectamente con la figura del estado de transición supuesta para nuestro sistema, un proceso concertado ($0.4 < \phi_1 < 0.7$) [259] con un estado de transición asincrónico ($\alpha > 0.5$) donde el átomo de oxígeno del nitrito de alquilo unido al radical alquílico, adquiere una carga parcial negativa previamente al proceso de protonación.

3.1.1.6. Efecto de la temperatura

A partir de dos valores de la constante de velocidad observada en agua obtenidos a 25 y 35 °C, se realizó una estimación del efecto de la temperatura en la velocidad de reacción de la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en ausencia y en presencia de urea 1.0 M. Se ha trabajado con una concentración inicial de FEN de $4.5 \cdot 10^{-4}$ M y de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

Con los valores de las constantes de reacción bimolecular en agua, k_2 , obtenidas en ausencia y en presencia de urea 1.0 M a estas dos temperaturas, y que están recogidas en la Tabla 3.8, se calcularon los parámetros de activación para esta reacción de acuerdo con la ecuación de Eyring (3.7) para la teoría del estado de transición [260], en la que k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura, h la constante de Planck y R la constante universal de los gases. Estos parámetros, variación de la entalpía de activación, ΔH^\ddagger , y variación de la entropía de activación, ΔS^\ddagger están recogidos en la Tabla 3.3.

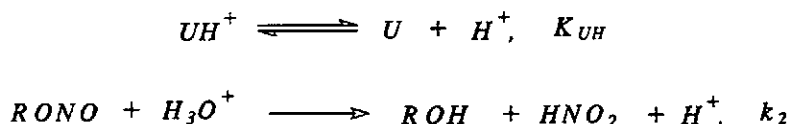
$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (3.7)$$

Tabla 3.3. Parámetros de activación para la hidrólisis ácida del FEN en agua, en ausencia y en presencia de urea, calculados según la ecuación (3.7).

medio	$\Delta H^\ddagger/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
H ₂ O	64.0	23.8
H ₂ O-urea 1.0 M	66.3	24.1

3.1.1.7. Discusión de resultados

Tanto la magnitud del efecto isotópico del disolvente determinado en presencia de urea como la variación de k_0 con la concentración de urea se pueden explicar haciendo uso de la propiedad de las ureas de ser bases débiles y que se recoge en el Esquema 3.3.



Esquema 3.3

En este esquema UH^+ representa la forma protonada de la urea, U la forma no protonada de la urea y K_{UH} la constante de ionización ácida de la forma protonada de la urea. A partir de este esquema, y teniendo en cuenta que $[H^+]_t = [H^+] + [UH^+]$ y que $[U]_t = [U]$ ya que en todos los casos $[U] > 10 \cdot [H^+]$, se obtiene la expresión de la ecuación (3.8) para la constante de velocidad observada, k_0 .

$$k_0 = \frac{k_2 K_{UH}}{K_{UH} + [U]} [H^+]_t = k_1 [H^+]_t \quad (3.8)$$

Esta ecuación predice un comportamiento lineal de k_0 con la concentración total de H^+ , tanto en ausencia de urea como a concentración constante de urea, como experimentalmente se observa en las Figuras 3.3, 3.4 y 3.10, y una variación no lineal con la concentración de urea a concentración de protones constante, tal como se ve en la Figura 3.5 y que se ajusta a la ecuación (3.3) donde b es la constante de ionización ácida para cada urea, K_{UH} , y a/b la constante de reacción bimolecular de segundo orden, k_2 , valores que están recogidos en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Constante de reacción bimolecular, k_2 , y constantes de ionización ácida de las ureas, K_{UH} , obtenidas del ajuste de los datos experimentales, en la hidrólisis ácida del FEN en medio acuoso y en presencia de diferentes ureas, a la ecuación (3.3)

urea	k_0/s^{-1}	$k_2/M^{-1}s^{-1}$	K_{UH}/M	intervalo ^a
-	8.2 ^g	695 ^g	-	-
urea	8.1 ± 0.4	639 (737) ^{b,c}	0.75 ± 0.03	0-2
urea	-	-	1.12 ^d , 0.79 ^e , 0.63 ^f	-
MEU	8.3 ± 0.3	653	1.30 ± 0.03	0-0.5
ETU	8.2 ± 0.1	646	0.64 ± 0.07	0-0.5
DMU ^b	8.5 ± 0.5	670 (676) ^c	0.60 ± 0.03	0-0.8
TMU ^b	8.5 ± 0.7	670 (692) ^c	0.63 ± 0.04	0-0.6

^a Intervalo de $[urea]/M$ usado para obtener los datos cinéticos. ^b Ref. [252] ^c Valores obtenidos del estudio de la influencia de la acidez a concentración fija de urea: $[urea]=1.0$, $[DMU]=0.50$ y $[TMU]=0.50$ M. ^d Ref. [261]. ^e Ref. [262]. ^f Ref. [263]. ^g Ref. [16].

El valor determinado para la constante de ionización ácida de la forma protonada de la urea coincide perfectamente con los valores obtenidos de la bibliografía [261]-[263] y que figuran en la Tabla 3.4. Para el caso de las alquilureas no se encontraron datos bibliográficos, sin embargo los valores determinados en este estudio parecen bastante razonables.

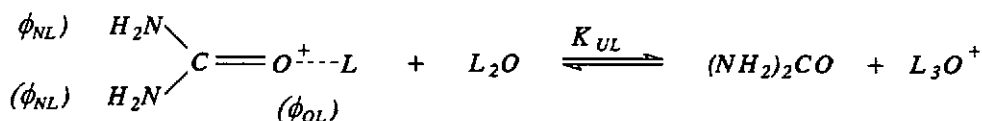
La adición de TMU en agua disminuye la constante dieléctrica de las mezclas correspondientes, ya que este compuesto tiene una $\epsilon = 23.6$ a 25° C [254]. Este efecto se refleja en los resultados cinéticos obtenidos en presencia de TMU. Así, en la Figura 3.6 se observa que la representación de $1/k_0$ frente a $[TMU]$ no muestra una dependencia lineal en todo el intervalo de concentración de TMU estudiado, porque, en este caso, dos factores hacen que k_0 disminuya a medida que aumenta la $[TMU]$; la disminución de la constante dieléctrica del medio y la reducción de la concentración efectiva de protones debido a la protonación de

la TMU. Un comportamiento similar se observó con la DMU, lo cual también se atribuye al efecto producido por la constante dieléctrica.

Por otra parte el valor obtenido experimentalmente para el efecto isotópico en presencia de urea, viene dado por la ecuación (3.9).

$$\frac{k_1^H}{k_1^D} = \frac{k_2^H}{k_2^D} \frac{K_{UH}^H}{K_{UH}^D} \frac{K_{UH}^D/K_{UH}^H + [U]/K_{UH}^H}{1 + [U]/K_{UH}^H} \quad (3.9)$$

En ausencia de urea el valor obtenido experimentalmente para la relación k_2^H/k_2^D fue de 0.89, la magnitud de la relación K_{UH}^D/K_{UH}^H se estimó a partir de los factores de fraccionamiento correspondientes como $I^3 \phi_{urea} / \phi_{OL} (\phi_{NL})^2$ según se deduce del Esquema 3.4, donde ϕ_{OL} es el factor de fraccionamiento del L⁺ unido al átomo de O de la molécula de urea y ϕ_{NL} es el correspondiente al L⁺ unido al átomo de N de la molécula de urea. Estos valores se obtuvieron de la referencia [256], ($I = 0.69$, $\phi_{urea} = 1.0$, $\phi_{OL} = 0.69$ y $\phi_{NL} = 0.97$), de modo que se determinó un valor de 0.51 para la relación de las constantes de ionización ácida de la urea en agua deuterada y en agua normal, K_{UH}^D/K_{UH}^H . Con estos valores, la magnitud calculada para k_1^H/k_1^D fue 1.37, en presencia de urea, que concuerda perfectamente con el valor obtenido experimentalmente de 1.40.



Esquema 3.4

Ambos parámetros obtenidos: el valor del efecto isotópico en presencia de urea, y la magnitud de la constante de ionización ácida de la forma protonada de las diferentes ureas, constituyen apoyos en favor del mecanismo propuesto.

En los resultados termodinámicos obtenidos de la estimación del efecto de la temperatura, se observa que la presencia de urea no tiene efecto en la magnitud de la variación de la entalpía de activación, ΔH^\ddagger , como se recoge en la Tabla 3.3, por lo que desde el punto de vista mecanicista y por lo que se refiere a la estabilización de los reactivos o del estado de transición, la reacción transcurre igual en ausencia que en presencia de urea.

En cuanto a la variación de la entropía de activación, ΔS^\ddagger , para reacciones bimoleculares que van a través de un mecanismo concertado o en las cuales la rotura y formación de enlaces es sincrónica, sería de esperar valores negativos. Los resultados

obtenidos en nuestro sistema indican una importante asimetría del estado de transición tal como se había concluido al interpretar la magnitud de los efectos isotópicos del disolvente. Los resultados también indican que la presencia de urea no afecta a la magnitud de la variación de ΔS^\ddagger , lo cual se podría interpretar como que la urea no modifica el estado de solvatación de los reactivos o del complejo activado. Esta conclusión no estaría a favor del "mecanismo indirecto" de la urea, según el cual la urea reemplaza moléculas de agua que solvatan los sustratos hidrofóbicos.

3.1.2. Reacción en SDS

Estudiada la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de ureas en medio acuoso y definido su mecanismo de reacción, analizamos el mismo proceso en un medio más complicado, como es el micelar. El surfactante utilizado fue el dodecilsulfato sódico (SDS).

Las medidas cinéticas se realizaron utilizando la técnica de flujo detenido (*stopped-flow*). El método de análisis cinético empleado fue el de integración, trabajando siempre en condiciones en que el nitrito de alquilo era el reactivo en defecto. De este modo aplicando el método de aislamiento se obtiene el orden de reacción con respecto a dicho reactivo. El procedimiento de trabajo que se ha seguido para la obtención de datos cinéticos, se ha descrito en la sección precedente.

El estudio cinético se completó con un estudio conductivimétrico utilizando el método de dilución. Así se comenzaba midiendo la conductividad eléctrica de la disolución de la mayor concentración requerida de surfactante y se iba diluyendo progresivamente hasta alcanzar el intervalo de variación deseado.

3.1.2.1. Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad se realizaron con el objetivo de estudiar el efecto que tienen las ureas sobre las micelas de SDS, tanto en el grado de ionización micelar, α , como en la concentración micelar crítica, *cmc*, de manera que estos valores pudieran ser usados para el ajuste de los datos cinéticos al modelo de pseudofase con intercambio iónico.

Las medidas de conductividad de disoluciones acuosas de SDS puro y de SDS en presencia de ureas a concentración constante, 0.5 y 1.0 M, se realizaron variando la concentración de SDS en ausencia y en presencia de HCl $6.0 \cdot 10^{-3}$ M. Los valores experimentales están recogidos en las Tablas A-10 a A-16 del Apéndice I. En la Figura 3.11

se muestra la variación de la conductividad específica con la concentración de SDS en ausencia de ureas y en presencia de urea y tetrametilurea.

Estos resultados indican que el grado de ionización de las micelas de SDS, α , prácticamente no se modifica en presencia de urea, metilurea y etilurea a concentraciones menores o igual a 1.0 M. Sin embargo la presencia de dimetilurea y tetrametilurea produce un aumento en los valores de α y cmc , tal como se recoge en la Tabla 3.5.

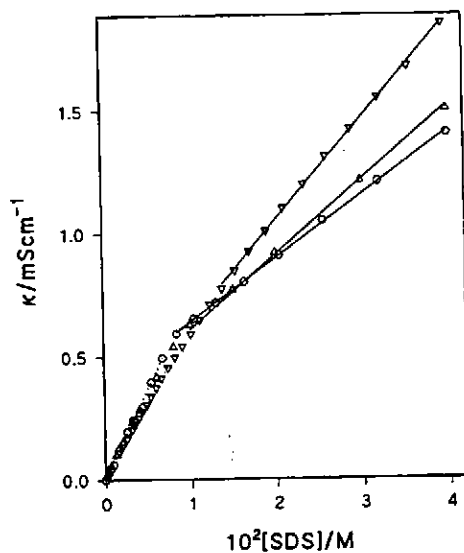


Figura 3.11. Conductividad específica vs. [SDS] en ausencia de HCl, (\circ) sin adicionar ureas, (Δ) con urea 1.0 M y (∇) con TMU 0.5 M.

En dicha tabla aparecen los valores de α calculados tanto por el método de las pendientes [142] como por el método de Evans [143]. El valor de α calculado por el método de las pendientes es el cociente de las pendientes por encima y por debajo de la cmc , que se obtienen en la representación gráfica de la conductividad específica frente a la concentración de SDS. Como ya se ha explicado en el Informe Bibliográfico de esta memoria, en este método se asume que la contribución de una micela al valor de la conductividad es igual a la suma de las conductividades de los monómeros que forman esa micela. Pero eso no se cumple a valores altos de α , por lo que se obtienen valores más altos con el método de las pendientes que si se considerase la contribución micelar al valor de la conductividad como se hace en el método de Evans. En este caso la relación entre conductividad y el grado de ionización micelar viene dada por la ecuación (3.10):

$$1000 S_2 = \frac{(N - m)^2}{N^{4/3}} (1000 S_1 - \Lambda_x) + \frac{(N - m)}{N} \Lambda_x \quad (3.10)$$

donde S_1 y S_2 son las pendientes por debajo y por encima de la *cmc* que se obtienen en la representación gráfica de la conductividad específica frente a la concentración de SDS, N es el número de agregación, Λ_x es la conductividad equivalente del contraíón de las micelas de SDS, en este caso Na^+ ($50.11 \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}\Omega^{-1}$ [264]), y m es el número de contraiones ligados a las micelas. De esta ecuación se obtiene que; $(m/N) = 1 - \alpha = \beta$.

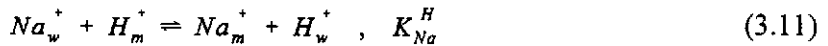
Tabla 3.5. Valores del grado de ionización micelar, α , y de la *cmc* obtenidos por medidas de conductividad para la urea, metilurea y tetrametilurea en presencia de SDS

[urea]/M	S_1^a	S_2^a	α^b (α^c)	$10^3 \cdot \text{cmc}/\text{M}$
urea				
0.0	73.7 ± 0.2	25.6 ± 0.1	0.35 (0.21)	8.0
0.5	65.5 ± 1.3	28.0 ± 0.25	0.43 (0.26)	8.1
1.0	66.7 ± 0.45	30.3 ± 0.3	0.45 (0.27)	8.3
metilurea				
1.0	60.6 ± 0.7	32.7 ± 0.4	0.54 (0.32)	8.4
tetrametilurea				
0.5 ^d	60.4 ± 0.2	41.2 ± 0.5	0.65	11.0
1.0 ^d	53.0 ± 0.3	39.7 ± 0.6	0.76	14.0

^a en $\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$. ^b Valores obtenidos por el método de las pendientes. ^c Valores obtenidos por el método de Evans. ^d Ref. [252].

En la Tabla 3.5 se observan las diferencias entre los valores obtenidos para α por los dos métodos. El valor del número de agregación utilizado para determinar m mediante el método de Evans según la ecuación (3.10) fue la media del obtenido a partir de medidas de fluorescencia del pireno a diferentes concentraciones de amida, tal como se explica en este mismo capítulo en el apartado correspondiente al estudio de los efectos de las amidas (*vide infra*).

La Figura 3.12 presenta la variación de la conductividad específica con la concentración de SDS a concentración constante de HCl con y sin etilurea [252]. En esta figura se observa que por encima de la *cmc*, la conductividad específica primero disminuye tanto en presencia como en ausencia de etilurea y después aumenta otra vez. Esto es debido a que los H^+ se asocian a la micela en su intercambio con los contraiones del surfactante, Na^+ , según indica la ecuación (3.11), siendo K_{Na}^H la constante de equilibrio, cuyo valor se ha determinado que oscila entre 0.6 y 0.8.



Es por ello que la conductividad neta, debido a la menor movilidad del Na^+ con respecto al H^+ , disminuye a bajas concentraciones de SDS, pues la concentración de H^+ es mucho mayor que la concentración de Na^+ y K_{Na}^H se aproxima a la unidad. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de SDS, paralelamente aumenta la concentración de Na^+ que compite con los H^+ por los lugares de la superficie micelar, pues $[H^+]_m + [Na^+]_m = \beta$, que es un valor constante y se denomina grado de neutralización micelar. Este valor varía en torno a 0.80 (80% de neutralización).

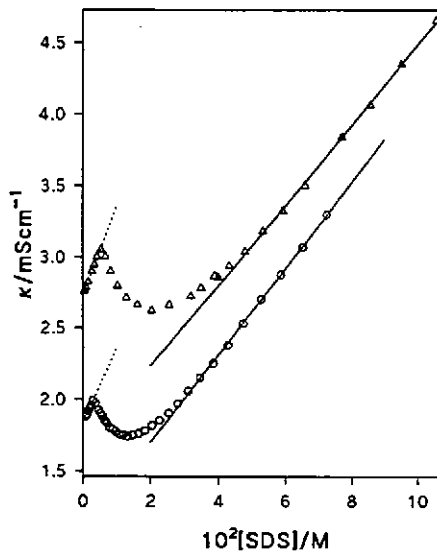


Figura 3.12. Conductividad específica vs. [SDS] en presencia de [HCl] = $6.0 \cdot 10^{-3}$ M, (Δ) sin adición de ureas y (O) con [ETU] = 0.50 M.

La variación de la conductividad específica con la concentración de SDS a concentraciones superiores a la *cmc*, se expresa por la siguiente ecuación (3.12):

$$\kappa = \kappa_o + (\lambda_{Na^+} - \lambda_{H^+})[H^+]_m + \alpha(\lambda_{Na^+} + \lambda_{mic})[SDS]_m \quad (3.12)$$

donde λ_i son las conductividades equivalentes de los correspondientes iones, $[SDS]_m$ es la concentración de surfactante micelizado, κ_o está definida por la ecuación (3.13):

$$\kappa_o = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})[HCl] + (\lambda_{Na^+} + \lambda_{SD^-})cmc \quad (3.13)$$

y $[H^+]_m$ representa la concentración de protones ligados a la superficie micelar y se determina como se ha descrito en el Informe Bibliográfico por la ecuación (3.14), teniendo en cuenta que $m_H = [H^+]_m/[D_n]$ [186][188][189][265].

$$m_H^2 + m_H \left(\frac{[H^+]_t + K_{Na}^H [Na^+]_t}{(K_{Na}^H - 1)[D_n]} - \beta \right) - \frac{\beta [H^+]_t}{(K_{Na}^H - 1)[D_n]} = 0 \quad (3.14)$$

A bajas concentraciones de SDS, el segundo término (negativo) de la ecuación (3.12) predomina sobre el tercero, pues $[H^+]_m > [SDS]_m$, y la conductividad disminuye. Al aumentar la concentración de SDS el orden se invierte y la conductividad aumenta de nuevo.

En presencia de ureas se observan dos hechos; primero, que la conductividad experimental es menor en presencia de ureas, lo cual es atribuible a la formación de UH^+ , y segundo, que la disminución observada en la conductividad al aumentar la concentración de SDS por encima de la *cmc* es menor en presencia de ureas, lo que se puede interpretar considerando que la UH^+ se asocia a las micelas de SDS desplazando así a los iones H^+ o Na^+ ; es decir, K_{UH} disminuye en presencia de las micelas de SDS.

3.1.2.2. Medidas cinéticas

a) Influencia de la concentración del nitrito de 1-feniletilo

De igual forma que en medio acuoso se verificó el orden de reacción con respecto a la concentración del nitrito de 1-feniletilo, en medio micelar de SDS se comprobó que los pares de datos experimentales absorbancia-tiempo se ajustaban perfectamente a la ecuación

integrada de pseudo-primer orden, ecuación (3.1), para el reactivo limitante, el nitrito de alquilo. Los pares de datos experimentales absorbancia-tiempo fueron medidos a concentración constante de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M, de SDS $2.4 \cdot 10^{-2}$ M y de urea 1.0 M, y partiendo de una concentración inicial de FEN $4.5 \cdot 10^{-4}$ M. Las Figuras 3.13 y 3.14 representan dos ejemplos de la bondad del ajuste en medio micelar de SDS, tanto en ausencia como en presencia de urea. La pendiente de las correspondientes líneas rectas nos da, en cada caso, la constante de velocidad observada, k_0 . Los resultados experimentales correspondientes a estas figuras se recogen en las Tablas A-17 y A-18 del Apéndice I.

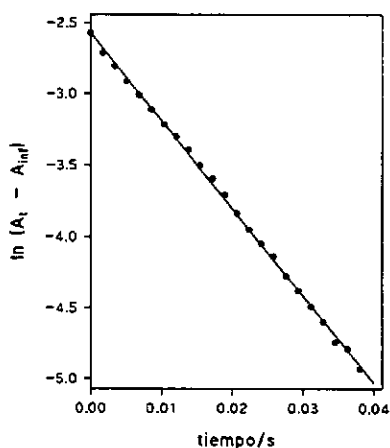


Figura 3.13. Orden uno respecto a la [FEN] a [urea] = 0.0 M y [SDS] = 0.024 M.

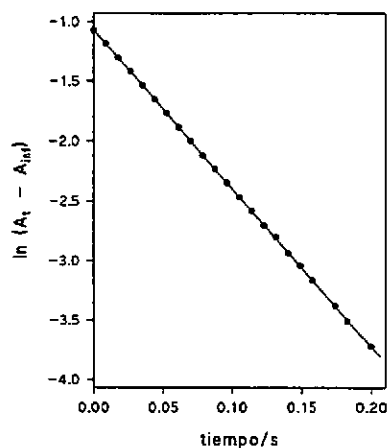


Figura 3.14. Orden uno respecto a la [FEN] a [urea] = 1.0 M y [SDS] = 0.024 M.

b) Influencia de la concentración de ureas a [SDS] constante

La influencia de la concentración de urea y alquilureas a concentración constante de SDS en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo se realizó a concentración inicial de FEN $4.5 \cdot 10^{-4}$ M y de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M. Los resultados obtenidos se tabulan en las Tablas A-19 y A-20 del Apéndice I.

En la Figura 3.15 se representa, en su forma linealizada, la variación de k_0 con la concentración de urea y DMU a diferentes concentraciones de SDS. Siguiendo el mismo procedimiento de análisis que se describió para la influencia de la concentración de ureas en

agua, los datos se ajustaban a la ecuación (3.8), donde la constante de ionización ácida de la forma protonada de la urea, K_{UH} , es en este caso la constante de ionización ácida aparente de la forma protonada de la urea, $K_{UH(ap)}$, definida por la ecuación (3.15). Los valores que se obtienen de $K_{UH(ap)}$ trabajando con concentraciones diferentes de SDS están recogidos en la Tabla 3.6.

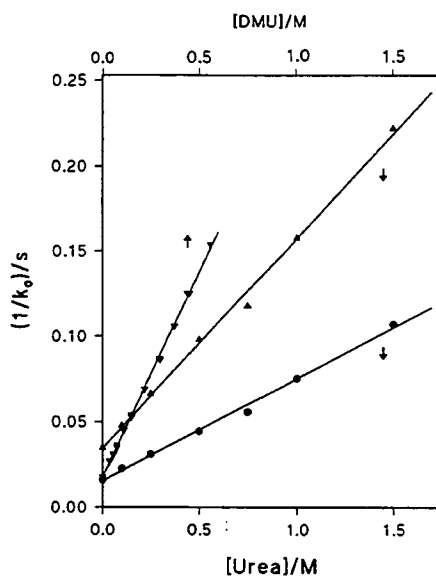


Figura 3.15. Influencia de la [urea] en $1/k_0$ a (▲) $[SDS] = 0.12$ M y (○) $[SDS] = 0.012$ M; y de la [DMU] a (▼) $[SDS] = 0.010$ M.

$$K_{UH(ap)} = [U]_w \frac{[H^+]_w + [H^+]_m}{[UH^+]_w + [UH^+]_m} \quad (3.15)$$

Se observó que $K_{UH(ap)}$ apenas varía con la concentración de SDS. Esta constancia en $K_{UH(ap)}$ al variar la concentración de SDS es consecuencia de las condiciones experimentales y también de la naturaleza de los cationes UH^+ , pues, por una parte, se trabaja con $[U] > 10 \cdot [H^+]$ y en segundo lugar, si se considera el principio de ácidos y bases duros y blandos [266] es de esperar una mayor asociación de UH^+ a las micelas de SDS por ser ácidos más blandos que el H^+ o Na^+ .

Según este principio, el intercambio iónico entre los contraiones de las micelas y otros iones de igual carga, puede ser considerado como una reacción ácido-base, en la que diferentes ácidos (cationes) compiten por un lugar en la interfase micelar, que se comporta como un centro básico (micelas aniónicas), que es lo que ocurre en este caso, o bien, diferentes bases (aniones) compiten por un centro ácido (micelas catiónicas). Como no se puede establecer una escala universal de acidez o basicidad para los diferentes iones, ya que eso depende del tipo de micela utilizado, se toma como referencia la clasificación de ácidos y bases de Pearson [267][268].

Tabla 3.6. Condiciones experimentales y constante de ionización ácida aparente de la forma protonada de las ureas, $K_{UH}(ap)$, obtenidas en presencia de SDS

urea	[SDS]/M	$K_{UH}(ap)$ /M	$(k_2^m/V)/s^{-1}$
urea (variable)	0.012	0.27	-
urea (variable)	0.024	0.26	-
urea (variable)	0.092	0.28	-
urea (variable)	0.12	0.28	-
urea	-	0.27 ^b	317
MEU	-	0.16 ^b	319
ETU	-	0.064 ^b	329
DMU (variable) ^a	0.0046	0.18	-
DMU (variable) ^a	0.0066	0.098	-
DMU (variable) ^a	0.010	0.082	-
DMU (variable) ^a	0.10	0.091	-
DMU ^a	-	0.095 ^b	350
TMU (variable) ^a	0.0053	0.090	-
TMU (variable) ^a	0.13	0.077	-
TMU ^a	-	0.091 ^b	321

^a Ref. [252]. ^b Valores de $K_{UH}(ap)$ obtenidos de la representación de $1/k_m$ frente [urea](vide infra).

Como consecuencia de ello, la fuerte asociación por efecto electrostático de la forma protonada de las ureas UH^+ a las micelas de SDS, hace que $K_{\text{UH(ap)}}$ disminuya en presencia de micelas de SDS si se compara con los valores de K_{UH} de la Tabla 3.4 obtenidos en disolución acuosa, lo cual significa que las ureas son más básicas en presencia de micelas de SDS que en agua.

c) Influencia de la concentración de SDS a [ureas] constante

La influencia de la concentración de SDS en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo se analizó en presencia de concentración constante de urea y alquilureas 0.0, 0.25, 0.50 y 1.0 M. Se trabajó a concentración inicial de FEN $4.5 \cdot 10^{-4}$ M y de CIH $1.27 \cdot 10^{-2}$ M. La concentración de SDS se variaba entre 0.0-0.16 M. Los valores de la constante de velocidad observada, k_0 , determinados en estas condiciones se recogen en las Tablas A-21 a A-31 del Apéndice I.

En la Figura 3.16 se representa la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de SDS a diferentes concentraciones de urea, y en la Figura 3.17, y a efectos comparativos, se representa la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de SDS en presencia de urea, metilurea, etilurea y tetrametilurea, todas ellas a la misma concentración. En ambas figuras se observa que la constante de velocidad observada, k_0 , incrementa con la concentración de SDS, pasa por un máximo y decrece a concentraciones de SDS todavía mayores.

El efecto catalítico, es decir, el valor máximo alcanzado para k_0 , decrece cuando se incrementa la concentración de urea o de alquilurea. Esa disminución en el grado de catálisis es todavía mayor incrementando el carácter hidrofóbico de la urea, como consecuencia de la protonación de las urea y derivados.

La existencia del máximo que se observa en las Figuras 3.16 y 3.17 se explica por la competición de dos efectos. Por una parte, al aumentar la concentración de SDS, se produce un efecto de concentración de los reactivos, ya que se incrementa la concentración de FEN y de H^+ en el pequeño volumen de la capa de Stern, con lo que aumenta la velocidad de reacción y ello da lugar al tramo ascendente en la representación gráfica de k_0 vs [SDS]. Por otro lado, al continuar añadiendo más SDS al medio de reacción, por una parte, se están añadiendo paralelamente más Na^+ (iones no reactivos) que compiten con los H^+ por los lugares disponibles de la capa de Stern y, por otra parte, se está aumentando el número de micelas presentes, es decir, el volumen de la pseudofase micelar, por lo que se está produciendo una dilución de los reactivos en este medio, con la consiguiente disminución de la velocidad de reacción.

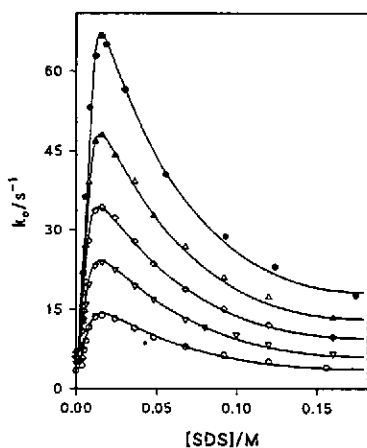


Figura 3.16. Influencia de la [SDS] en la k_0 a [urea] (●) 0.0 M, (Δ) 0.10 M, (◇) 0.25 M, (▽) 0.50 M y (○) 1.0 M.

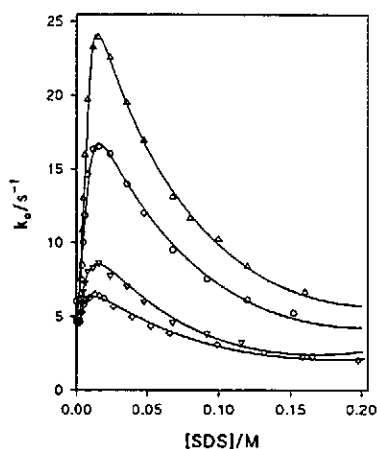
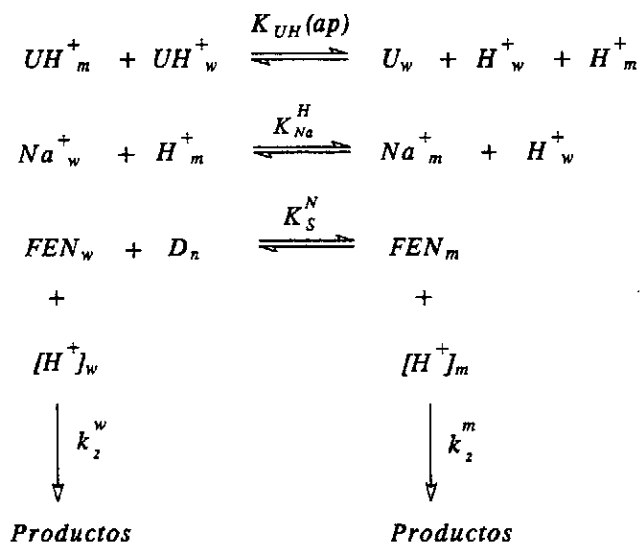


Figura 3.17. Influencia de la [SDS] en la k_0 a concentración 0.50 M de (Δ) urea, (○) MEU, (▽) ETU y (◇) TMU.

Estos resultados cinéticos se analizaron cuantitativamente por medio del modelo de la pseudofase con intercambio iónico [47][73]. Este tratamiento implica en nuestro caso; (a) la distribución del FEN entre la fase acuosa y micelar, esto es, $FEN_w + D_n = FEN_m$, donde D_n es la concentración de surfactante micelizado, con una constante de equilibrio de asociación del nitrito a la micela, K_S^N , de $79 M^{-1}$ en ausencia de ureas [16], (b) el intercambio entre los iones reactivos H^+ y los contraiones del surfactante Na^+ según: $Na_w^+ + H_m^+ = Na_m^+ + H_w^+$, variando la constante de equilibrio de intercambio iónico, K_{Na}^H , entre 0.6-1.0 [269], (c) la diferente reactividad en las fases acuosa y micelar y (d) la reducción de la concentración de protones como consecuencia de la protonación de la urea y alquilureas, según indica el Esquema 3.5

Teniendo en cuenta este esquema y la expresión de la constante de ionización ácida aparente, $K_{UH}(ap)$, de la urea en presencia de micelas de SDS definida por la ecuación (3.15), y por otra parte, como en las condiciones experimentales de trabajo la $[U] \gg [H^+]$, la concentración de urea será, $[U]_w = [U]_t$ y de modo análogo la concentración de protones vendrá dada por la ecuación (3.16):



Esquema 3.5

$$[H^+]_t = [H^+]_w + [H^+]_m + [UH^+]_w + [UH^+]_m \quad (3.16)$$

así, con las dos ecuaciones anteriores (3.15) y (3.16) se obtiene la ecuación (3.17):

$$[H^+]_w + [H^+]_m = [H^+]_t \frac{K_{UH}(ap)}{K_{UH}(ap) + [U]_t} \quad (3.17)$$

El tratamiento de los datos experimentales no resulta complicado si $K_{UH}(ap)$ no varía apreciablemente con la concentración de SDS, lo cual se verificó en el apartado anterior. Con esa suposición y teniendo en cuenta que la velocidad de la reacción global viene dada por la suma de las reacciones en las pseudofases acuosa y micelar, se obtiene la expresión de la ecuación (3.18) para la constante de velocidad observada.

$$k_o = \frac{K_{UH}(ap)}{K_{UH}(ap) + [U]_t} \frac{k_2^w [H^+]_t + ((k_2^m/V)K_S^N - k_2^w)m_H[D_n]}{1 + K_S^N[D_n]} \quad (3.18)$$

En esta ecuación k_2^w y k_2^m se refieren a la constante de reacción bimolecular en las fases acuosa y micelar, respectivamente, V es el volumen molar de la pseudofase micelar donde la reacción tiene lugar, y que ha sido definido como el volumen de la capa de Stern, el cual ha sido estimado como 0.14 M^{-1} por Bunton y colaboradores [78], y $m_H = [H^+]_m/[D_n]$ [186][188][189][265] se calcula por la ecuación (3.14).

Los datos experimentales se ajustaban a la ecuación (3.18) mediante el uso de técnicas de simulación que ya habían sido empleadas en otros estudios similares que aplican el modelo de pseudofase con intercambio iónico [187]-[190]. El ajuste de los datos experimentales se hacía de la siguiente forma: mediante un programa en *BASIC* se resuelve la ecuación de segundo orden (3.14), es decir, se obtienen los valores de m_H a cada concentración de D_n . El mismo programa crea un fichero con tres entradas de datos, correspondientes a los valores de k_0 , $[D_n]$ y m_H . Estos ficheros son luego leídos por un programa en *FORTRAN* que ajusta las tres variables a la ecuación (3.18).

Para la determinación de m_H se fijaban las constantes β , cmc y K_{Na}^H . Esta última se hacía variar entre 0.65-0.85. Para el ajuste a la ecuación (3.18) se fijaban los valores de k_2^w (determinado estudiando la reacción en agua) y $[H^+]_t$. Los valores utilizados para β estaban entre 0.75-0.40 dependiendo de la concentración y del tipo de urea empleada, los valores de la cmc variaban entre $1.5 \cdot 10^{-3}$ y $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en las condiciones de trabajo utilizadas. De esta forma se determinaron los parámetros desconocidos, la constante de asociación del nitrito de 1-feniletilo a las micelas de SDS, K_S^N , y la constante de velocidad en la fase micelar, k_m , definida esta última en la ecuación (3.19).

$$k_m = \frac{(k_2^m/V)K_{UH}(ap)}{K_{UH}(ap) + [U]_t} \quad (3.19)$$

Se encontró que valores de K_{Na}^H en el intervalo 0.70-0.80 conducían a buenos ajustes de los datos experimentales, obteniéndose resultados similares para los parámetros optimizados K_S^N y k_m . Por tanto, se utilizó un valor de 0.75 para K_{Na}^H en todos los casos, que es un valor que ya se ha utilizado en otros estudios previos con reacciones en medio ácido y en presencia de micelas de SDS. Los valores fijados para β , cmc y k_w , los valores optimizados para las constantes K_S^N , k_m y K_{Na}^H y los valores del cuadrado de la desviación *standard* (RMSD) de los puntos experimentales al modelo aparecen en la Tabla 3.7, siendo estos últimos indicadores de la bondad del ajuste. En las Figuras 3.16 y 3.17 se muestra el ajuste de los puntos experimentales a la ecuación teórica.

Tabla 3.7. Valores de las constantes de velocidad en las fases acuosa y micelar, k_w y k_m , y de asociación del FEN a las micelas de SDS, K_S^N , obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (3.18) para la hidrólisis ácida del FEN en presencia de micelas de SDS y diferentes ureas^a

[urea]/M	k_w/s^{-1}	β	$10^3 \cdot \text{cmc}/M$	k_m/s^{-1}	K_S^N/M^{-1}	$10^2 \cdot \text{RMSD}^b$
urea						
0.0 ^c	8.2	0.8	8.2	320	79	3.0
0.10	7.0	0.8	3.5	229	81	3.3
0.25	5.9	0.8	3.5	161	86	3.5
0.50	4.9	0.8	3.5	110	94	3.9
1.0	3.4	0.8	3.5	67	82	2.4
metilurea						
0.10	7.7	0.8	3.5	200	83	2.6
0.25	6.9	0.8	3.5	132	78.5	2.3
0.50	6.0	0.8	3.5	82	73	2.4
etilurea						
0.10	6.9	0.8	3.0	134	73	3.8
0.25	6.1	0.8	3.0	70	74	4.5
0.50	4.5	0.8	3.5	39	75	4.5
N,N-dimetilurea						
0.11 ^d	7.2	0.65	3.0	175	48	3.5
0.23 ^d	5.6	0.65	2.6	97	52	4.0
tetrametilurea						
0.10 ^d	7.4	0.75	3.0	159	38	4.8
0.25 ^d	5.7	0.75	2.0	83	35	4.5
0.50 ^d	4.6	0.65	1.6	45	30	4.7

^a $K_{Na}^H = 0.75$ ^b RMSD, raíz cuadrada de la desviación standard. ^cRef. [16]. ^d Ref. [252].

d) Efecto de la temperatura

Se realizó una estimación del efecto de la temperatura a 25 y 35 °C en la velocidad de reacción de la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en medio micelar de SDS en ausencia y en presencia de urea 1.0 M. La concentración de SDS se varió entre 0.0-0.2 M. Se trabajó a concentración inicial del FEN $4.5 \cdot 10^{-4}$ M y del CIH 0.0127 M. Los resultados experimentales están tabulados en las Tablas A-24, A-32 y A-33 del Apéndice I.

Del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (3.18) mediante el uso de técnicas de simulación tal como se explicó en el apartado anterior, se calculan los valores de la constante bimolecular de reacción en medio micelar de SDS, k_2^m , y de la constante de asociación del nitrito a las micelas de SDS, K_S^N , a las diferentes temperaturas de trabajo. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.8. Los valores utilizados en el ajuste para β , cmc y K_{Na}^H a 35 °C fueron prácticamente los mismos que los utilizados a 25 °C.

Los parámetros de activación que aparecen en la Tabla 3.9, variación de entalpía y de entropía, se obtuvieron a partir estos valores de k_2^m , aplicando la ecuación de Eyring (3.7) según la teoría del estado de transición.

Tabla 3.8. Valores de las constantes de velocidad en las fases acuosa y micelar, y de asociación del FEN a las micelas de SDS, obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (3.18) para la hidrólisis ácida del FEN en presencia de micelas de SDS a 25 y 35 °C

T/°C	k_w/s^{-1}	$k_2^w/M^{-1}s^{-1}$	k_m/s^{-1}	$k_2^m/M^{-1}s^{-1}$	K_S^N/M^{-1}
25 ^a	8.2	646	320 ±	44.8	79 ± 2
35	20	1575	660 ± 15	92.4	69 ± 3
25 (urea 1.0 M) ^b	3.4	268	67 ± 1	9.4	82 ± 3
35 (urea 1.0 M) ^b	8.3	653	156 ± 3	21.8	57 ± 3

^a Ref. [16]. ^b Los valores entre paréntesis se refieren a la concentración de urea.

Tabla 3.9. Parámetros de activación para la hidrólisis ácida del FEN en micelas de SDS, en ausencia y en presencia de urea.

medio	$\Delta H^\ddagger/kJmol^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/Jmol^{-1}K^{-1}$
SDS	52.7	-36.4
SDS-urea 1.0 M	61.7	-19.2

3.1.2.3. Discusión de los resultados

Los resultados obtenidos para K_S^N en presencia de urea, MEU y ETU prácticamente no difieren del valor determinado en agua. Esto podría indicar que, al menos en las condiciones experimentales de este trabajo, los efectos que puede tener la urea, MEU y ETU sobre la estructura del agua y de las micelas de SDS no son apreciables. Sin embargo, tanto la tetrametilurea como la N,N-dimetilurea reducen el valor de K_S^N , comparado con el que se obtiene en agua, lo que indica que incrementan la solubilidad del nitrito de 1-feniletilo en agua. Este resultado puede ser explicado por ambos mecanismos de acción de la urea: según el "mecanismo indirecto", la urea rompe la estructura del agua favoreciendo la solubilización del nitrito de alquilo y según el "mecanismo directo", el sustrato hidrofóbico, el nitrito de alquilo, es solvatado por la urea que reemplaza a las moléculas de agua. Cualquiera de estos dos efectos es más acusado en el caso de la DMU y de la TMU que en el caso de la urea, MEU ó ETU. Una confirmación de que la solubilización de la DMU y de la TMU en la superficie micelar debe ser significativa, es que el grado de ionización micelar, α , aumenta en presencia de esas dos ureas.

En cuanto a las constantes de velocidad obtenidas, se observa que la presencia de urea y sus derivados disminuyen la constante de velocidad observada, tanto en agua, k_w , como en la interfase micelar, k_m . Este efecto es consecuencia del carácter básico de las ureas, las cuales se protonan con facilidad, disminuyendo la concentración efectiva de uno de los reactivos, el H^+ . Por tanto, de acuerdo con la ecuación (3.19), representando los valores optimizados para k_m a diferentes concentraciones de urea, en la forma $1/k_m$ frente a $[U]$, se debiera encontrar un perfecto comportamiento lineal, como el que se puede ver en la Figura 3.18 para el caso de la urea, MEU y ETU. Del cociente entre la ordenada y la pendiente de esas representaciones se obtiene el valor de $K_{UH}(ap)$. Estos valores están recogidos en la Tabla 3.6, de modo que se pueden comparar con los obtenidos del estudio de la influencia de la concentración de ureas a concentración de SDS constante, apreciándose su similitud. Además, del valor obtenido para la ordenada y tomando el valor de $V = 0.14 M^{-1}$, se determinó la constante bimolecular de reacción en la interfase como $k_2^m \approx 45 M^{-1}s^{-1}$, que es el mismo valor que el obtenido en ausencia de ureas. Este resultado indica que la urea y sus derivados no modifican la polaridad de la interfase micelar, al menos en las condiciones experimentales objeto de estudio.

El que la presencia de la N,N-dimetilurea y de la tetrametilurea aumente el grado de ionización de las micelas, α , separando los grupos de cabeza del surfactante en las micelas, incremente la solubilidad del nitrito de 1-feniletilo en agua y disminuya considerablemente el valor de la constante de velocidad observada en la interfase micelar, indica que se solubilizan en la superficie micelar. Otro hecho que corrobora este comportamiento es que el valor de k_2^m disminuye al aumentar la concentración de urea, así en el caso de la TMU, a

concentración 0.10, 0.25 y 0.50 M, el valor de k_2^m , en unidades de $M^{-1}s^{-1}$, es 45.7, 42.2 y 39.5, respectivamente.

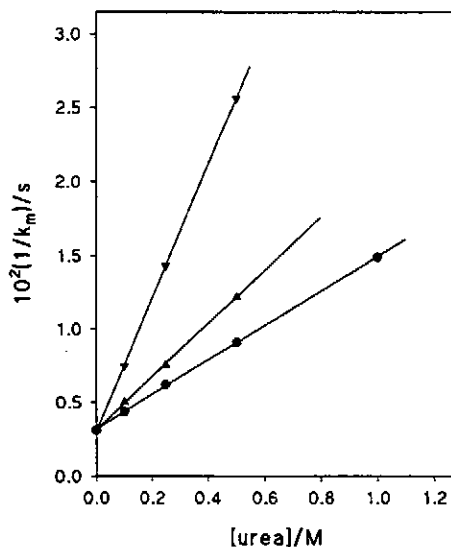


Figura 3.18. Representación gráfica de los datos $1/k_m$ vs. [urea] obtenidos en presencia de (●) urea, (▲) MEU y (▼) ETU según la ecuación (3.19).

El motivo por el cual las ureas sustituidas en presencia de SDS presenten un efecto de inhibición más acusado que la urea, es el resultado del menor carácter hidrofóbico de la urea frente a sus derivados alquílicos. De este modo al aumentar la hidrofobicidad del sustrato protonado, éste se asocia más a la micela, disminuyendo con ello en mayor proporción la concentración de protones efectiva. Una medida del carácter hidrofóbico de las ureas la podemos encontrar en el valor determinado para $K_{UH}(ap)$. Como se observa en la Tabla 3.6 el valor de $K_{UH}(ap)$ disminuye al aumentar la hidrofobicidad de la urea sustituida o al aumentar el grado de metilación de la molécula de urea. Este incremento del carácter básico en presencia de micelas de SDS ya se había encontrado en estudios análogos que involucran la presencia de otras bases débiles, como es el caso de las aminas [59].

En cuanto a los parámetros de activación obtenidos del estudio de la influencia de la temperatura en presencia de micelas se puede concluir que la urea no afecta al estado de solvatación de los reactivos o del estado de transición, pues la magnitud de la variación de la entalpía de activación, ΔH^\ddagger , para la reacción en micelas de SDS prácticamente no varía en presencia de urea. Sin embargo, el hecho de que la magnitud de la variación de la entropía de activación, ΔS^\ddagger , sea ligeramente mayor en presencia de urea podría indicar una modificación

en el estado de solvatación de los reactivos en la interfase micelar. De acuerdo con el "mecanismo directo" de acción de la urea, se podría producir un desplazamiento de moléculas de agua de la interfase. Evidentemente, y como consecuencia del estado más restringido en el movimiento de los reactivos en la interfase, la entropía de activación es este medio disminuye en comparación con el valor que toma en agua. Este efecto entrópico, junto con la menor polaridad de la interfase, constituyen la causa de la menor reactividad en la pseudofase micelar comparada con la reactividad en agua.

3.2. Influencia de amidas

El estudio que venimos de comentar realizado en presencia de ureas permitió la determinación de las constantes de acidez de estos compuestos, cuya característica de ser ácidos moderadamente fuertes ($K_a < 1$) hace que la determinación de las constantes de acidez de las ureas sea particularmente complicada.

Otros compuestos con características ácido-base similares a las que presentan las ureas, son las amidas. Por lo que, esta fue una de las razones que aconsejó ampliar el estudio realizado con ureas al caso de las amidas. Pues como hemos visto con las ureas, el estudio de la influencia de las amidas en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo provee un método simple y preciso para la determinación del pK_a tanto de las amidas como de las ureas, sin la necesidad de tener que utilizar condiciones experimentales drásticas. La determinación del pK_a de amidas ha sido realizada utilizando muy diversos métodos que van desde espectroscopía VIS-UV, RMN, espectroscopía Raman, métodos conductivimétricos y potenciométricos, entre otros, encontrándose, sin embargo, una gran discrepancia entre los valores determinados. Así, por ejemplo, para el pK_a de la acetamida la bibliografía reporta datos que van desde -1.4 a 0.1, es decir, una variación en un factor de 30 en el valor de la constante de acidez, K_a . El presente estudio proporciona, por tanto, un método indirecto para la determinación de estos parámetros a través del estudio cinético de una reacción muy simple y muy sensible a la concentración de protones presente en el medio de reacción y, además, se utiliza una técnica precisa, como es la absorción VIS-UV.

En segundo lugar, la inhibición observada en la reacción de hidrólisis en medio ácido del nitrito de 1-feniletilo en presencia de altas concentraciones de urea, se explicaba en base a dos efectos que operaban en el mismo sentido: la protonación de las ureas disminuye la concentración de protones en el medio de reacción, y, por otro lado, grandes concentraciones de alquilurea reducen la polaridad de las mezclas de reacción, lo cual contribuye también a

que la velocidad de la reacción sea menor. El estudio en presencia de amidas podía, en principio, clarificar más este segundo efecto por cuanto que amidas como la formamida, la metilformamida y la N-metilacetamida poseen constantes dieléctricas muy superiores a la del agua. Este hecho, permitiría aumentar la polaridad de las mezclas de reacción a altas concentraciones de amida, a diferencia de lo que ocurría con las ureas.

Por todo ello, el estudio comentado en la sección precedente de este mismo capítulo se ha ampliado al caso de la formamida (FMD), metilformamida (MFD), dimetilformamida (DMF), N-metilacetamida (MAC) y N,N-dimetilacetamida (DMAC). Las constantes dieléctricas ó permitividades relativas de estos compuestos aparecen en la bibliografía [254] como: DMF ($\epsilon = 36.7$ a 25°C), DMAC ($\epsilon = 37.8$ a 25°C), FMD ($\epsilon = 111$ a 20°C), MFD ($\epsilon = 182.4$ a 25°C) y MAC ($\epsilon = 191.3$ a 32°C).

3.2.1. Reacción en agua

El estudio cinético de la influencia de las amidas en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en agua se realizó utilizando la técnica de flujo detenido (*stopped flow*). El método de análisis cinético empleado fue el de integración, trabajando siempre en condiciones en las que el nitrito de alquilo era el reactivo en defecto. De este modo aplicando el método de aislamiento se obtiene el orden de reacción con respecto a dicho reactivo. El procedimiento de trabajo se ha descrito en la sección 3.1.1. La longitud de onda utilizada para todas las amidas fue siempre de 260 nm, tal como se había encontrado en el estudio espectral previo.

3.2.1.1. Influencia de la concentración del nitrito de 1-feniletilo

Aunque *a priori* las amidas FMD, DMF y DMA pueden considerarse como disolventes inertes a las reacciones de nitrosación, la MAC y la MFD, en principio, son sustratos posibles de sufrir nitrosación [270]-[272]. La posibilidad de que esto pueda tener lugar en nuestras condiciones de trabajo es pequeña si tenemos en cuenta la escala de tiempo en la que transcurre la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo, objeto del presente estudio. Sin embargo, como comprobación del método, se determinó, en primer lugar, el ajuste de los datos experimentales absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de pseudo-primer orden, ecuación (3.1). Los datos se obtuvieron trabajando a concentración inicial de FEN $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M y de amida 1.0 M

Las Figuras 3.19 y 3.20 representan dos ejemplos de la bondad del ajuste en medio acuoso, en presencia de FMD y MAC. La pendiente de las correspondientes líneas rectas nos da, en cada caso, la constante de velocidad de pseudo-primer orden o constante de velocidad

observada, k_0 . Los datos experimentales correspondientes a estas figuras se recogen en las Tablas A-34 y A-35 del Apéndice I.

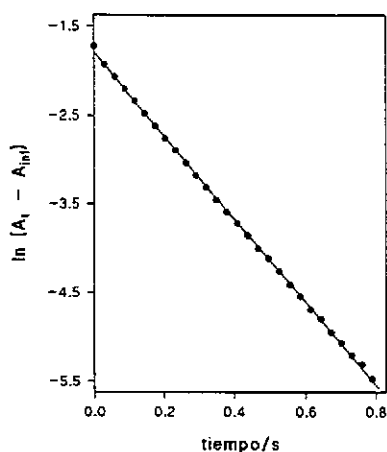


Figura 3.19. Orden uno respecto a la [FEN] en presencia de [FMD] = 1.0 M.

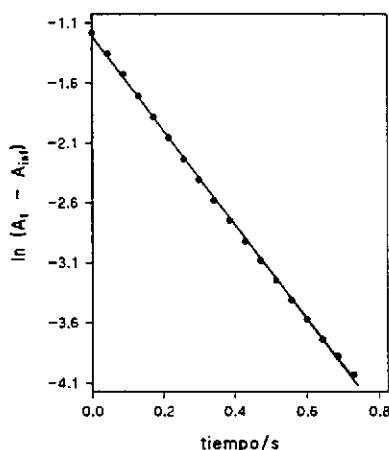


Figura 3.20. Orden uno respecto a la [FEN] en presencia de [MAC] = 1.0 M.

3.2.1.2. Influencia de la acidez

El orden de reacción con respecto a la concentración de protones se estudió en presencia de una concentración de amida fija y que se indica en la Tabla 3.10. Así, a la concentración inicial del FEN $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, se analizaba la influencia de la acidez del medio de reacción haciendo variar la concentración de HCl entre $(0.5-5.8) \cdot 10^{-2}$ M. Los resultados obtenidos para la constante de velocidad observada, k_0 , en función de la concentración de protones aparecen recogidos en la Tabla A-36 del Apéndice I. La Figura 3.21 es un ejemplo de la dependencia lineal de k_0 con la concentración de protones, ecuación (3.20), que se obtiene tanto en ausencia como en presencia de amidas. Esta figura presenta los datos experimentales para los casos representativos de la MAC y DMF. Los valores de la constante de velocidad de segundo orden, k_1 , obtenidos de la pendiente de dichas representaciones lineales figuran en la Tabla 3.10.

$$k_0 = k_1 [H^+] \tag{3.20}$$

Tabla 3.10. Valores de la constante de velocidad de segundo orden obtenidos de la influencia de la acidez en la hidrólisis ácida de FEN en agua

amida ^a	$k_1/M^{-1}s^{-1}$
FMD (1.0 M)	390 ± 8
MFD (1.0 M)	490 ± 7
DMF ^b (1.04 M)	432 ± 4
MAC (1.0 M)	355 ± 1
DMAC ^b (0.97 M)	263 ± 1

^a Los valores entre parentesis se refieren a la [amida]. ^b Ref. [252].

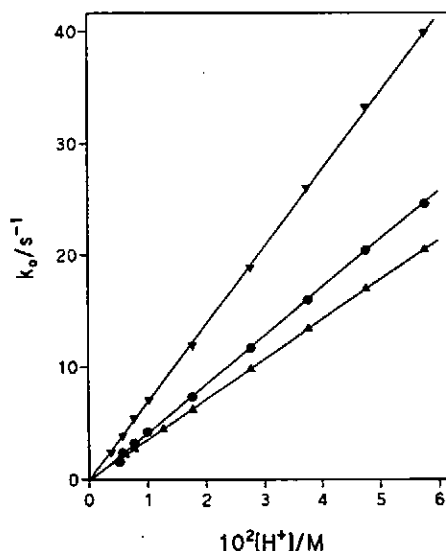


Figura 3.21. Orden uno respecto a la $[H^+]$ en (\blacktriangledown) ausencia de amidas, (\bullet) $[DMF] = 1.04 M$ y (\blacktriangle) $[MAC] = 1.0 M$.

3.2.1.3. Influencia de la concentración de amida

La influencia de la concentración de amidas a acidez constante se realizó trabajando con concentración inicial de FEN $6.0 \cdot 10^{-4}$ M y de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M. La concentración de amida se varió entre 0.0-4.5 M. Los valores de la constante de velocidad observada, k_0 , obtenidos a cada concentración de amida, aparecen recogidos en las Tablas A-37 a A-40 del Apéndice I.

En las Figuras 3.22 a 3.25 se representa la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de DMF, FMD, MFD y MAC. Las mismas gráficas presentan la linealización de los datos en la forma $1/k_0$ vs [amida]. Se observa que a concentraciones altas de amida, k_0 disminuye más deprisa de lo que predice la ecuación (3.21). Esta disminución tal y como ocurría en el caso de las ureas se atribuye a dos efectos, a la disminución de la concentración de protones por protonación de las amidas y a que a concentraciones altas de éstas, aparece además un efecto del medio, que tiene siempre la misma tendencia independientemente de que la amida disminuya (como en el caso de las ureas) o aumente la polaridad del medio de reacción. Los valores de los parámetros a y b de la ecuación (3.21) aparecen en la Tabla 3.11, siendo determinados a partir de los resultados obtenidos a [amida] ≤ 1.5 M.

$$k_0 = \frac{a}{b + [A]} \quad (3.21)$$

Tabla 3.11. Valores de los parámetros a y b obtenidos del ajuste de los datos cinéticos k_0 -[H⁺] a la ecuación (3.21)

amida	a/Ms^{-1}	b/M
FMD	10.5 ± 0.5	1.23 ± 0.75
MFD	20.0 ± 0.9	2.40 ± 0.12
DMF ^a	14.5 ± 0.5	1.71 ± 0.07
MAC	9.3 ± 0.5	1.11 ± 0.08
DMAC ^a	5.5 ± 0.2	0.65 ± 0.03

^a Ref. [252].

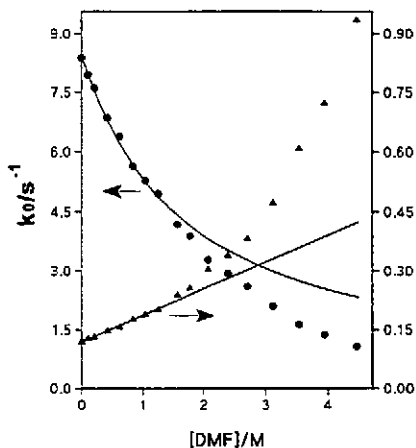


Figura 3.22. Influencia de la [DMF] en k_0 y sus inversos según la ecuación (3.21).

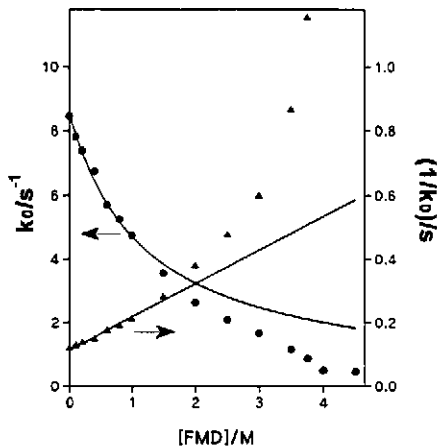
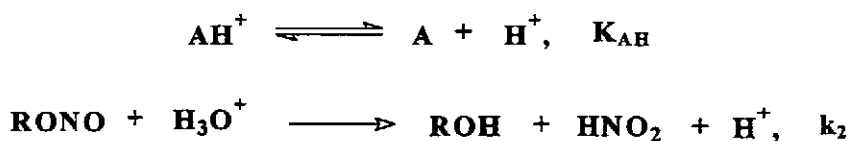


Figura 3.23. Influencia de la [FMD] en k_0 y sus inversos según la ecuación (3.21).

3.2.1.4. Discusión de resultados

El análisis de la influencia de la concentración de amida a concentración de protones constante indica que la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo es inhibida por la presencia de amidas. Esta inhibición puede ser explicada, del mismo modo que para el caso de las ureas, teniendo en cuenta la propiedad de las ureas de ser bases débiles y que se recoge en el Esquema 3.6.



Esquema 3.6

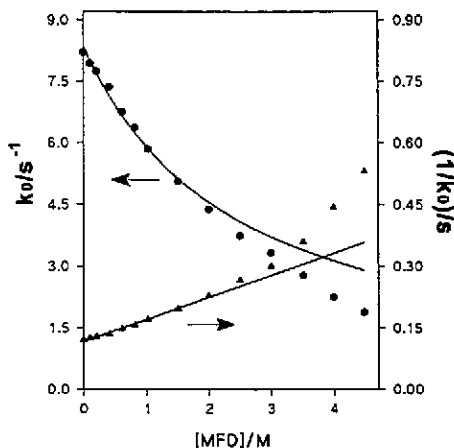


Figura 3.24. Influencia de la [MFD] en k_0 y sus inversos según la ecuación (3.21).

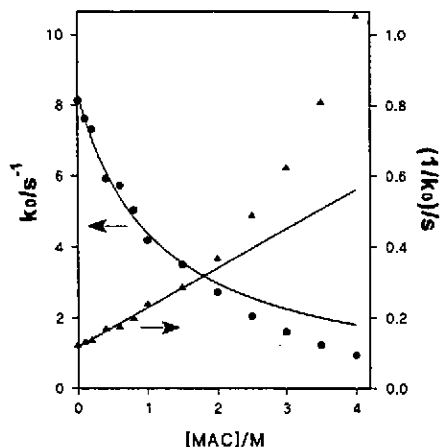


Figura 3.25. Influencia de la [MAC] en k_0 y sus inversos según la ecuación (3.21).

Es este esquema AH^+ representa la forma protonada de la amida, A la forma no protonada de la amida y K_{AH} la constante de ionización ácida de la amida. A partir de este esquema, y teniendo en cuenta que $[H^+]_t = [H^+] + [AH^+]$ y que $[A]_t = [A]$ ya que en todos los casos $[A] > 10 \cdot [H^+]$, se obtiene la expresión de la ecuación (3.22) para la constante de velocidad observada, k_0 .

$$k_0 = \frac{k_2 K_{AH} [H^+]_t}{K_{AH} + [A]} = k_1 [H^+] \quad (3.22)$$

Esta ecuación predice un comportamiento lineal de k_0 con la concentración total de protones, tanto en ausencia de amida como a concentración de amida constante, como experimentalmente se ha observado, y una variación no lineal con la concentración de amida a concentración de protones constante, como experimentalmente se ha obtenido. Este comportamiento es general si se trabaja con concentraciones de amida menores de 1.5 M.

La comparación de la ecuación (3.21) obtenida experimentalmente con la (3.22) deducida del Esquema 3.6 nos permite calcular K_{AH} , la constante de acidez de cada amida,

a partir del parámetro b , y del cociente entre a y b se obtiene la constante de reacción bimolecular, k_2 . Ambas constantes aparecen en la Tabla 3.12, junto con el valor de la constante dieléctrica recogido de la bibliografía para cada amida (ϵ), así como los valores publicados para las constantes de acidez de las amidas, K_{AH} , y el método que se ha seguido en cada caso para su determinación. En la misma tabla y a efectos comparativos se recogen los valores de k_1 obtenidos del análisis de la influencia de la concentración de amida a concentración de protones constante y del análisis de la influencia de la concentración de protones a concentración de amidas constante (estos últimos valores figuran también en la Tabla 3.10).

Tabla 3.12. Valores de la constante de velocidad de segundo orden, k_1 , de la constante de reacción bimolecular, k_2 , y de la constante de acidez, K_{AH} , de cada amida, obtenidas del estudio de la influencia de las amidas en la hidrólisis ácida del FEN

amida	ϵ^a	$k_1/M^{-1}s^{-1}$	$k_2/M^{-1}s^{-1}$	K_{AH}/M^b	K_{AH}/M^c	método
FMD ^d	111	390 ± 8	707	1.23	$0.76^g, 1.78^h$	espectro UV ⁱ
FMD ^e	111	371^f	672 ± 10	1.23 ± 0.07	3.02	potenciometría ^j
MFD ^d	182.4	490 ± 7	694	2.4	$0.30^g, 0.71^h$	espectro VIS ⁱ
MFD ^e	182.4	464^f	657 ± 8	2.4 ± 0.1	1.10	potenciometría ^j
DMF ^{d,m}	36.7	432 ± 4	685	1.71	$0.66^g, 1.55^h$	espectro VIS ⁱ
DMF ^{e,m}	36.7	422^f	668 ± 7	1.71 ± 0.07	1.02	potenciometría ^j
					15.8	conductividad ^k
MAC ^d	191.3	355 ± 1	675	1.11	$0.55^g, 1.29^h$	espectro VIS ⁱ
MAC ^e	191.3	346^f	657 ± 12	1.11 ± 0.08	0.16	potenciometría ^j
					2.63	conductividad ^k
					2.88	espectro UV ^l
DMAC ^{d,m}	37.8	263 ± 1	668	0.65	$0.24^g, 0.56^h$	espectro VIS ⁱ
DMAC ^{e,m}	37.8	264^f	670 ± 9	0.65 ± 0.03	1.90	conductividad ^k
					1.55	espectro UV ^l

^aConstantes dieléctricas a 25° C, excepto FMD a 20° C y MAC a 32° C, obtenidas de la ref. [254].

^bValores de K_{AH} obtenidos de nuestro trabajo. ^cValores de K_{AH} obtenidos de la bibliografía. ^dValores obtenidos de la influencia de la acidez a [amida] constante (Tabla 3.10). ^eValores obtenidos de la influencia de [amida] a $[H^+] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$. ^fEstimados a partir de k_2 y K_{AH} a [amida] = 1.0 M. ^g $I = 0.55$. ^hValores termodinámicos. ⁱRef. [273]. ^jRef. [274]. ^kRef. [275]. ^lRef. [276]. ^mRef. [252].

Para concentraciones de amida mayores que 1.5 M, la constante de velocidad observada, k_0 , decrece más rápidamente de lo que predice la ecuación (3.21) debido a un efecto del medio. Se observa que este efecto de inhibición es más acusado con las amidas más polares, así la constante de velocidad observada en ausencia de amidas es 14 veces más grande que en presencia de una concentración 4.0 M de FMD, mientras que es sólo 6 veces más grande que la determinada en presencia de DMF a la misma concentración. Pero, cuando los efectos del medio no son importantes, esto es, a $[\text{amida}] \leq 1.0 \text{ M}$, el efecto de inhibición es mayor para las amidas más básicas, en este caso la DMAC (*vide infra*).

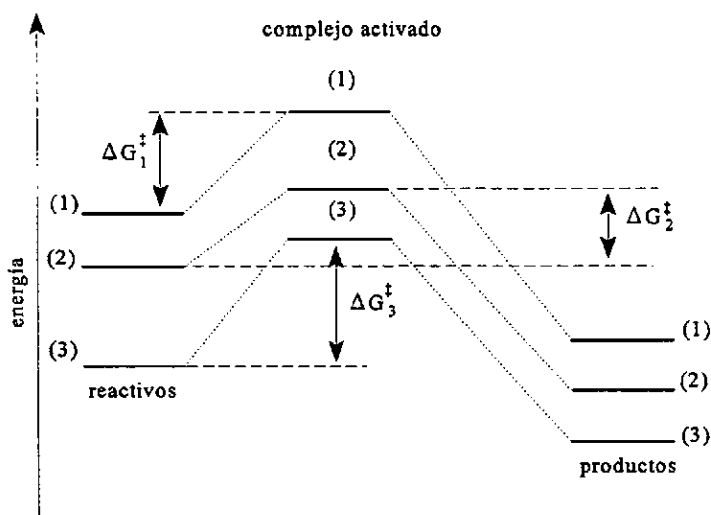
La hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo presenta importantes efectos del medio. La adición de DMF y DMAC (disolventes apróticos no donantes de enlace puente de hidrógeno, *non-HBD solvents*) en agua disminuye la constante dieléctrica de las mezclas correspondientes, mientras que, por el contrario, las disoluciones acuosas de FMD, MFD y MAC (disolventes próticos con posibilidad de dar enlaces puente de hidrógeno, *HBD solvents*) serán más polares que el agua, ya que se produce un aumento de la constante dieléctrica. Ambos efectos (aumento y disminución de la polaridad del medio de reacción) se observan en los resultados cinéticos que se obtienen a $[\text{amida}] \geq 1.5 \text{ M}$. En estas condiciones experimentales, la constante de velocidad observada, k_0 , decrece al aumentar la concentración de amida debido a dos factores: la reducción de la concentración efectiva de protones por la protonación de las amidas y un efecto del medio.

Según Reichardt [277], el efecto de las amidas puede ser comprendido teniendo en cuenta la solvatación de las diferentes especies que toman parte en la reacción objeto de estudio. Los reactivos, el nitrito de 1-feniletilo y los protones, y el complejo activado están solvatados, pero en diferente extensión. La solvatación de los productos de la reacción obviamente no tiene influencia en la velocidad de reacción.

Las amidas menos polares, DMF y DMAC, disminuyen la polaridad de las mezclas de reacción, por lo que la estabilización del complejo activado es mayor que la desestabilización de los reactivos, con la consiguiente disminución de la velocidad de reacción.

Por otra parte, como la carga está más localizada en el reactivo H^+ , que en el complejo activado, la solvatación del H^+ será más importante que la del complejo activado. Esta diferencia de solvatación entre los reactivos y el complejo activado será mayor para los disolventes próticos (*HBD solvents*), como FMD, MFD y MAC, los cuales aumentan la polaridad de las disoluciones acuosas, con lo que estabilizan fuertemente a los reactivos y desestabilizan al complejo activado, disminuyendo en mayor medida la velocidad de reacción. Por esta razón el efecto del medio que se observa a altas concentraciones de amida, es más acusado con las amidas de mayor constante dieléctrica. Todo lo explicado anteriormente se ilustra en el diagrama de energía del Esquema 3.7, para la reacción de hidrólisis ácida del

nitrito de 1-feniletilo en (1) disolución acuosa en presencia de las amidas menos polares, (2) agua y (3) disolución acuosa de las amidas más polares.



Esquema 3.7

La variación en los valores de K_{AH} obtenidos por otros métodos, como la espectroscopía VIS-UV y los métodos conductivimétricos y potenciométricos, tal como muestra la Tabla 3.12, indica la dificultad que supone la obtención de dichos valores. Por ello, es interesante poder calcular esos valores por este método indirecto que hemos propuesto en este estudio, a partir de medidas cinéticas. Este es un método basado en una técnica precisa, la absorción UV, en el cual se utiliza una reacción simple, perfectamente conocida y muy sensible a la concentración de protones, como es la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo, y sin la necesidad de utilizar condiciones drásticas de trabajo ni extrapolar los resultados.

Con el fin de apoyar las explicaciones sobre el papel de las amidas como un efecto del medio, se analizó la influencia de la concentración de formamida (FMD) en la nitrosación de una amina, la dibutilamina (DBA) por el nitrito de 1-feniletilo. De esta forma la sustitución del reactivo H^+ por una amina, donde la solvatación es mucho menos importante, podía aportar más información. Así se trabajó con una concentración de FEN $2.5 \cdot 10^{-4}$ M, de DBA $3.0 \cdot 10^{-3}$ M y de NaOH $5.1 \cdot 10^{-2}$ M. Los resultados obtenidos para la constante de velocidad de pseudoprimer orden se recogen en la Tabla 3.13, y como se puede ver, no existe efecto del medio en las condiciones que se han utilizado.

Tabla 3.13. Valores de la constante de velocidad observada, k_0 , obtenidos en la nitrosación en medio básico de DBA por FEN a diferentes concentraciones de FMD.

[FMD]/M	k_0/s^{-1}
0.00	$3.49 \cdot 10^{-4}$
0.10	$3.16 \cdot 10^{-4}$
0.25	$3.25 \cdot 10^{-4}$
0.50	$3.74 \cdot 10^{-4}$
0.75	$3.28 \cdot 10^{-4}$
1.03	$3.27 \cdot 10^{-4}$

3.2.2. Reacción en SDS

Una vez estudiada la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de amidas en medio acuoso, analizamos el mismo proceso en medio micelar de SDS.

Las medidas cinéticas se realizaron utilizando la técnica de flujo detenido (*stopped-flow*). El método de análisis cinético empleado fue el de integración, trabajando siempre en condiciones en que el nitrito de alquilo era el reactivo en defecto. De este modo aplicando el método de aislamiento se obtiene el orden de reacción con respecto a dicho reactivo. El procedimiento de trabajo que se ha seguido para la obtención de los datos cinéticos, se ha descrito anteriormente.

El objetivo perseguido al extender el estudio realizado en medio acuoso en presencia de amidas, al medio micelar de SDS es analizar la influencia de las amidas en la estructura micelar de las disoluciones acuosas de SDS. Para una caracterización más completa de la estructura micelar del SDS en presencia de amidas se han utilizado diversas técnicas para la obtención de diversos parámetros característicos de las disoluciones microheterogéneas. Así, se realizaron medidas de fluorescencia para la determinación de la concentración micelar crítica, *cmc*, de los números de agregación, *N*, y de la polaridad del interior de la micela. Las medidas de la conductividad eléctrica de las disoluciones micelares proveen información del grado de ionización de las micelas, α , y también de la *cmc*, y por último, el estudio de los efectos micelares producidos en la reacción de hidrólisis del nitrito de 1-feniletilo proveen información del comportamiento de las amidas en presencia de micelas aniónicas de SDS, así como de los efectos que aquéllas producen en la estructura del agua y de las propias micelas.

3.2.2.1. Influencia de amidas en la concentración micelar crítica del SDS

La determinación de los valores de la *cmc* del SDS en presencia de amidas se llevó a cabo mediante estudios de conductividad, de fluorescencia y medidas cinéticas.

Las medidas de conductividad de disoluciones acuosas de SDS en ausencia y en presencia de amidas a concentración constante de las mismas e igual a 0.5 y 1.0 M, se realizaron variando la concentración de SDS entre $5.0 \cdot 10^{-2}$ y $1.5 \cdot 10^{-4}$ M. Los pares de datos experimentales conductividad específica-[SDS] están recogidos en las Tablas A-41 a A-48 del Apéndice I. En la Figura 3.26 se muestra la variación de la conductividad específica con la concentración de SDS en ausencia de amidas y en presencia de MAC a concentración constante 0.5 y 1.0 M.

La *cmc* del SDS en esas condiciones experimentales (en presencia de una concentración constante de amida) se determina a partir del punto de intersección correspondiente a las dos rectas de distinta pendiente que se obtienen antes, S_1 , y después, S_2 , de la *cmc*, recogiéndose esos valores en la Tabla 3.14. Como se puede apreciar en dicha tabla, se observa un ligero incremento en el valor de la *cmc* al aumentar la concentración de amida.

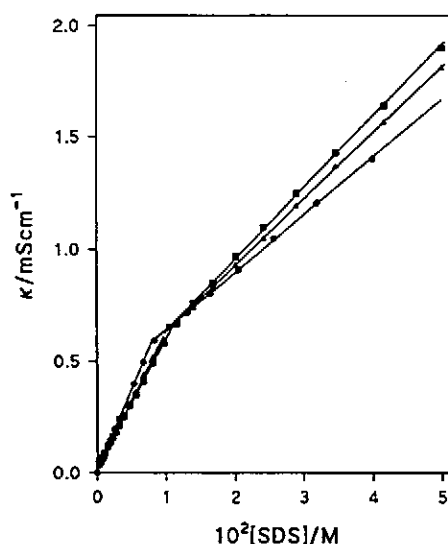


Figura 3.26. Conductividad específica vs. [SDS] en ausencia de HCl, (●) sin adición de amidas, (▲) con MAC 0.50 M y (■) con MAC 1.0 M.

Tabla 3.14. Valores de *cmc*, de *N* y del grado de neutralización micelar, β

amida ^a	$10^3 \cdot cmc$ ^b	pendiente ^c	<i>N</i> ^d	<i>S</i> ₁ ^e	<i>S</i> ₂ ^e	β ^f (β ^g)
—	3.5 ^h , 8.0 ⁱ	3244 ± 60	55	73.7 ± 0.2	25.6 ± 0.1	0.79 (0.65)
FMD (0.5)	3.6 ^h , 8.2 ⁱ	—	67	68.7 ± 0.2	27.3 ± 0.06	0.77 (0.60)
FMD (1.0)	4.2 ^h , 8.7 ⁱ	1444 ± 36	66	66.7 ± 0.2	28.6 ± 0.1	0.75 (0.57)
MFD (0.5)	3.6 ^h , 8.5 ⁱ	—	62	66.0 ± 0.1	29.0 ± 0.1	0.75 (0.56)
MFD (1.0)	4.5 ^h , 8.2 ⁱ	1332 ± 49	61	62.8 ± 0.2	31.6 ± 0.1	0.71 (0.48)
DMF (0.5)	3.8 ^h , 8.7 ⁱ	1308 ± 32	60	64.7 ± 0.1	30.7 ± 0.1	0.71 (0.53)
DMF (1.0)	4.5 ^h , 10.1 ⁱ	965 ± 59	44	58.8 ± 0.2	32.4 ± 0.2	0.71 (0.45)
MAC (0.5)	3.5 ^h , 9.6 ⁱ	1293 ± 42	60	63.2 ± 0.1	29.7 ± 0.2	0.72 (0.53)
		1292 ± 5	52	—	—	—
MAC (1.0)	3.8 ^h , 11.5 ⁱ	1202 ± 50	55	57.0 ± 0.2	31.8 ± 0.3	0.63 (0.44)
	4.3 ^j	1159 ± 16	45	—	—	—

^a Los valores entre paréntesis corresponden a la concentración de amida/*M*. ^b en *M*. ^c Pendiente de la representación de $\ln(I_0/I)$ frente a $[CPyC]$, definida en la ecuación (3.23). ^d a $[SDS] = 0.05 M$. ^e en $\Omega^1 \text{equi}^{-1} \text{cm}^2$. ^f Obtenidos por el método de Evans, ecuación (3.10). ^g Obtenidos por el método de las pendientes. ^h Obtenidos cinéticamente a $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$. ⁱ Obtenidos por medidas de conductividad en ausencia de HCl. ^j Obtenidos por fluorescencia.

Las medidas de fluorescencia se realizaron, por tanto, en disoluciones muy diluidas de pireno, a concentración $2 \cdot 10^{-6} M$, para evitar la formación de excímero, y en las mismas condiciones experimentales, de concentración de HCl $1.27 \cdot 10^{-2} M$ y de amida 1.0 M, que las utilizadas para llevar a cabo las medidas cinéticas. La excitación del pireno se realizaba a una longitud de onda de 336 nm y la emisión de fluorescencia se registraba a 373 y 384 nm, que se corresponden, respectivamente, con las longitudes de onda del máximo de intensidad de las bandas del primer y tercer pico de la estructura vibracional del monómero de pireno. Las intensidades correspondientes al primer, *I*_I, y tercer, *I*_{III}, picos de vibración se registraban en función de la concentración de SDS. En ausencia de micelas de SDS, esto es, por debajo de la *cmc*, el entorno polar de las moléculas de agua rodea a los monómeros de pireno, mientras que en presencia de micelas de SDS, es decir, a concentraciones de SDS por encima de la *cmc*, debido a la alta hidrofobicidad de las moléculas de pireno, éste se solubiliza, mayoritariamente, cerca o en el *core* de las micelas (que presenta las características de un disolvente hidrocarbonado) por lo que el microentorno que rodea a las moléculas de pireno es menos polar.

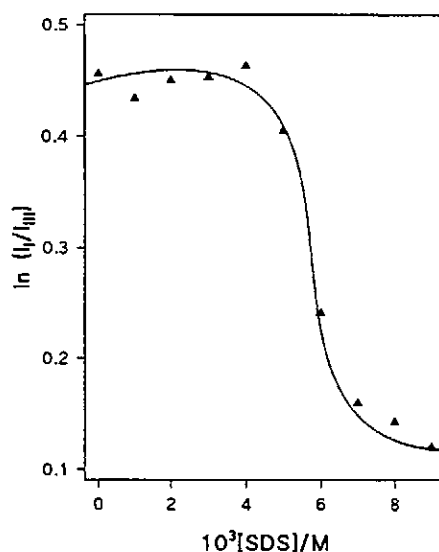


Figura 3.27. Influencia de la [SDS] en el cociente de intensidades de fluorescencia I_I e I_{III} a $[\text{HCl}] = 1.27 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ y $[\text{MAC}] = 1.0 \text{ M}$.

Los datos experimentales de I_I e I_{III} obtenidos en presencia de una concentración constante 1.0 M de MAC y a diferentes concentraciones de SDS están recogidos en la Tabla A-49 del Apéndice I. En la Figura 3.27 se representa la variación con la concentración de SDS del cociente entre las intensidades de fluorescencia correspondientes al primer y tercer picos de la estructura vibracional del monómero de pireno, I_I/I_{III} . Se observa un cambio brusco cuando se forman las micelas de SDS. Por tanto, la relación I_I/I_{III} por debajo de la *cmc* tendrá un valor constante en torno a 1.6, y la relación I_I/I_{III} por encima de la *cmc*, o lo que es lo mismo, cuando existen micelas de SDS, presentara un valor constante próximo a 1.1, tal como encontraron Kalyanasundaram y Thomas [60].

En la Tabla 3.14 también se recogen los valores obtenidos cinéticamente para la *cmc*. en presencia de HCl $1.27 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Estos valores son menores que los determinados por conductividades como consecuencia de la presencia de un electrolito como es el HCl [75], pues la presencia de electrolitos disminuye el espesor de la atmósfera iónica que rodea a los grupos iónicos de cabeza del surfactante, con lo que decrecen las repulsiones eléctricas entre ellos.

3.2.2.2. Influencia de amidas en el número de agregación de las micelas de SDS

El número de agregación de las micelas de SDS en presencia de amidas se calculó por fluorescencia, mediante desactivación del pireno por colisión con cloruro de N-cetilpiridinio (CPyC).

El método utilizado para el cálculo de los números de agregación, desarrollado por Turro y Yekta [146], se basa en el marcado de las micelas con una prueba fluorescente, pireno en este caso, y posterior medida de la intensidad de emisión de fluorescencia antes y después de la adición de un desactivador (*quencher*), el cloruro de N-cetilpiridinio, que desactiva las moléculas de pireno por colisión.

El desarrollo teórico que relaciona el número de agregación de las micelas con la intensidad de fluorescencia observada, se ha comentado en el Informe Bibliográfico, obteniéndose para el caso en que la prueba y el desactivador, Q , sean inmóviles (estáticos) la ecuación (3.23).

$$\ln(I_0/I) = \frac{N [Q]}{[SDS] - cmc} \quad (3.23)$$

Se midieron, por tanto, los cambios producidos en la intensidad de fluorescencia del primer pico de la estructura vibracional de los monómeros de pireno por la presencia de distintas concentraciones de cloruro de N-cetilpiridinio. Se trabajó con una concentración de pireno $2.8 \cdot 10^{-6}$ M, de SDS 0.05 M, de amida 0.5 y 1.0 M, y siempre en presencia de una concentración de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M, con el propósito de obtener información de la estructura de las micelas en las mismas condiciones experimentales en que se llevaron a cabo las determinaciones cinéticas. La concentración de cloruro de N-cetilpiridinio (CPyC) se hacía variar entre $(0.8-3.5) \cdot 10^{-4}$ M.

Los valores experimentales de I_1 en función de la concentración de CPyC se recogen en las Tablas A-50 a A-55 del Apéndice I. La representación gráfica de los datos en la forma $\ln I_0/I$ vs [CPyC] da una línea recta, como predice la ecuación (3.23) de cuya pendiente se obtiene el número de agregación, N , si previamente se conoce el valor de la concentración micelar crítica. La Figura 3.28 es un ejemplo de dicha representación para el caso de los datos determinados en presencia de una concentración constante de DMF y FMD. Los valores que así se han obtenido para N figuran en la Tabla 3.14.

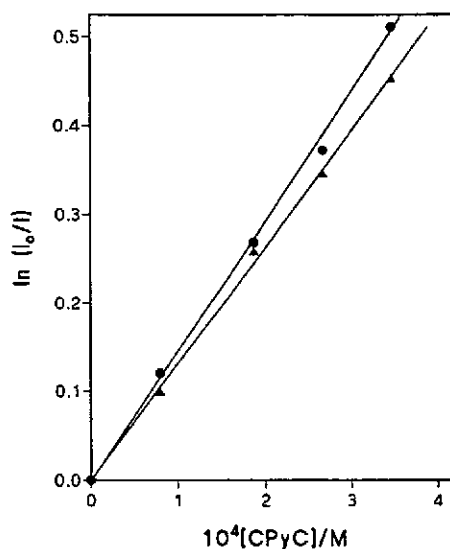


Figura 3.28. Influencia de la [CPyC] sobre el $\ln(I_0/I)$ a [SDS] = 0.05 M, [HCl] = 0.0127 M y (●) [FMD] = 1.0 M y (▲) [DMF] = 0.50 M.

3.2.2.3. Influencia de amidas en el grado de ionización micelar

El valor del grado de ionización micelar, α , se calculó a partir de las medidas de conductividad de disoluciones acuosas de SDS en ausencia y en presencia de amidas a concentración constante de las mismas e igual a 0.5 y 1.0 M. La concentración de SDS se varió entre $5.0 \cdot 10^{-2}$ y $1.5 \cdot 10^{-4}$ M. Los valores experimentales están recogidos en las Tablas A-41 a A-48 del Apéndice I.

Utilizando los valores de las pendientes obtenidas de las representaciones lineales de la conductividad específica frente a la concentración de SDS por encima y por debajo de la *cmc*, tal como se muestra en la Figura 3.26, se determinaron los valores de α utilizando el método de las pendientes [142] y el método de Evans [143]. En el Informe Bibliográfico y en este mismo capítulo, se han comentado ambos métodos, insistiendo en las diferencias que existen entre los valores del grado de neutralización de la micela, β , calculados por uno y otro método, según los datos que figuran en la Tabla 3.14. Se han utilizado los valores de β calculados por el método de Evans para el posterior ajuste de los datos cinéticos.

3.2.2.4. Orden uno con respecto a la concentración del nitrito de 1-feniletilo

Del mismo modo que en medio acuoso se comprobó el orden de reacción con respecto a la concentración del nitrito de 1-feniletilo, para verificar que tanto la MAC como la MFD, no sufren reacción de nitrosación en nuestras condiciones de trabajo, ya que en principio son sustratos susceptibles de sufrir dicha reacción, se llevó a cabo la misma comprobación en presencia de micelas de SDS.

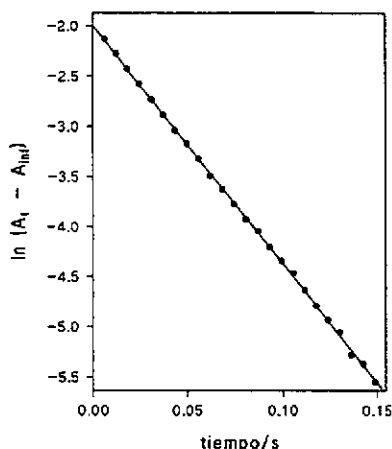


Figura 3.29. Orden uno respecto a la [FEN] a [FMD] = 1.0 M y [SDS] = 0.03 M.

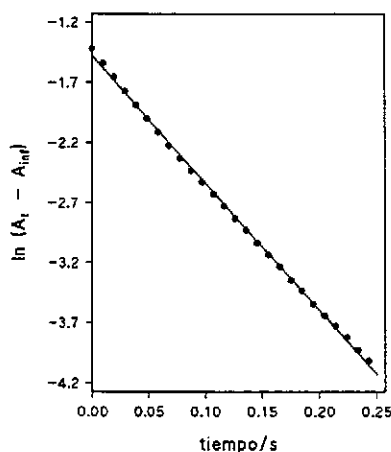


Figura 3.30. Orden uno respecto a la [FEN] a [MAC] = 1.0 M y [SDS] = 0.03 M.

Se realizó, por tanto, el ajuste de los datos experimentales absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de pseudo-primer orden, ecuación (3.1). Estos datos fueron medidos a concentración constante de FEN $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M, de amida 1.0 M y de SDS $3.0 \cdot 10^{-2}$ M. Las Figuras 3.29 y 3.30 representan dos ejemplos de la bondad del ajuste en medio micelar de SDS, tanto en presencia de FMD como de MAC. La pendiente de las correspondientes líneas rectas nos da, en cada caso, la constante de velocidad observada o de pseudo-primer orden, k_0 .

3.2.2.5. Influencia de la concentración de amidas a [SDS] constante

La influencia de la concentración de amidas a concentración constante de SDS en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo se realizó a concentración inicial de FEN $4.5 \cdot 10^{-4}$ M y de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M. Los resultados así obtenidos se recogen en las Tablas A-58 a A-62 del Apéndice I.

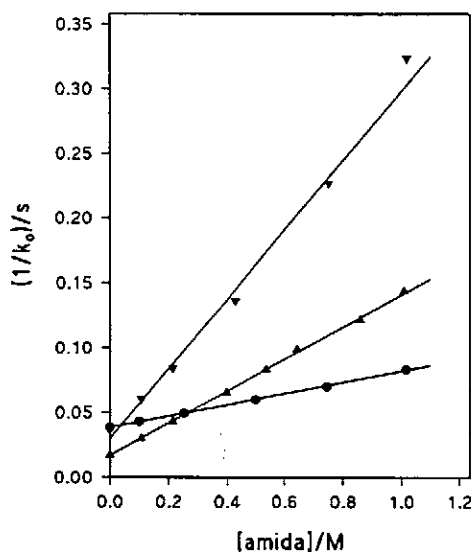


Figura 3.31. Influencia de la [DMAC] sobre la inversa de la k_0 a (▲) [SDS] = 0.012 M y (▼) [SDS] = 0.10 M; y de la [MFD] a (●) [SDS] = 0.10 M.

En la Figura 3.31 se representa, en su forma linealizada, la variación de k_0 con la concentración de MFD y DMAC a diferentes concentraciones de SDS. Siguiendo el mismo proceso de análisis que se describió para la influencia de la concentración de amidas en agua, los datos se ajustaban a la ecuación (3.22), en la cual la constante de ionización ácida de la forma protonada de las amidas, K_{AH} , se convierte en la constante de ionización ácida aparente, $K_{AH}(ap)$, definida por la ecuación (3.24). Los valores que se obtienen de $K_{AH}(ap)$ trabajando con concentraciones diferentes de SDS se recogen en la Tabla 3.15.

$$K_{AH}(ap) = [A^-]_w \frac{[H^+]_w + [H^+]_m}{[AH^-]_w + [AH^-]_m} \quad (3.24)$$

Tabla 3.15. Condiciones experimentales y constantes de ionización ácida aparente de la forma protonada de las amidas, obtenidas a concentración de SDS constante y de amida variable

amida	[SDS]/M	$K_{AH}(ap)/M$	$k_0/k_0^{1M^a}$	$k_0/k_0^{1M^b}$
FMD	0.010	1.03	1.9	1.8
FMD	0.10	1.23	1.8	—
MFD	0.010	0.750	2.2	1.4
MFD	0.10	0.813	2.9	—
DMF	0.005	0.312	4.3	1.6
DMF	0.010	0.320	4.8	—
DMF	0.10	0.358	3.9	—
MAC	0.010	0.255	5.4	1.9
DMAC ^c	0.006	0.175	8.4	2.75
DMAC ^c	0.024	0.142	8.3	—
DMAC ^c	0.10	0.155	8.9	—

^a Valores de la relación de las constantes de velocidad observadas en ausencia y en presencia de 1.0 M de amida en micelas de SDS. ^b Valores de la relación anterior en H₂O ^c Ref. [252].

Se observa una constancia en los valores obtenidos para $K_{AH}(ap)$ al variar la concentración de SDS. Esta constancia en $K_{AH}(ap)$ al variar la concentración de SDS es consecuencia de las condiciones experimentales utilizadas, ya que $[amida] > 10 \cdot [H^+]$, y también de la naturaleza de los cationes AH^+ , que se asocian más a las micelas de SDS por ser ácidos más blandos que el H^+ o el Na^+ , según el principio de ácidos y bases duros y blandos [266].

La fuerte asociación por efecto electrostático de la forma protonada de las amidas, AH^+ , a las micelas de SDS, hace que $K_{AH}(ap)$ disminuya en presencia de micelas de SDS si se compara con los valores de K_{AH} de la Tabla 3.12 obtenidos en disolución acuosa, lo cual significa que las amidas son más básicas en presencia de micelas de SDS que en agua. También se observa que dicho incremento del carácter básico de las amidas en presencia de micelas de SDS es mayor cuanto más complicada es la estructura de la amida, que aumenta la polarizabilidad del catión amidinio. Esto implica una mayor asociación a la superficie

micelar y la consiguiente reducción de la concentración de protones en dicha superficie, lo cual explica los efectos comparativos de las diferentes amidas que se muestran en la Figura 3.34 (*vide infra*).

En la Tabla 3.15 también se muestran los valores obtenidos para la relación entre la constante de velocidad observada en ausencia y en presencia de una concentración 1.0 M de amida, tanto en medio acuoso como en medio micelar de SDS. Se observa que los valores de dicha relación en agua son muy similares, salvo en el caso de la DMAC que es mucho más básica que las otras amidas, mientras que en presencia de micelas de SDS y en un intervalo de concentración de amida en el que los efectos del medio son despreciables, se produce un aumento del valor de la relación al aumentar el grado de metilación de la amida, lo cual indica que el efecto de inhibición es más acusado al aumentar el carácter básico de la amida que sigue la misma tendencia de aumento.

3.2.2.6. Influencia de la concentración de SDS a [amida] constante

La influencia de la concentración de SDS en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo se llevó a cabo en presencia de cantidades fijas de las diferentes amidas, DMF, FMD, MFD, MAC y DMAC. Se trabajó a concentración inicial de FEN $6.0 \cdot 10^{-4}$ M y de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M. La concentración de SDS se varió entre 0.0 y 0.22 M. Los valores de la constante de velocidad observada, k_0 , determinados en estas condiciones se recogen en las Tablas A-63 a A-79 del Apéndice I.

En las Figuras 3.32 y en la Figura 3.33 se representa la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de SDS a diferentes concentraciones de DMF y de MAC, y en la Figura 3.34, y a efectos comparativos, se representa la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de SDS en presencia de FMD, MFD, DMF, MAC y DMAC. En ambas figuras se observa que la constante de velocidad observada, k_0 , incrementa con la concentración de SDS, pasa por un máximo y decrece a concentraciones todavía mayores. El efecto catalítico, es decir, el valor máximo alcanzado para k_0 , decrece cuando se incrementa la concentración de amida, ya que la protonación de las amidas reduce los H^+ y ese efecto es todavía más acusado al aumentar el grado de metilación de la amida, según la secuencia FMD < MFD < DMF < MAC < DMAC.

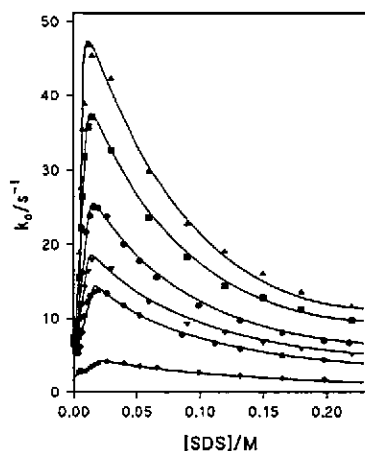


Figura 3.32. Influencia de la [SDS] en la k_0 a [DMF] (\blacktriangle) 0.10, (\blacksquare) 0.25, (\bullet) 0.52, (\blacktriangledown) 0.75, (\bullet) 1.04 y (\blacklozenge) 2.44 M.

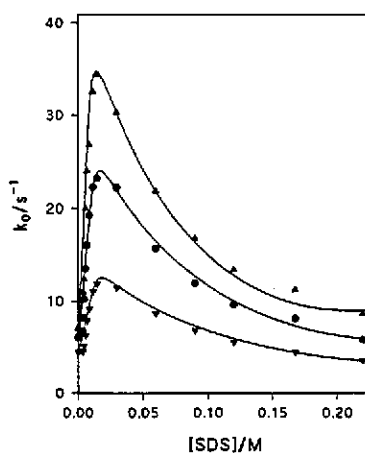


Figura 3.33. Influencia de la [SDS] en la k_0 a [MAC] (\blacktriangle) 0.25 M, (\bullet) 0.50 M y (\blacktriangledown) 1.0 M.

La existencia del máximo que se observa en las Figuras 3.32 a 3.34 se explica por la competición de dos efectos. Por una parte, al aumentar la concentración de SDS, se produce un efecto de concentración de los reactivos, ya que se incrementa la concentración de FEN y de H^+ en el pequeño volumen de la capa de Stern, con lo que aumenta la velocidad de reacción y ello da lugar al tramo ascendente en la representación gráfica de k_0 vs [SDS]. Por otro lado, al continuar añadiendo más SDS al medio de reacción, por una parte, se están añadiendo paralelamente más Na^+ (iones no reactivos) que compiten con los H^+ por los lugares disponibles de la capa de Stern y, por otra parte, se está aumentando el número de micelas presentes, es decir, el volumen de la pseudofase micelar, por lo que se está produciendo una dilución de los reactivos en este medio, con la consiguiente disminución de la velocidad de reacción.

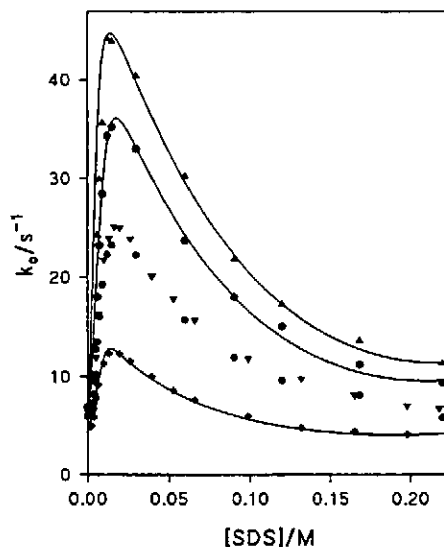
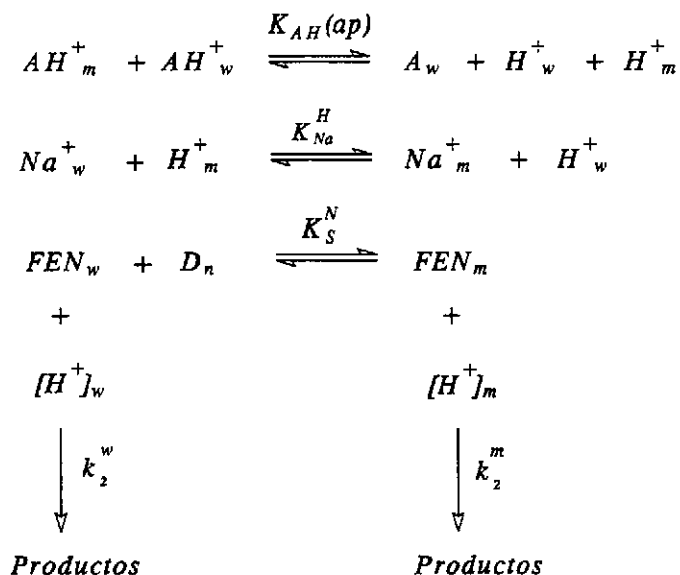


Figura 3.34. Influencia de la [SDS] en la k_0 a una concentración 0.50 M de (\blacktriangle) FMD, (\bullet) MFD, (\blacktriangledown) DMF, (\bullet) MAC y (\blacklozenge) DMAC.

Como ya se describió para el caso de las ureas, los resultados cinéticos se analizaron cuantitativamente por medio del modelo de la pseudofase con intercambio iónico [47][73]. Tal como ya se había explicado anteriormente, este tratamiento implica; (a) la distribución del FEN entre las fases acuosa y micelar, con una constante de equilibrio de asociación del nitrito a la micela, K_S^N , de 79 M^{-1} en ausencia de amidas [16], (b) el intercambio entre los iones reactivos H^+ y los contraiones del surfactante Na^+ , variando la constante de equilibrio de intercambio iónico, K_{Na}^{H} , entre 0.6-1.0 [269], (c) la diferente reactividad en las fases acuosa y micelar y (d) la reducción de la concentración de protones como consecuencia de la protonación de las amidas, según indica el Esquema 3.8.

Teniendo en cuenta el Esquema 3.8 y la expresión de la constante de ionización ácida aparente, $K_{\text{AH}}(\text{ap})$, de las amidas en presencia de micelas de SDS definida por la ecuación (3.24), y por otra parte, como en las condiciones experimentales de trabajo la $[\text{amida}] \gg [\text{H}^+]_t$, la concentración de amida será, $[A]_w = [A]_t$ y de modo análogo la concentración de protones vendrá dada por la ecuación (3.25):

$$[\text{H}^+]_t = [\text{H}^+]_w + [\text{H}^+]_m + [\text{AH}^+]_w + [\text{AH}^+]_m \quad (3.25)$$



Esquema 3.8

así, con las dos ecuaciones anteriores (3.24) y (3.25) se obtiene la ecuación (3.26):

$$[H^+]_w + [H^+]_m = [H^+]_i \frac{K_{AH}(ap)}{K_{AH}(ap) + [A]_i} \quad (3.26)$$

El tratamiento de los datos experimentales no resulta complicado si $K_{AH}(ap)$ no varía apreciablemente con la concentración de SDS, lo cual se verificó en el apartado anterior. Con esta suposición y teniendo en cuenta que la velocidad de la reacción global viene dada por la suma de las reacciones en las pseudofases acuosa y micelar, se obtiene la expresión de la ecuación (3.27) para la constante de velocidad observada.

$$k_o = \frac{K_{AH}(ap)}{K_{AH}(ap) + [A]_i} \frac{k_2^w [H^+]_i + ((k_2^m/V)K_S^N - k_2^w)m_H[D_n]}{1 + K_S^N[D_n]} \quad (3.27)$$

En esta ecuación k_2^w y k_2^m se refieren a las constantes de reacción bimoleculares en las fases acuosa y micelar, respectivamente, V es el volumen molar de la pseudofase micelar donde la reacción tiene lugar, y que ha sido definido como el volumen de la capa de Stern, y siendo estimado como 0.14 M^{-1} por Bunton y colaboradores [78], y $m_H = [H^+]_m / [D_n]$ [186][188][189][265] se calcula por la ecuación (3.14).

Los datos experimentales se ajustaban a la ecuación (3.27) siguiendo el mismo proceso de simulación que hemos comentado para el caso de las ureas. En las Figuras 3.32 a 3.34 se muestra el ajuste de los puntos experimentales a dicha ecuación.

Para la determinación de m_H se fijaban las constantes β , cmc y K_{Na}^H . Esta última se hacía variar entre 0.65-0.85. Para el ajuste a la ecuación (3.27) se fijaban los valores de k_2^w (determinado estudiando la reacción en agua) y $[H^+]_t$. Los valores utilizados para β eran los determinados previamente a partir de las medidas de conductividad por el método de Evans (Tabla 3.14), los valores de la cmc eran los calculados cinéticamente o por fluorescencia (Tabla 3.14). De esta forma se determinaron los parámetros desconocidos, K_S^N y k_m , esta última definida en la ecuación (3.28).

$$k_m = \frac{(k_2^m / V) K_{AH}(ap)}{K_{AH}(ap) + [A]_t} \quad (3.28)$$

Se encontró que valores de K_{Na}^H en el intervalo 0.7-0.8 conducían a buenos ajustes de los datos experimentales, obteniéndose resultados similares para los parámetros optimizados K_S^N y k_m . Por tanto se utilizó un valor de 0.75 para K_{Na}^H en todos los casos, como se ha hecho en estudios previos. Los valores fijados para β , cmc y k_w , y los valores optimizados para las constantes K_S^N , k_m y K_{Na}^H , aparecen en la Tabla 3.16. Los valores del cuadrado de la desviación *standard* (RMSD) de los puntos experimentales al modelo fueron siempre menores que 3.5%, lo cual indica la bondad del ajuste.

3.2.2.7. Discusión de resultados

Los resultados obtenidos para K_S^N en presencia de FMD apenas difieren del obtenido en agua. Sin embargo, la presencia de las otras amidas incrementa la solubilidad del FEN en agua, lo cual se observa en la disminución del valor de K_S^N . Este efecto incrementa tanto con la concentración de amida como con el grado de metilación de la amida. En el caso de la DMF y la DMAC, la explicación de este aumento en la solubilidad del FEN en agua se basa en que ambas amidas disminuyen la constante dieléctrica del medio acuoso, por lo que es lógico que aumente la solubilidad del FEN en agua, ya que las especies muy hidrofóbicas se disuelven

Tabla 3.16. Valores de las constantes de velocidad y de equilibrio obtenidas del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (3.27) en la hidrólisis ácida de FEN en presencia de micelas de SDS y amidas^a

[amida]/M	k_w/s^{-1}	$k_1/M^{-1}s^{-1}$	β	k_m/s^{-1}	$k_2^m/M^{-1}s^{-1}$	K_S^N/M^{-1}
formamida						
0.0	8.20	646	0.80	320 ± 2	45	79 ± 1
0.25	6.15	484	0.77	296 ± 3	51	70 ± 2
0.50	5.90	465	0.77	263 ± 5	54	76 ± 3
metilformamida						
0.25	7.35	579	0.77	258 ± 4	48	59 ± 2
0.50	6.95	547	0.75	222 ± 6	51	50 ± 3
1.0	5.85	464	0.71	166 ± 5	54	42 ± 2
dimetilformamida						
0.10	7.81	623	0.77	269 ± 5	49	67 ± 3
0.25	7.35	579	0.75	215 ± 5	52	66.5 ± 3
0.52 ^b	6.55	516	0.70	159 ± 2	56	55 ± 2
0.75	6.13	483	0.68	130 ± 3	58	42 ± 2
1.04 ^b	5.30	417	0.68	102 ± 2	58	40 ± 1
2.44 ^b	2.80	221	0.64	42 ± 1	48	22 ± 1
N-metilacetamida						
0.25	7.52	596	0.75	198 ± 4	55	63 ± 3
0.50	6.55	512	0.72	149 ± 3	63	52 ± 2
1.0	4.63	365	0.63	99 ± 2	69	29 ± 2
N,N-dimetilacetamida						
0.25 ^b	6.75	532	0.75	144 ± 3	55	56 ± 3
0.54 ^b	4.96	391	0.70	81 ± 2	63	43 ± 2
1.0 ^b	3.28	258	0.65	44 ± 0.6	69	39 ± 2

^a $K_{Na}^H = 0.75$, valores de cmc tomados de la Tabla 3.14, RMSD < 3.5%. ^b Ref. [252].

mejor en un disolvente poco polar. Pero la MFD y la MAC presentan ese mismo comportamiento, aunque estas amidas incrementan la constante dieléctrica del medio de reacción. Una posible explicación para este hecho se puede encontrar en las propiedades de las amidas de romper la estructura del agua o de solvatar grupos hidrofóbicos, como ocurría

en el caso de la ureas y, en general, con no-electrolitos solubles en agua. La comparación con ureas y amidas indica que este efecto de ruptura de la estructura del agua se manifiesta en mayor medida en el caso de la TMU.

En cuanto a la constante de velocidad observada, tanto en agua, k_w , como en micelas de SDS, k_m , se encuentra que su valor disminuye al aumentar la concentración de amida debido a su protonación. A partir de la ecuación (3.28) y de los valores optimizados para k_m , se ha calculado el valor de la constante bimolecular de reacción en medio micelar de SDS, k_2^m , en presencia de cada amida, tal como se recoge en la Tabla 3.16. Esos valores no difieren mucho de los encontrados en ausencia de amidas, lo que indica que la presencia de amidas en las condiciones experimentales del presente estudio no modifica la polaridad de la interfase micelar, al menos no de manera significativa.

Tabla 3.17. Valores obtenidos para I_I/I_{III} con diversas amidas y $[SDS] = 0.05 M$.

[amida]/M	I_I/I_{III}
FMD	
1.0	1.06
MFD	
1.0	1.06
DMF	
0.5	1.08
1.0	1.11
MAC	
0.5	1.06
1.0	1.07

Un apoyo a esta conclusión obtenida de los resultados cinéticos se obtiene también de las medidas de fluorescencia. Así el cociente I_I/I_{III} varía en un intervalo entre 1.07-1.11 a $[SDS] = 0.05 M$ en presencia de una concentración de 0.5 o 1.0 M de las diferentes amidas estudiadas, tal como se recoge en la Tabla 3.17. Este valor coincide con el obtenido en disoluciones de SDS puro que es 1.14, mientras que el valor encontrado en el caso de disoluciones de DMF y MFD es, respectivamente, 1.82 y 1.54 [60]. Tanto estas medidas de fluorescencia como los resultados cinéticos y las medidas de conductividad indican que la presencia de amidas no modifica significativamente la estructura de las micelas de SDS.

4.-Micelas Mixtas SDS-C_mE_n

Los surfactantes y polímeros son ampliamente utilizados en diversas aplicaciones industriales destinadas a la obtención de productos de uso en diferentes campos de la medicina, de productos cosméticos y alimenticios, en la obtención de detergentes, textiles, pinturas, y recientemente, se aplican en mejorar los rendimientos de recuperación de petróleos. Estos surfactantes de uso práctico son altamente heterogéneos, es decir, contienen impurezas procedentes bien de sus precursores químicos o de otros detergentes cuya presencia se requiere. En muchos casos, los co-surfactantes son adicionados intencionadamente, dando lugar a mezclas de agregados micelares o *micelas mixtas* formadas por dos o más surfactantes distintos en equilibrio con los monómeros de los respectivos surfactantes.

Las *micelas mixtas* muchas veces presentan propiedades físico-químicas superiores a aquéllas que se observan con las micelas de los respectivos surfactantes en estado puro. Estas propiedades sinérgicas de las micelas mixtas han estimulado a la comunidad científica durante las últimas décadas en la búsqueda y exploración de las propiedades de las micelas mixtas así como del origen e interpretación de las interacciones entre los diferentes surfactantes que las originan.

En este capítulo estudiamos, por tanto, la naturaleza y propiedades de las micelas mixtas formadas por un surfactante iónico, el dodecilsulfato de sodio (SDS), y surfactantes no-iónicos, que genéricamente representamos por C_mE_n , dónde m representa el número de átomos de C de la cadena hidrocarbonada de tipo $CH_3(CH_2)_{m-1}$ y n representa el número de unidades polioxietileno $-(O-CH_2CH_2)_n-OH$ del grupo polar del surfactante no-iónico. El estudio se ha llevado a cabo analizando la naturaleza de las *micelas mixtas* en función de su composición, para lo cual se han hecho estudios a diferentes valores de la relación $r=[C_mE_n]/[SDS]$ así como de la longitud de la cadena hidrocarbonada (m) y de la longitud del grupo polar (n) del surfactante no-iónico.

Los surfactantes no-iónicos utilizados han sido el polioxietileno 4-dodecil éter ($C_{12}E_4$), polioxietileno 9-dodecil éter ($C_{12}E_9$) y polioxietileno 10-cetil éter ($C_{16}E_{10}$).

El dodecilsulfato de sodio interacciona fuertemente con surfactantes no-iónicos para dar micelas mixtas. En este estudio hemos utilizados las técnicas de conductividad eléctrica y de fluorescencia del pireno (en condiciones de formación de monómeros solamente y también de excímeros) para la determinación del grado de ionización micelar, α , de la concentración micelar crítica, cmc , y del número de agregación del surfactante en la micela, N . Todos estos parámetros proveen información del tamaño y de la forma de las unidades micelares que se forman. El estudio cinético de la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en estos medios, por otra parte, nos ofrece información de la naturaleza polar y de la distribución de las moléculas de agua y reactivos en la interfase micelar. El hecho de tener que utilizar un ion reactivo con carga positiva, el H^+ , y, por tanto, que puede funcionar como contraión de las micelas mixtas, nos informará del posible cambio de estructura así como del grado de ionización micelar al variar la composición de la micela mixta. Además, el valor de

la constante de reacción obtenida en la interfase micelar será indicativa de la polaridad de esta zona. Finalmente el cociente de intensidades de fluorescencia I_I/I_{III} correspondiente a la estructura vibracional del pireno obtenido en estos medios, suministra información de las características del *core* micelar, es decir, si la presencia de un surfactante no-iónico conduce a la formación de micelas mixtas más o menos hidratadas que las micelas puras de SDS.

El método de trabajo que se ha seguido, se ha comentado en el capítulo precedente. Así, a modo de resumen, se trabajó siempre a 25 °C y para la obtención de datos cinéticos se utilizó la técnica de flujo detenido. Tanto en las medidas cinéticas, como de conductividad o de fluorescencia se hicieron experiencias *i*) manteniendo constante la concentración de surfactante-no iónico y variando la concentración de SDS y *ii*) manteniendo constante la relación molar $r=[C_mE_n]/[SDS]$ y variando simultáneamente las concentraciones de ambos surfactantes; es decir, se hicieron medidas experimentales a r variable y a r constante.

Cuando r se mantenía constante, la mezcla de los surfactantes se realizaba en el mismo matraz previamente a la realización de las determinaciones experimentales y con suficiente antelación (1 día, al menos) con el fin de garantizar que se alcanzara el equilibrio de formación de las micelas mixtas. No obstante, este proceso debe ser muy rápido pues los resultados obtenidos trabajando con la mezcla de surfactantes obtenida previamente o *in situ* no difieren apreciablemente (las desviaciones están dentro de los límites del error experimental).

En el caso del surfactante no-iónico $C_{12}E_4$ no fue posible trabajar a r variable, pues este surfactante no es soluble en agua; sólo era posible disolverlo en presencia de SDS, lo que, por otra parte, es indicativo y garantía total de la formación de micelas mixtas.

4.1. Medidas de conductividad

Para la realización de las medidas de conductividad de las mezclas SDS- C_mE_n se han utilizado dos conjuntos de condiciones experimentales: *i*) se variaba la concentración de SDS a concentración de C_mE_n constante, es decir, variando la relación molar, r , entre ambos surfactantes y *ii*) se variaban conjuntamente las concentraciones de los dos surfactantes, manteniendo constante la relación molar, r , entre ambos. (Las concentraciones de ambos surfactantes se refieren al volumen total de la disolución). Los datos experimentales están recogidos en las Tablas A-1 a A-14 del Apéndice II.

Las Figuras 4.1 y 4.2 son ejemplos del primer conjunto de condiciones para el caso del $C_{12}E_9$. En la Figura 4.1 se representa la conductividad específica de la disolución frente a la $[SDS]$ y en la Figura 4.2 frente a r , siempre a $[C_{12}E_9]=0.01$ M. El comportamiento del sistema mixto es distinto del que presentan las disoluciones acuosas de SDS solamente. En presencia de $C_{12}E_9$ la gráfica de conductividad específica frente a la concentración de SDS

presenta dos tramos rectos con un punto de intersección. Las pendientes de estos tramos determinadas como $S_2 = 56.6$ y $S_3 = 30.76$, en $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ (Tabla 4.1) difieren de los valores determinados para el SDS puro, para el que, como hemos visto, se obtenía $S_1 = 73.7$ y $S_2 = 25.6$, también en $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Tabla 4.1. Valores de las pendientes para diferentes $r = [C_mE_n]/[\text{SDS}]$

r	S_1^a	S_2^a	S_3^a	S_4^a
SDS				
—	73.7 ± 0.2	25.6 ± 0.1	—	—
$r = [C_{12}E_9]/[\text{SDS}]$				
variable ^b	—	57 ± 1	30.4 ± 0.1	—
0.1	66.9 ± 0.5	30.6 ± 0.1	—	—
0.5	66.7 ± 0.4	37.4 ± 0.1	—	—
1.0	66.9 ± 0.4	43.2 ± 0.4	35.0 ± 0.5	—
2.0	66.6 ± 0.7	49.0 ± 0.5	30.8 ± 0.5	—
$r = [C_{12}E_4]/[\text{SDS}]$				
0.1	67.1 ± 0.6	28.1 ± 0.1	—	32.0 ± 0.05
0.5	65.7 ± 0.9	32.5 ± 0.1	—	34.2 ± 0.5
1.0	64.4 ± 0.9	36.9 ± 0.1	—	—
2.0	63.0 ± 1.6	44.4 ± 0.3	36.9 ± 0.8	—
$r = [C_{16}E_{10}]/[\text{SDS}]$				
0.03	58.4 ± 0.8	26.2 ± 0.3	—	33.3 ± 0.5
0.03 ^c	52 ± 2	26.8 ± 0.4	—	34 ± 2
0.07 ^c	52.4 ± 0.2	28.3 ± 0.3	—	35.8 ± 0.5
0.15 ^c	51 ± 3	31.5 ± 0.2	—	37.1 ± 0.5
0.30 ^c	46 ± 1	32.7 ± 0.2	—	36.0 ± 0.5

^a $\Omega^{-1}\text{mol}^2\text{cm}^2$. ^b $[C_{12}E_9] = 0.01 \text{ M}$ (constante). ^c En presencia de 0.01 M de NaCl.

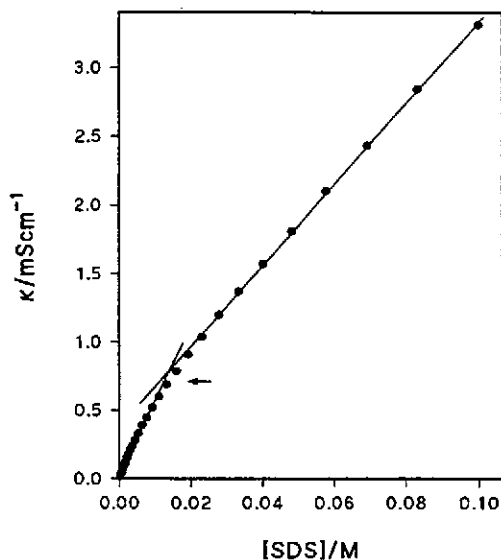


Figura 4.1. Variación de la conductividad específica con la concentración de SDS a $[C_{12}E_9] = 0.01$ M.

Para disoluciones de SDS puro, la pendiente S_1 representa la conductividad equivalente debida a los iones del surfactante: Na^+ y SD^- ; es decir, $S_1 = \lambda_{Na} + \lambda_{SD} = 73.7 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$. Este valor de la conductividad equivalente determinado en presencia de una cantidad constante de $C_{12}E_9$ e igual a 0.01 M (y que denominamos como S_2) es inferior al determinado para el SDS. Si tenemos en cuenta que a esta concentración de $C_{12}E_9$ existen micelas (la $cmc = 1.7 \cdot 10^{-4}$ M), los resultados de las medidas de conductividad se explicarían suponiendo la formación de micelas mixtas SDS+ $C_{12}E_9$; de forma que a $[SDS]$ inferiores a la correspondiente al punto de intersección de los dos tramos rectos (cac_1) se forman micelas mixtas con una alta proporción del surfactante no iónico $C_{12}E_9$, el cual al poseer grupos polares no-iónicos reduciría la repulsión de los grupos sulfato ($-OSO_3^-$) del SDS, originando así una mayor ionización de la micela mixta. Como $S_2 = \alpha(\lambda_{Na} + \lambda_{SD})$, al aumentar el grado de ionización micelar, α , se incrementa con ello el valor de S_2 . En este sentido, el cociente S_2/S_1 nos da un valor de $\alpha = 0.77$, es decir, casi el 80% de los iones Na^+ del SDS estarían disociados. Por encima de cac_1 se produce la saturación y empiezan a formarse micelas mixtas ricas en SDS. El grado de disociación correspondiente a estas micelas mixtas, obtenido como S_3/S_1 e igual a $\alpha = 0.42$, se aproxima bastante al determinado para las micelas de SDS puro.

Se observa, además, que la $[SDS]$ correspondiente al punto de saturación, aumenta con la $[C_{12}E_9]$. Es decir, que al variar la concentración de SDS a concentración constante 0.01 M de $C_{12}E_9$, las medidas de conductividad indican que a concentraciones de SDS bajas existen micelas mixtas ricas en $C_{12}E_9$, y a concentraciones de SDS altas se formarían micelas mixtas ricas en SDS.

Las medidas de conductividad sólo son indicativas del comportamiento del surfactante iónico, del SDS en este caso. Es por ello que al aumentar el valor de r , definido como $[C_{12}E_9]/[SDS]$, disminuye el valor de la conductividad específica si lo que se está variando es la concentración de SDS, tal como se observa en la Figura 4.2. Sin embargo, si se aumenta el valor de r manteniendo constante la concentración de SDS, como se recoge en la Tabla 4.2, también aumenta el valor de la conductividad específica, es decir, al aumentar la proporción de surfactante no-iónico en las mezclas, aumenta el grado de disociación de las micelas mixtas, o lo que es lo mismo, al variar el valor de r cambia la naturaleza de las micelas mixtas. Es por ello (*vide infra*) que se ha trabajado siempre manteniendo constante la relación molar de ambos surfactantes.

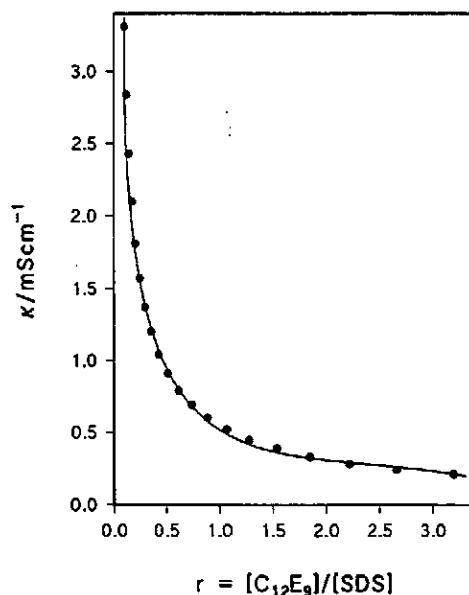


Figura 4.2. Variación de la conductividad específica con $r = [C_{12}E_9]/[SDS]$ manteniendo constante la concentración de $C_{12}E_9$.

En las Figuras 4.3 a 4.5 se muestra la variación de la conductividad específica con la concentración de SDS para distintas relaciones de la mezcla de surfactantes cuando la concentración de surfactante total es pequeña, menor que la *cmc* del SDS.

Tabla 4.2. Valores de κ a $[C_{12}E_9]$ variable y $[SDS]$ constante.

r	$[SDS]/M$	$[C_mE_n]/M$	$\kappa/mS\ cm^{-1}$
		$C_{12}E_9$	
0.0	0.04	0.0	1.40
0.1	0.04	0.004	1.48
0.5	0.04	0.02	1.70
1.0	0.04	0.04	1.81
2.0	0.04	0.08	1.85
		$C_{12}E_4$	
0.1	0.04	0.004	1.40
0.5	0.04	0.02	1.46
1.0	0.04	0.04	1.63
2.0	0.04	0.08	1.81
		$C_{16}E_{10}$	
0.03	0.042	0.0013	2.45
0.07	0.042	0.0030	2.48
0.15	0.042	0.0063	2.57
0.30	0.042	0.0127	2.60

En este caso la conductividad específica es independiente de la concentración del surfactante no-iónico. Esto significa que el surfactante no-iónico no contribuye al valor de la conductividad eléctrica.

Las Figuras 4.6 a 4.9 muestran la variación de la conductividad específica de las mezclas SDS- C_mE_n en disolución acuosa con la concentración de SDS. Los resultados indican lo siguiente:

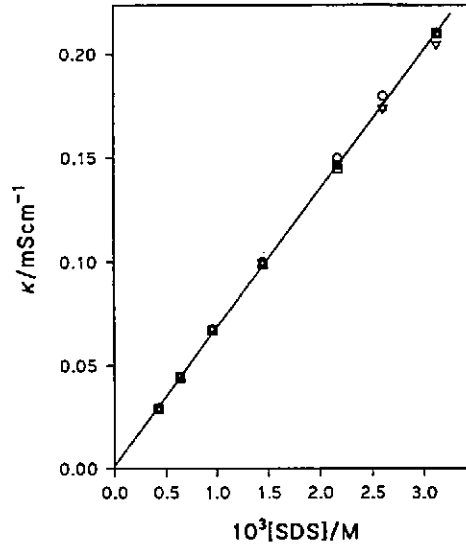


Figura 4.3. Variación de la conductividad específica vs. [SDS] por debajo de la *cmc* para $r = [C_{12}E_9]/[SDS]$, (○) 0.1, (Δ) 0.5, (□) 1.0 y (▽) 2.0.

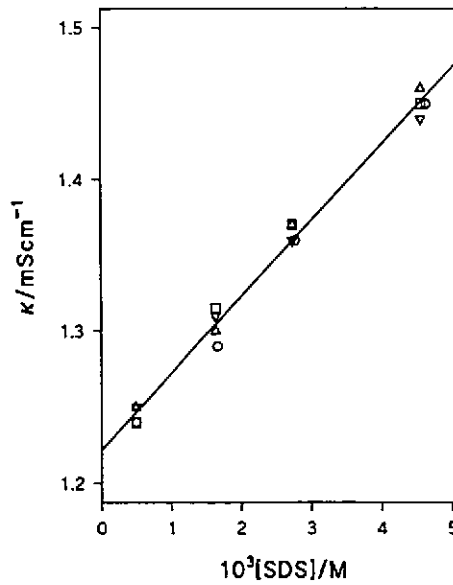


Figura 4.4. Variación de la conductividad específica vs. [SDS] por debajo de la *cmc* para $r = [C_{16}E_{10}]/[SDS]$, (○) 0.03, (Δ) 0.07, (□) 0.15 y (▽) 0.30.

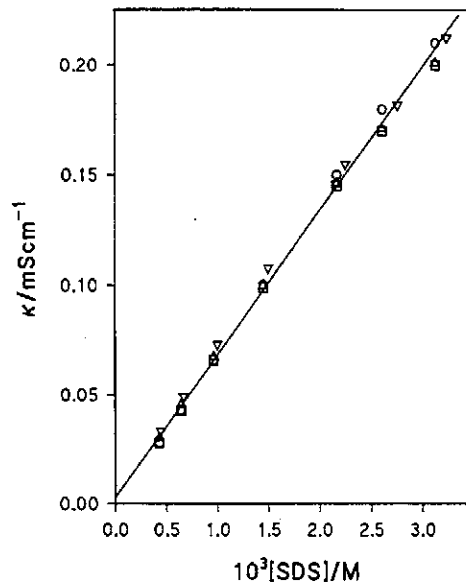


Figura 4.5. Variación de la conductividad específica vs. [SDS] por debajo de la *cmc* para $r = [\text{C}_{12}\text{E}_4]/[\text{SDS}]$, (\circ) 0.1, (Δ) 0.5, (\square) 1.0 y (∇) 2.0.

i) a $[\text{SDS}] < 0.1 \text{ M}$ y a relaciones molares de los surfactantes en la mezcla, r , bajas, se observa un solo punto de intersección en las representaciones lineales de la conductividad específica frente a la concentración de SDS. Estos valores de r varían con el tamaño de la cadena de polioxietileno del surfactante no-iónico; así en el caso del C_{12}E_4 , para valores de $r \leq 1.0$ sólo se observa un punto de intersección, mientras que con el C_{12}E_9 a $r = 1.0$ ya se observa más de un punto de intersección, y con el $\text{C}_{16}\text{E}_{10}$ a la relación más alta estudiada $r = 0.30$, pero por debajo de $[\text{SDS}] = 0.1 \text{ M}$, sólo se observa un punto de intersección.

ii) a $[\text{SDS}] < 0.1 \text{ M}$ y a relaciones molares de los surfactantes en la mezcla altas, se observan dos puntos de intersección. El valor de r necesario para que se produzca la segunda intersección aumenta al disminuir el tamaño de la cadena de polioxietileno, de n , es decir, del grupo polar del surfactante no-iónico.

En ambas situaciones, i) ó ii), el cambio de pendiente que se produce en la variación lineal de la conductividad específica al aumentar progresivamente la concentración de SDS ocurre en el sentido de disminuir el valor de las pendientes, esto es, $S_1 > S_2 > S_3$, tal y como se recoge en la Tabla 4.1.

iii) a $[\text{SDS}] > 0.1 \text{ M}$ se observa otro cambio de pendiente, pero en el sentido inverso a los dos casos anteriores. La Figura 4.9 muestra dos casos representativos para las mezclas $\text{SDS}-\text{C}_{12}\text{E}_4$ y $\text{SDS}-\text{C}_{16}\text{E}_{10}$. Las experiencias con $\text{C}_{16}\text{E}_{10}$ se realizaron en presencia de una

concentración constante 0.01 M de NaCl y se observa lo que denominaremos la cuarta pendiente, S_4 , a cualquier valor de r . Las experiencias con $C_{12}E_4$ se realizaron en ausencia de NaCl y el cambio de pendiente, además de no ser tan nítido, se produce sólo a valores altos de r .

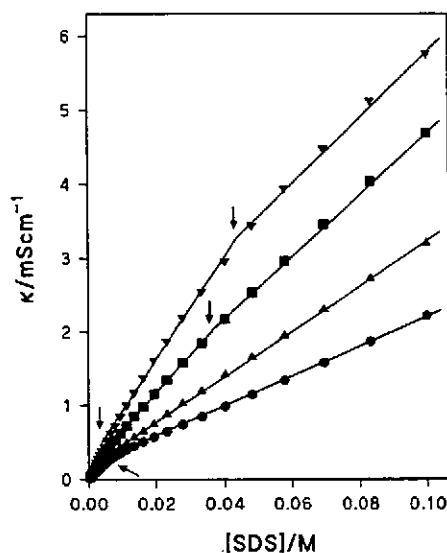


Figura 4.6. Variación de la conductividad específica vs. [SDS] para $r = [C_{12}E_9]/[SDS]$, (●) 0.1, $\kappa/1.5$, (▲) 0.5, $\kappa/1.2$, (■) 1.0, $\kappa/1.2$ y (▼) 2.0, $\kappa/1.7$.

En la Tabla 4.3 se recogen los valores los puntos de intersección cac_1 , cac_2 y cac_3 en función de r y de la naturaleza del surfactante no-iónico, C_mE_n . Estas observaciones nos permiten concluir lo siguiente:

- Por debajo del primer punto de corte, de valor cac_1 en cada caso, existen los monómeros de ambos surfactantes.

- Por encima de la cac_1 y hasta la cac_2 (sólo observable a valores altos de r) existen micelas mixtas de ambos surfactantes en equilibrio dinámico con sus respectivos monómeros. La composición de la micela mixta no es muy distinta de la composición molar de ambos surfactantes en el volumen total de la disolución, pues los valores de la concentración micelar crítica de las micelas mixtas obtenidos experimentalmente coinciden con los calculados suponiendo un comportamiento ideal (*vide infra*).

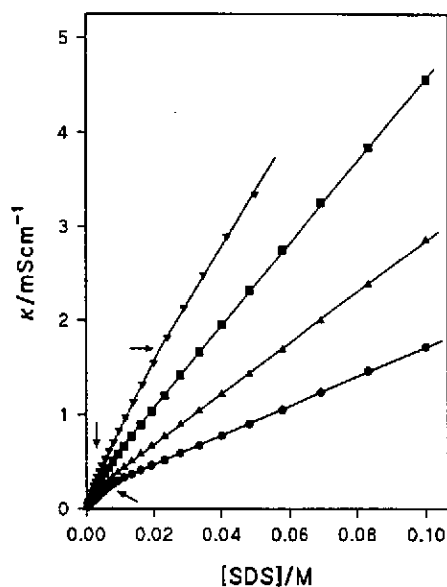


Figura 4.7. Variación de la conductividad específica vs. [SDS] para $r = [\text{C}_{12}\text{E}_4]/[\text{SDS}]$. (●) 0.1, $\kappa/1.8$, (▲) 0.5, $\kappa/1.2$, (■) 1.0, $\kappa/1.2$ y (▼) 2.0, $\kappa/1.8$.

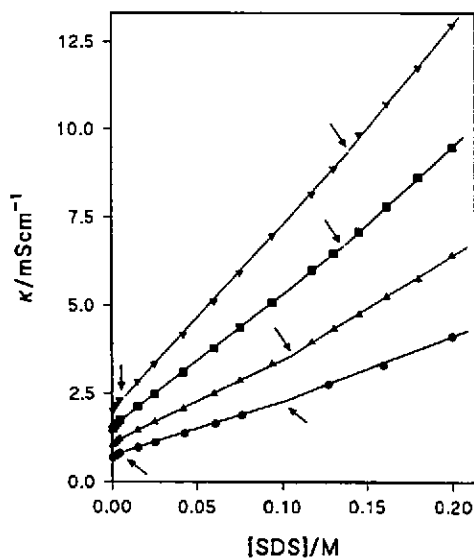


Figura 4.8. Variación de la conductividad específica vs. [SDS] para $r = [\text{C}_{16}\text{E}_{10}]/[\text{SDS}]$, (●) 0.03, $\kappa/1.8$, (▲) 0.07, $\kappa/1.2$, (■) 0.15, $\kappa/1.2$ y (▼) 0.30, $\kappa/1.6$.

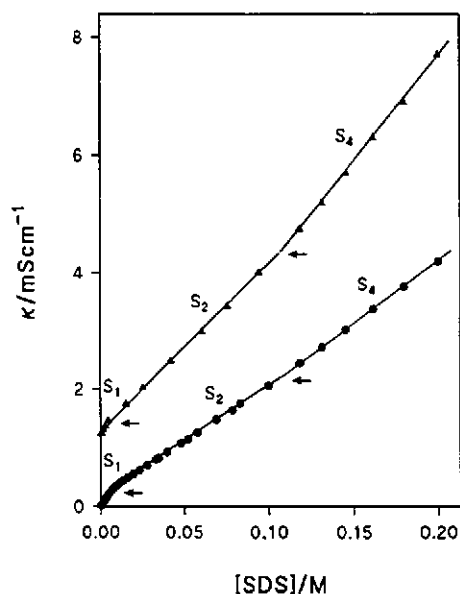


Figura 4.9. Variación de la conductividad específica vs. [SDS] para (●) $r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 0.1$, $\kappa/1.5$ y (▲) $r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.07$.

•El cociente S_2/S_1 es una medida del grado de ionización micelar, α . Como indican estos valores recogidos en la Tabla 4.7, el valor de α aumenta con r . Pues, al aumentar r , la proporción de surfactante no-iónico en la micela mixta es mayor, con lo que la proporción de Na^+ ligados a la superficie micelar disminuye al ser menores las repulsiones entre los grupos sulfato del SDS por estar más separados en la micela mixta.

•Al alcanzar el valor de cac_2 se produce la saturación existiendo una mezcla de dos tipos de micelas, unas ricas en SDS y otras ricas en C_mE_n . A valores altos de r , las micelas ricas en C_mE_n contendrían monómeros de SDS casi totalmente disociados.

•A concentraciones de SDS mayores que 0.1 M se produce un cambio en la forma de las micelas, se pasa de esféricas a cilíndricas. En las micelas cilíndricas el grado de ionización micelar aumenta, ya que la densidad de carga superficial es menor. Así que el aumento de α implica, fundamentalmente, un aumento en la concentración de Na^+ en la fase acuosa con el consiguiente aumento de la conductividad específica observada. Este cambio de forma en las micelas, en general, se ve favorecido por la presencia de una sal, lo que también se comprueba en este estudio para el caso del $C_{16}E_{10}$.

Tabla 4.3. Valores de cac_1 , cac_2 y cac_3 a diferentes $r = [C_m E_n]/[SDS]$

r	$10^3 cac_1/M$	$10^2 cac_2/M$	$10^2 cac_3/M$
SDS			
—	8.00	—	—
$r = [C_{12}E_9]/[SDS]$			
variable ^a	—	1.15	—
0.1	6.94	—	—
0.5	6.06	—	—
1.0	4.69	3.85	—
2.0	3.91	3.19	—
$r = [C_{12}E_4]/[SDS]$			
0.1	6.92	—	10.1
0.5	4.82	—	—
1.0	5.47	—	—
2.0	3.79	2.39	—
$r = [C_{16}E_{10}]/[SDS]$			
0.03	8.50	—	9.22
0.03 ^b	4.56	—	9.84
0.07 ^b	3.32	—	10.7
0.15 ^b	1.97	—	13.7
0.30 ^b	0.88	—	10.9

^a $[C_{12}E_9] = 0.01 M$ (constante). ^b En presencia de 0.01 M de NaCl.

•El hecho de que el valor de S_1 en presencia de los surfactantes no-iónicos sea inferior al mismo valor de S_1 obtenido con SDS puro, puede ser indicativo de la complejación de los Na^+ por la cadena de polioxietileno del surfactante no-iónico, siguiendo un mecanismo similar al que presentan los éteres corona, y favoreciendo así la interacción entre ambos surfactantes.

•Por último, indicar que los valores de cac_j , no son indicativos de la concentración micelar crítica de los surfactantes a la cual se forman micelas. Pues, como se ha indicado, la conductividad eléctrica sólo es sensible a los surfactantes iónicos. Por tanto, con el objetivo de determinar valores de concentración micelar crítica y de confirmar la formación de micelas cilíndricas a valores altos de $[SDS]+[C_mE_n]$, se realizaron medidas de fluorescencia.

4.2. Medidas de fluorescencia

A bajas concentraciones de pireno ($\approx 2.0 \cdot 10^{-6}$), donde sólo existe como monómeros, se realizaron medidas de fluorescencia para determinar el valor de la concentración micelar crítica, cmc , y del número de agregación, N .

En la Figura 4.10 se representan las cmc determinadas experimentalmente de esta forma para las mezclas SDS- $C_{12}E_9$ y SDS- $C_{16}E_{10}$ a distintas relaciones molares en función de la fracción molar del SDS en las mezclas SDS- C_mE_n .

La misma figura recoge los valores de la cmc calculados para una mezcla ideal de ambos surfactantes en la micela mixta aplicando la ecuación (4.1) desarrollada para el caso del sistema SDS- $C_{12}E_9$, y en la que cmc^0 representa las concentraciones micelares críticas de ambos surfactantes cuando están puros y X es la fracción molar de cada uno de los surfactantes en la mezcla binaria.

$$cmc^{cal} = \frac{cmc_{SDS}^0 cmc_{C_{12}E_9}^0}{X_{SDS} cmc_{C_{12}E_9}^0 + X_{C_{12}E_9} cmc_{SDS}^0} \quad (4.1)$$

Como se puede observar los valores de las cmc experimentales coinciden bastante bien (siendo ligeramente inferiores) con los valores calculados suponiendo una mezcla ideal. Ello es debido a que la interacción de ambos surfactantes en la micela mixta, fundamentalmente, se debe a fuerzas de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas de ambos surfactantes.

La misma figura muestra, a efectos comparativos, los valores de la cmc correspondientes a las mezclas de ambos surfactantes determinadas por medidas de conductividad. Se observa una gran discrepancia, y, es que, como se ha indicado, las medidas de conductividad eléctrica sólo son sensibles al SDS.

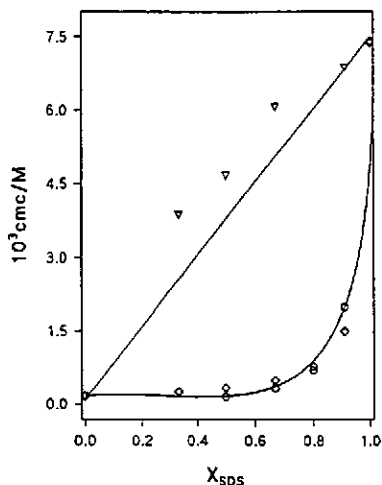


Figura 4.10a. Variación de la *cmc* de las mezclas SDS- $C_{12}E_9$ obtenidas por (o) fluorescencia, (v) conductividades y (d) calculadas según la ec. (4.1).

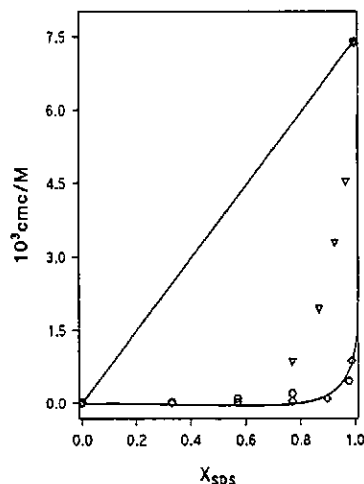


Figura 4.10b. Variación de la *cmc* de las mezclas SDS- $C_{16}E_{10}$ obtenidas por (o) fluorescencia, (v) conductividades y (d) calculadas según la ec. (4.1).

Se siguió también el método de fluorescencia de pireno, desarrollado por Turro y Yekta [81], para la determinación de los números de agregación de las micelas mixtas. Las medidas experimentales se hacían en condiciones diferentes de concentración de los surfactantes. Si se observa la Figura 4.9, se hicieron determinaciones del número de agregación en condiciones correspondientes a los diferentes tramos lineales que aparecen en la representación gráfica de la conductividad específica frente a la concentración de SDS, excepto en el primero, y a diferentes valores de r .

El procedimiento seguido se ha comentado anteriormente, midiendo, por tanto, los cambios producidos en la intensidad de fluorescencia del primer pico de la estructura vibracional de los monómeros de pireno (373.2 nm) por la presencia de distintas concentraciones de cloruro de N-cetilpiridinio (CPyC). Se trabajó con concentraciones constantes de pireno de $(2.8-3.5) \cdot 10^{-6}$ M y de SDS y $C_m E_n$. La concentración de CPyC se hacía variar entre $(0.4-4) \cdot 10^{-4}$ M, es decir, a concentraciones muy inferiores a las requeridas para formar micelas.

Los valores experimentales de la intensidad de fluorescencia del primer y tercer pico de la estructura vibracional del pireno en función de la concentración de CPyC se recogen en las Tablas A-15 a A-36 del Apéndice II. La representación gráfica de los datos en la forma $\ln I_0/I$ vs. [CPyC] da una línea recta, como predice la ecuación (4.2), de cuya pendiente se

obtiene el número de agregación, N . Los valores utilizados para la cmc han sido los determinados previamente por fluorescencia.

$$\ln(I_o/I) = \frac{N [Q]}{[Surf]_t - cmc} \quad (4.2)$$

La Figura 4.11 es un ejemplo de dicha representación para el caso de mezclas de SDS y $C_{12}E_9$ a dos relaciones molares, r , así como para el $C_{12}E_9$ solamente. En la Figura 4.12 se representan los datos determinados a concentración constante de SDS y $C_{12}E_4$ a tres relaciones distintas. En estas dos figuras se observa un perfecto ajuste de los datos experimentales a la ecuación (4.2). En la Figura 4.13 se representan los datos experimentales obtenidos a concentración constante de SDS y $C_{16}E_{10}$ a tres relaciones diferentes. En este caso a concentraciones altas de surfactante total no se produce un buen ajuste de los datos experimentales a la ecuación (4.2). Ello es consecuencia de un fenómeno de *quenching* por el oxígeno, cuya solubilidad en este tipo de micelas es muy importante y la dificultad para eliminarlo es grande, si no se dispone de una línea de alto vacío. En la Tabla 4.4 figuran los valores que así se han obtenido para N .

Se observa que para las mezclas SDS- $C_{12}E_9$ prácticamente no hay variación en el valor de N al variar r , y en las dos situaciones experimentales estudiadas, que se corresponden a $[SDS] > cac_1$ (tramo lineal de pendiente S_2) y a $[SDS] > cac_2$ (tramo lineal de κ vs. $[SDS]$ de pendiente S_3). Por otra parte, el valor de N correspondiente a las micelas mixtas es muy similar al número de agregación de las micelas que originan los surfactantes puros. Estos resultados son indicativos de un comportamiento casi ideal para la mezcla de los dos surfactantes en la micela mixta.

Para los sistemas SDS- $C_{12}E_4$ y SDS- $C_{16}E_{10}$ se observa un acusado aumento de N cuando la $[SDS] > 0.1$ M. Cómo se había supuesto, este incremento de N se debe al cambio de forma de las micelas mixtas. Los resultados también indican que, en estos sistemas las micelas mixtas son de mayor tamaño que las micelas puras de SDS, pues el número de monómeros presentes, por término medio, en una micela mixta, es casi el doble del que existe en las micelas puras de SDS. La disminución del número de grupos de polioxi-etileno o la diferencia de tamaño de las cadenas hidrocarbonadas de los surfactantes en la mezcla SDS- $C_{16}E_{10}$, parece propiciar una mezcla no ideal de los surfactantes en la micela mixta.

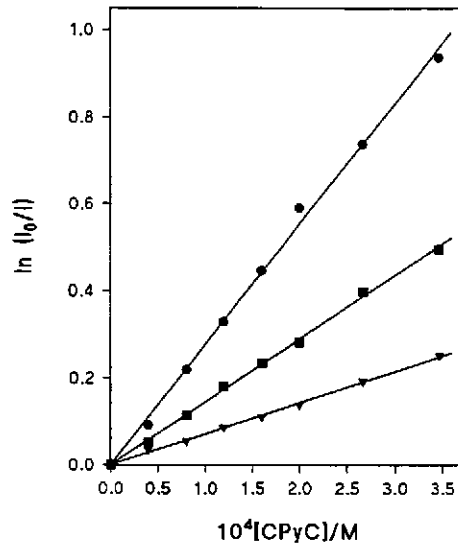


Figura 4.11. Influencia de la [CPyC] en el $\ln(I_0/I)$ a (●) $[\text{C}_{12}\text{E}_9] = 0.0175 \text{ M}$, (■) $[\text{C}_{12}\text{E}_9] = 0.03 \text{ M}$ y $[\text{SDS}] = 0.06 \text{ M}$, y (▼) $[\text{C}_{12}\text{E}_9] = 0.025 \text{ M}$ y $[\text{SDS}] = 0.0125 \text{ M}$

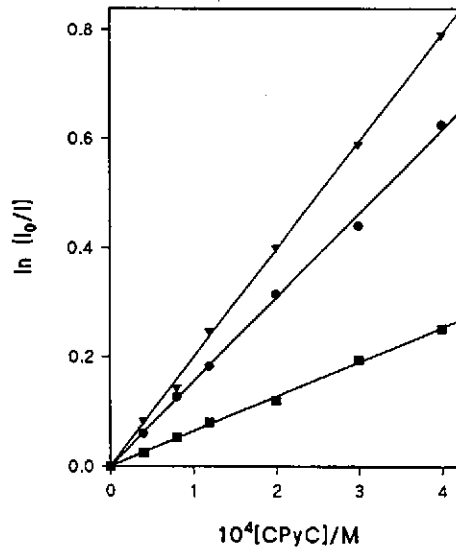


Figura 4.12. Influencia de la [CPyC] en el $\ln(I_0/I)$ a (●) $[\text{C}_{12}\text{E}_4] = 0.005 \text{ M}$ y $[\text{SDS}] = 0.05 \text{ M}$, (■) $[\text{C}_{12}\text{E}_4] = 0.06 \text{ M}$ y $[\text{SDS}] = 0.12 \text{ M}$, y (▼) $[\text{C}_{12}\text{E}_4] = 0.03 \text{ M}$ y $[\text{SDS}] = 0.015 \text{ M}$.

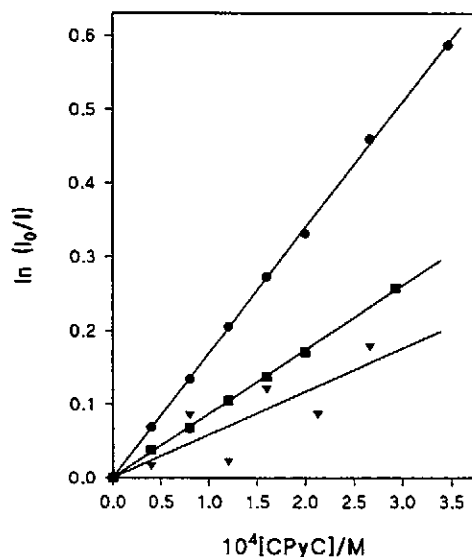


Figura 4.13. Influencia de la $[CPyC]$ en el $\ln(I_0/I)$ a (●) $[C_{16}E_{10}] = 0.006$ M y $[SDS] = 0.2$ M, (■) $[C_{16}E_{10}] = 0.003$ M y $[SDS] = 0.105$ M, y (▼) $[C_{16}E_{10}] = 0.026$ M y $[SDS] = 0.017$ M.

El método de fluorescencia se utilizó además para obtener información sobre la polaridad de las micelas mixtas. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.5, observándose en la relación de intensidades de fluorescencia del primer y tercer pico correspondientes a la estructura vibracional del monómero de pireno, I_V/I_{III} , un valor ligeramente más bajo en el caso de las micelas mixtas de SDS- $C_{16}E_{10}$ y SDS- $C_{12}E_4$ que en las de SDS- $C_{12}E_9$ ó SDS y $C_{12}E_9$ puras. Esto significa una menor polaridad del lugar de solubilización del pireno en la micela en los dos primeros casos con relación a los tres últimos, y de todos con relación al medio acuoso; por lo que, las moléculas de agua en las micelas mixtas de SDS- $C_{16}E_{10}$ y SDS- $C_{12}E_4$ no penetran tan internamente como puede ocurrir en los otros casos, pues al ser el pireno un sustrato que no posee grupos polares, residirá en/ó muy cerca del core micelar.

Por último, y tal como se ha expuesto en el Informe Bibliográfico, se han realizado también experiencias con el excímero de pireno en puntos de las diferentes pendientes que se han obtenido del método de conductividades, con el fin de comprobar si se produce un aumento del tamaño micelar cuando la $[SDS] > 0.1$ M. Para ello se trabajó con concentraciones constantes de pireno (del orden de 10^{-3} M) y de SDS y C_mE_n .

Tabla 4.4. Valores de N obtenidos a diferentes concentraciones de SDS y C_mE_n

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^2[C_mE_n]/\text{M}$	r	pendiente ^a	N
	$C_{12}E_9$			
—	1.7	∞	2761 ± 63	47
1.25	2.5	2.0	1446 ± 24	51 ^b
1.5	1.5	1.0	1815 ± 53	54 ^b
2.5	1.25	0.5	1532 ± 32	57 ^b
2.5	—	0.0	3244 ± 60	57
3.0	3.0	1.0	983 ± 28	59 ^b
6.0	6.0	1.0	505 ± 23	62 ^c
6.0	3.0	0.5	715 ± 12	64 ^b
3.5	0.35	0.1	1709 ± 30	62 ^b
	$C_{12}E_4$			
5.0	0.50	0.1	1538 ± 31	85 ^b
12	1.2	0.1	717 ± 20	86 ^b
5.0	2.5	0.5	1119 ± 55	84 ^b
12	6.0	0.5	630 ± 12	113 ^d
1.5	3.0	2	1977 ± 24	89 ^b
3.6	7.2	2	1130 ± 40	122 ^d
	$C_{16}E_{10}$			
4.8	0.12	0.025	1696 ± 14	83 ^b
10.5	0.3	0.03	869 ± 10	94 ^b
6.2	0.38	0.06	1294 ± 57	85 ^b
16.5	1.15	0.07	674 ± 49	119 ^d
17.6	2.64	0.15	585 ± 156	118 ^d

^a Pendiente de la representación lineal de $\ln(I_0/I)$ frente a la $[CpyC]$; ^b condiciones comprendidas entre cac_1 y cac_2 ; ^c condiciones por encima de cac_2 ; ^d condiciones correspondientes a $[SDS] > 0.1 \text{ M}$.

Tabla 4.5. Valores de I_V/I_{III} en diferentes tipos de micelas.

Sistema	I_V/I_{III}
SDS	1.12
C ₁₂ E ₉	1.12
SDS-C ₁₂ E ₉	1.11
SDS-C ₁₂ E ₄	1.02
SDS-C ₁₆ E ₁₀	1.04
H ₂ O	1.60

Para la preparación de las muestras se tomaba la cantidad necesaria de una disolución *stock* de pireno y se introducía en un matraz aforado de 5 ml. El metanol se evaporaba con corriente de Argon para, después adicionar la mezcla de surfactantes correspondiente y enrasar. Todo ello se mantenía en agitación durante más de 24 horas. De las medidas de fluorescencia se obtenía el valor de la relación de intensidades entre el pico del excímero (470 nm) y el primer pico de la estructura vibracional del monómero de pireno (373 nm), I_e/I_m . Los valores se recogen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Valores de I_e/I_m para los sistemas SDS-C₁₂E₉ y SDS-C₁₂E₄.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^2[\text{C}_{12}\text{E}_n]/\text{M}$	r	I_e/I_m
	C ₁₂ E ₉		
5.5	0.5	0.1	0.59
2.0	4.0	2.0	0.58
7.0	14	2.0	1.50
	C ₁₂ E ₄		
5.0	0.5	0.1	0.52
12	1.2	0.1	0.53
1.5	3.0	2.0	0.78
3.5	7.0	2.0	0.70

En general, a concentraciones constantes de surfactante y pireno, el aumento en el tamaño micelar provoca una disminución en el número de micelas, por lo que existirán más moléculas de pireno por micela. Así se favorecerá la formación de excímero, con lo cual aumentará la intensidad de fluorescencia debida al excímero a expensas de disminuir la intensidad de fluorescencia correspondiente al monómero, es decir, si aumenta el tamaño de las micelas, la relación I_e/I_m también aumenta. Eso es lo que se observa en la tabla a valores altos de r .

4.3. Determinación del grado de neutralización micelar

A partir de los valores de S_i , obtenidos de las medidas de la conductividad eléctrica, de N y de la *cmc*, obtenidos por fluorescencia, se ha determinado el grado de neutralización de las micelas mixtas, β , por aplicación del método de Evans. La Tabla 4.7 recoge estos valores de β , junto con los obtenidos directamente de las medidas de conductividad por aplicación del método de las pendientes: $1-\beta = \alpha = S_i/S_1$.

El grado de neutralización de las micelas mixtas SDS- $C_{12}E_9$ es similar al que se determina para las micelas puras de SDS. En el tramo $cac_1 - cac_2$, dónde se suponía la formación de micelas mixtas ricas en $C_{12}E_9$, se puede observar una disminución de β al aumentar la proporción del surfactante no-iónico en el medio, es decir, al aumentar r . Sin embargo, superada la $[SDS]$ correspondiente a cac_2 , dónde se suponía la formación de micelas mixtas ricas en SDS, vemos cómo β se aproxima de nuevo al valor correspondiente a las micelas puras de SDS.

Las características de carga superficial que presentan las micelas mixtas correspondientes a las mezclas SDS- $C_{12}E_4$ y SDS- $C_{16}E_{10}$ son distintas de las correspondientes a las micelas puras de SDS. En ambas situaciones se generan micelas con mayor carga superficial; podemos comprobar, además, para el caso del sistema SDS- $C_{16}E_{10}$ cómo un cambio de forma de las micelas conduce a un aumento de β .

Concluyendo, por tanto, las micelas mixtas SDS- $C_{12}E_9$ no presentan características muy distintas de las micelas puras de SDS, y la mezcla de ambos surfactantes en la micela ha de ser un proceso casi ideal; lo contrario ocurre con las micelas mixtas que originan los otros sistemas, en cuyos casos se forman micelas de mayor tamaño y más cargadas.

Tabla 4.7. Valores de β_1 obtenidos para las micelas mixtas de SDS-C_mE_n.

r	β_1^a (β_1^b)	β_2^a (β_2^b)	β_3^a (β_3^b)
SDS			
—	0.79 (0.65)	— (—)	— (—)
SDS/C ₁₂ E ₉			
0.1	0.74 (0.54)	— (—)	— (—)
0.5	0.70 (0.43)	— (—)	— (—)
1.0	0.67 (0.35)	0.72 (0.48)	— (—)
2.0	0.64 (0.26)	0.73 (0.54)	— (—)
SDS/C ₁₂ E ₄			
0.1	0.77 (0.58)	— (—)	0.77 (0.52)
0.5	0.71 (0.50)	— (—)	0.76 (0.48)
1.0	0.71 (0.43)	— (—)	— (—)
2.0	0.67 (0.29)	0.70 (0.41)	— (—)
SDS/C ₁₆ E ₉			
0.03	0.57 (0.48)	— (—)	0.50 (0.34)
0.07	0.59 (0.46)	— (—)	0.53 (0.32)
0.15	0.46 (0.38)	— (—)	0.39 (0.27)
0.30	— (0.29)	— (—)	— (0.22)

^aMétodo de Evans. ^bMétodo de las pendientes. ^cEn presencia de NaCl 0.01 M

4.4. Medidas cinéticas

4.4.1. Influencia de la concentración del nitrito de 1-feniletilo

Se comprobó que los pares de datos experimentales absorbancia-tiempo se ajustaban perfectamente a la ecuación integrada de orden uno, ecuación (4.3), para el reactivo limitante (Figura 4.14). Las experiencias se realizaron partiendo de una concentración inicial de FEN $5.2 \cdot 10^{-4}$ M y a concentración constante de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M, de SDS $1.6 \cdot 10^{-2}$ M y de $C_{12}E_9$ $4.8 \cdot 10^{-3}$ M.

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_0 \cdot t \quad (4.3)$$

La pendiente de las correspondientes líneas rectas nos da, en cada caso, la constante de velocidad observada o de pseudo-primer orden, k_0 . Los datos experimentales correspondientes a esta figura se recogen en la Tabla A-37 del Apéndice II.

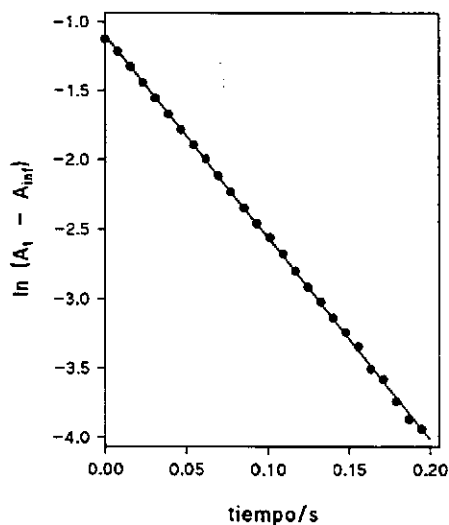


Figura 4.14. Orden uno respecto a la [FEN] en medio micelar de SDS- $C_{12}E_9$.

4.4.2. Reacción en los surfactantes puros (SDS y $C_{12}E_9$)

El estudio de la influencia de la concentración de $C_{12}E_9$ en la constante de velocidad

observada en la hidrólisis ácida del nitrito del 1-feniletilo se realizó a concentración de FEN $5.2 \cdot 10^{-4}$ M y de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M. La concentración de $C_{12}E_9$ se varió entre 0.0 y 0.05 M. Los valores experimentales obtenidos en estas condiciones se recogen en la Tabla A-38 del Apéndice II.

En la Figura 4.15 se representa la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de $C_{12}E_9$. Se observa que la adición del surfactante no iónico provoca una disminución en el valor de la constante de velocidad observada. La misma figura, y a efectos comparativos, presenta los valores de k_0 , en función de la concentración de SDS obtenidos en la hidrólisis del nitrito de 1-feniletilnitrito a $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2}$ M. Estos valores han sido tomados de la referencia [17].

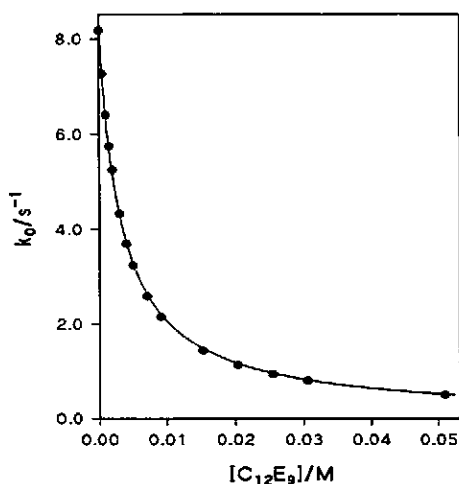


Figura 4.15a. Influencia de la $[C_{12}E_9]$ en la k_0 .

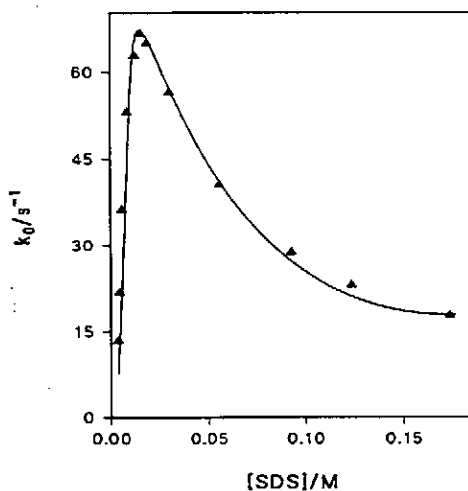


Figura 4.15b. Influencia de la $[SDS]$ en la k_0 .

El nitrito de 1-feniletilo, una especie muy hidrofóbica, se solubiliza perfectamente en la pseudofase micelar por ser un medio de menor polaridad que el medio acuoso. Por el contrario, el H^+ , una especie altamente hidrofóbica, permanece en la pseudofase acuosa. Es decir, la presencia de micelas no-iónicas de $C_{12}E_9$ produce una separación de los reactivos por ser muy distinta su naturaleza hidrofóbica. La solubilización del nitrito de 1-feniletilo en el medio micelar se produce mediante un equilibrio de reparto entre ambas pseudofases. Por tanto, la reacción entre el nitrito y el proton sólo puede ocurrir en la pseudofase acuosa. El mecanismo correspondiente, que ya ha sido discutido en trabajos previos [16], conduce a la expresión (4.4) para la ecuación que representa la variación de k_0 con la concentración de $C_{12}E_9$, donde k_w es la constante de velocidad de pseudo-primer orden en agua y K_S^N es la constante de asociación del nitrito a las micelas de $C_{12}E_9$.

$$k_0 = \frac{k_w}{1 + K_S^N ([C_{12}E_9] - cmc)} \quad (4.4)$$

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación (4.4) da un valor de $k_w = (8.1 \pm 0.04) \text{ s}^{-1}$ y de $K_S^N = (305 \pm 2) \text{ M}^{-1}$. La magnitud de la constante de asociación del nitrito de 1-feniletilo a las micelas de $C_{12}E_9$ ratifica la suposición que habíamos hecho según la cual el nitrito se asocia fuertemente a estas micelas. El valor utilizado para la cmc (como $1.7 \cdot 10^{-4}$) se ha determinado experimentalmente por medidas de fluorescencia.

En el caso de los otros dos surfactantes no iónicos, $C_{12}E_9$ y $C_{16}E_{10}$, no se ha estudiado la influencia de la concentración en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo, pues no se pueden preparar sus disoluciones porque su temperatura de Kraft es superior a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sin embargo el comportamiento cinético ha de ser el mismo.

4.4.3. Influencia de la concentración de surfactante total

La influencia de la concentración de surfactante total ($[\text{SDS}] + [C_m E_n]$) en la constante de velocidad observada, k_0 , en la hidrólisis ácida del FEN se realizó a diferentes relaciones fijas de los dos surfactantes, $r = [C_m E_n]/[\text{SDS}]$. Las relaciones estudiadas fueron; $r = 0.07, 0.15, 0.30, 1.0$ y 2.0 con SDS y $C_{12}E_9$, $r = 0.1, 0.5, 1.0$ y 2.0 con SDS y $C_{12}E_4$, y $r = 0.03, 0.07, 0.15, 0.30$ y 0.60 con SDS y $C_{16}E_{10}$. Se trabajó a concentración de HCl $1.27 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ y de FEN $5.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ con el sistema SDS- $C_{12}E_9$, $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ con el sistema SDS- $C_{12}E_4$ y $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ con el sistema SDS- $C_{16}E_{10}$. La concentración de surfactante total se varió entre 0.0 y 0.2 M . Los valores de la constante de velocidad observada, k_0 , determinados en estas condiciones se recogen en las Tablas A-39 a A-52 del Apéndice II.

En las Figuras 4.16 a 4.18 se representa la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de surfactante total. Se observa que k_0 incrementa con la concentración de surfactante total, pasa por un máximo y decrece al continuar aumentando la concentración de surfactante total. Este es el comportamiento que aparece a valores de r bajos, pero cuando r es alto, aproximadamente mayor de 0.5 o incluso 1.0 , dependiendo del tipo de surfactante no-iónico, la k_0 decrece continuamente al aumentar la concentración de surfactante total. Se puede observar, también, que el valor del máximo, es decir k_0^{max} , disminuye al aumentar r , y para un mismo valor de r , k_0^{max} disminuye al aumentar el tamaño de la cadena de polioxi-etileno.

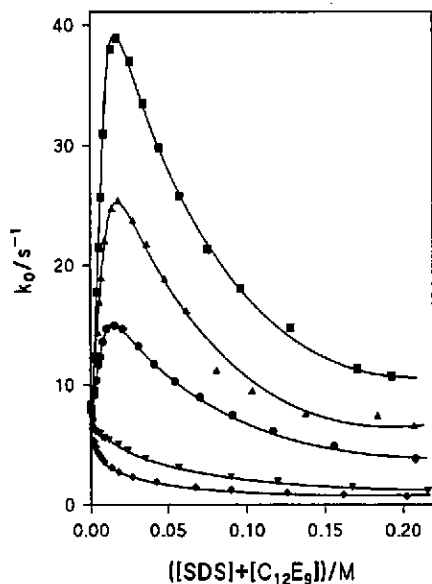


Figura 4.16. Influencia de la $[SDS] + [C_{12}E_9]$ en la k_0 a r (■) 0.07, (▲) 0.15, (●) 0.30, (▼) 1.0 y (◆) 2.0.

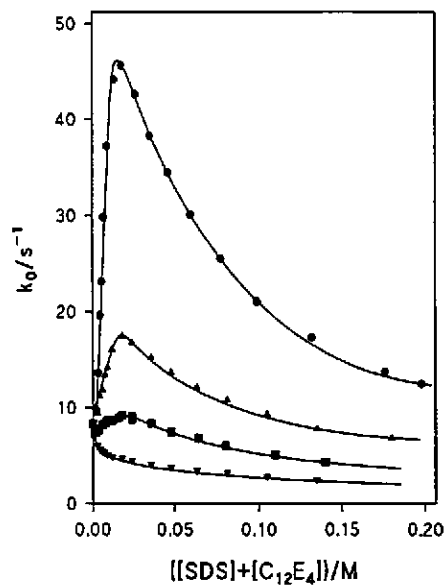


Figura 4.17. Influencia de la $([SDS] + [C_{12}E_4])$ en la k_0 a r (●) 0.1, (▲) 0.5, (■) 1.0 y (▼) 2.0.

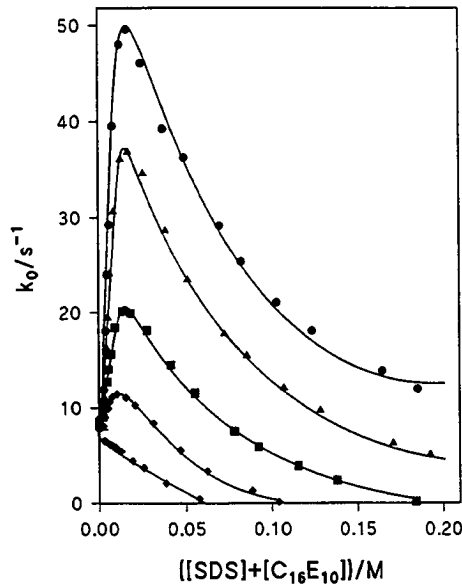


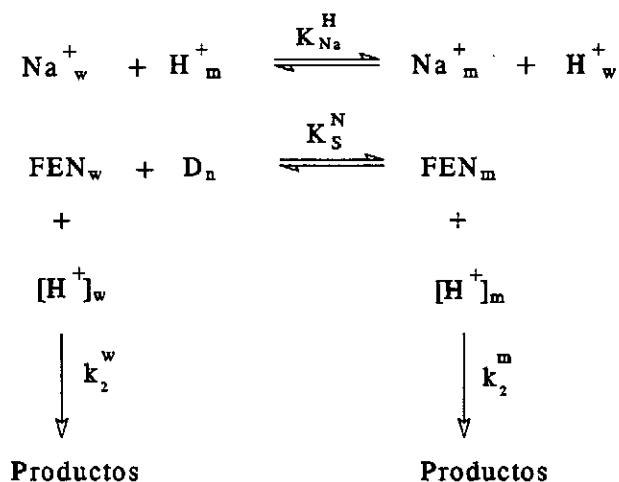
Figura 4.18. Influencia de la $([SDS] + [C_{16}E_{10}])$ en la k_0 a r (●) 0.03, (▲) 0.07, (■) 0.15, (▼) 0.30 y (◆) 0.60.

a) Resultados obtenidos a valores de r bajos

La existencia del máximo que se observa en las Figuras 4.16 a 4.18 está relacionada con el porcentaje de reacción que transcurre en la pseudofase micelar, y se explica por la competición de dos efectos. Por una parte, al aumentar la concentración de surfactante total, se produce un efecto de concentración de los reactivos, ya que se incrementa la concentración de FEN y de H^+ en el pequeño volumen de la capa de Stern, con lo que aumenta la velocidad de reacción; ello da lugar al tramo ascendente en la representación gráfica de k_0 vs $([SDS] + [C_m E_n])$. Por otro lado, al continuar añadiendo más SDS al medio de reacción, por una parte, se están añadiendo paralelamente más Na^+ (iones no reactivos) que compiten con los H^+ por los lugares disponibles de la capa de Stern y, por otra parte, se está aumentando el número de micelas presentes, es decir, el volumen de la pseudofase micelar, por lo que se está produciendo una dilución de los reactivos en este medio, con la consiguiente disminución de la velocidad de reacción.

Estos resultados cinéticos se analizaron cuantitativamente por medio del modelo de la pseudofase con intercambio iónico [47][73]. Este tratamiento implica en nuestro caso; (a) la distribución del FEN entre la fase acuosa y micelar, esto es, $FEN_w + D_n = FEN_m$, donde D_n es la concentración de surfactante micelizado, (b) el intercambio entre los iones reactivos H^+ y los contraiones del surfactante Na^+ según: $Na_w^+ + H_m^+ = Na_m^+ + H_w^+$, variando la constante

de equilibrio de intercambio iónico, K_{Na}^H , entre 0.6-1.0 [269] y (c) la diferente reactividad en las fases acuosa y micelar según indica el Esquema 4.1.



Esquema 4.1

Teniendo en cuenta que la velocidad de la reacción global viene dada por la suma de las reacciones en las pseudofases acuosa y micelar, se obtiene la expresión de la ecuación (4.5) para la constante de velocidad observada.

$$k_o = \frac{k_2^w [H^+]_t + ((k_2^m/V)K_S^N - k_2^w)m_H[D_n]}{1 + K_S^N[D_n]} \tag{4.5}$$

En esta ecuación k_2^w y k_2^m se refieren a la constante de reacción bimolecular en las fases acuosa y micelar, respectivamente, V es el volumen molar de la pseudofase micelar donde la reacción tiene lugar y $m_H = [H^+]_m/[D_n]$ [186][188][189][265] se calcula a partir de la ecuación (4.6).

$$(m_Y^s)^2 + m_Y^s \left(\frac{[Y]_t + K_X^Y[X]_t}{(K_X^Y - 1)[D_n]} - \beta \right) - \frac{[Y]_t \beta}{(K_X^Y - 1)[D_n]} = 0 \tag{4.6}$$

Teniendo en cuenta la ecuación (4.5), el valor de k_0^{\max} está relacionado con la magnitud de m_H y k_2^m/V . Como la reacción se ha llevado a cabo en las mismas condiciones experimentales para las tres mezclas SDS-C₁₂E₉, SDS-C₁₂E₄ y SDS-C₁₆E₁₀, para un mismo valor de r , m_H será diferente cuando β (grado de neutralización micelar) lo sea también. Según los datos de la Tabla 4.7, al aumentar r , β disminuye, y, por tanto, la $[H^+]_m$ en la micela es menor y con ella también disminuye k_0^{\max} . Para un mismo valor de r , se observa también (Tabla 4.7) que las micelas mixtas de SDS-C₁₆E₁₀ están más ionizadas que las micelas mixtas correspondientes a los otros dos sistemas. Las medidas cinéticas corroboran este aspecto, pues, por ejemplo, a $r=0.3$, $k_0^{\max}=14.95 \text{ s}^{-1}$ para C₁₂E₉ ($[\text{surfactante}]_t = 0.016 \text{ M}$); $k_0^{\max}=11.4 \text{ s}^{-1}$ para C₁₆E₁₀ ($[\text{surfactante}]_t = 0.011 \text{ M}$), y, por último, $k_0^{\max} = 26.1 \text{ s}^{-1}$ para C₁₂E₄ ($[\text{surfactante}]_t = 0.019 \text{ M}$), es decir, mayor que en los dos casos anteriores.

El otro factor que contribuye a que k_0^{\max} disminuya es la relación k_2^m/V . La constante de reacción en la micela k_2^m depende de la polaridad del sitio de reacción, obviamente la interfase micelar. Las medidas de fluorescencia con pireno (Tabla 4.5) nos indican que la polaridad del lugar de solubilización del pireno en la micela es prácticamente el mismo en los tres casos; si bien, hemos de tener en cuenta que el pireno se solubilizará en una región de la micela más interna al sitio de reacción, no es de esperar una diferencia drástica en la polaridad de la interfase de los tres sistemas mixtos. Por lo que, el factor más importante que conduce a una disminución de k_0^{\max} es el volumen de la interfase micelar, V . Así, teniendo en cuenta que el grupo polar -E₁₀ es mucho más voluminoso que el -E₄, el volumen de la interfase en las micelas mixtas SDS-C₁₆E₁₀ y SDS-C₁₂E₉ ha de ser mayor que en las micelas de SDS-C₁₂E₄. Es por ello, que, para un mismo valor de r , k_0^{\max} es mayor en este último caso que en los dos anteriores.

Los datos experimentales se ajustaban a la ecuación (4.5) mediante el uso de técnicas de simulación, según se ha indicado en el capítulo anterior.

Para la determinación de m_H se fijaban las constantes β , cmc y K_{Na}^H . Esta última se hacía variar entre 0.65-0.85. Para el ajuste de los datos a la ecuación (4.5) se fijaban los valores de k_2^w (determinado estudiando la reacción en agua) y $[H^+]_t$. Los valores utilizados para β estaban entre 0.65-0.75 y los valores de la cmc variaban entre $1.0 \cdot 10^{-3}$ y $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. De esta forma se determinaron los parámetros desconocidos, la constante de asociación del nitrito de 1-feniletilo a las micelas de mixtas SDS-C_mE_n, K_S^N , y la constante de velocidad en la fase micelar, $k_m = k_2^m/V$.

Se encontró que valores de K_{Na}^H en el intervalo 0.70-0.80 conducían a buenos ajustes de los datos experimentales, obteniéndose resultados similares para los parámetros optimizados K_S^N y k_m . Por tanto, se utilizó un valor de 0.75 para K_{Na}^H en todos los casos, que es un valor que ya se ha utilizado en otros estudios de hidrólisis ácida del FEN en presencia de micelas mixtas SDS-C_mE_n [17]. Los valores utilizados de β , k_w y cmc , los valores optimizados para las constantes K_S^N , k_m y K_{Na}^H y los valores del cuadrado de la desviación

optimizados para las constantes K_S^N , k_m y K_{Na}^H y los valores del cuadrado de la desviación *standard* (RMSD) de los puntos experimentales al modelo aparecen en la Tabla 4.8, siendo estos últimos indicadores de la bondad del ajuste.

Tabla 4.8. Valores de las constantes de velocidad y de equilibrio obtenidas del ajuste de la ecuación (4.5) en la hidrólisis ácida del FEN en las mezclas SDS-C_mE_n

r	k_w/s^{-1}	β	$10^3 cmc$	k_m/s^{-1}	K_S^N/M^{-1}	$10^2 RMSD$
$r = [C_{12}E_9]/[SDS]$						
0.0	8.2	0.80	3.5	320 ± 2	79 ± 2	2.6
0.07	8.0	0.78	1.5	203 ± 5	49 ± 3	4.7
0.15	8.2	0.75	1.3	111 ± 3	64 ± 4	5.2
0.30	8.1	0.68	1.0	73 ± 2	42 ± 2	4.2
$r = [C_{12}E_4]/[SDS]$						
0.1	8.3	0.75	1.5	260 ± 5	44 ± 2	3.3
0.3	8.0	0.75	1.3	156 ± 2	36 ± 2	2.7
0.5	8.2	0.75	1.0	109 ± 5	23 ± 2	5.9
$r = [C_{16}E_{10}]/[SDS]$						
0.03	8.7	0.75	1.5	292 ± 18	39 ± 5	12.3
0.07	7.9	0.70	1.0	177 ± 14	53 ± 10	15.0
0.15	8.2	0.70	1.0	90 ± 11	50 ± 13	14.0
0.30	7.9	0.68	1.0	65 ± 4	57 ± 6	3.6

En dicha tabla se aprecia una disminución en el valor de k_m , tanto al aumentar r como al aumentar el tamaño del grupo polar del surfactante no-iónico. Teniendo en cuenta que $k_m = k_2^m/V$ y que k_2^m es la constante de reacción bimolecular que sólo depende de la temperatura y del medio de reacción, podemos concluir que k_m disminuye al aumentar r porque aumenta V , la interfase micelar aumenta con la proporción del surfactante no-iónico en la micela mixta; y k_m , para un mismo valor de r , disminuye al aumentar el tamaño de la cadena de polioxietileno del surfactante no-iónico, porque con ello se aumenta V .

Se observa también que K_s^N es distinta y menor que el valor obtenido en presencia de los surfactantes puros. El hecho de que K_s^N no presente un valor intermedio entre los determinados para la asociación del nitrito de 1-feniletilo a las micelas puras de SDS y C_mE_n , es indicativo de que las características de las micelas mixtas son distintas a las de los surfactantes puros.

Los resultados obtenidos en presencia de $C_{16}E_{10}$, sobre todo los obtenidos a las relaciones más altas del mismo estudiadas, son de difícil interpretación. Si se observa la Figura 4.18, la constante de velocidad observada a altas concentraciones de surfactante tendería a un valor negativo, en lugar de un valor bajo pero positivo, como era de esperar y como también se encuentra con los otros surfactantes no-iónicos. Esta observación nos hizo pensar en una posible impureza del surfactante no-iónico de naturaleza básica que reduciría la concentración de protones del medio. Es por ello que en presencia de una cantidad constante de $C_{16}E_{10}$ se ha realizado la influencia de la $[H^+]$ en la velocidad de reacción. La Figura 4.19 presenta los resultados obtenidos en las condiciones que se indican.

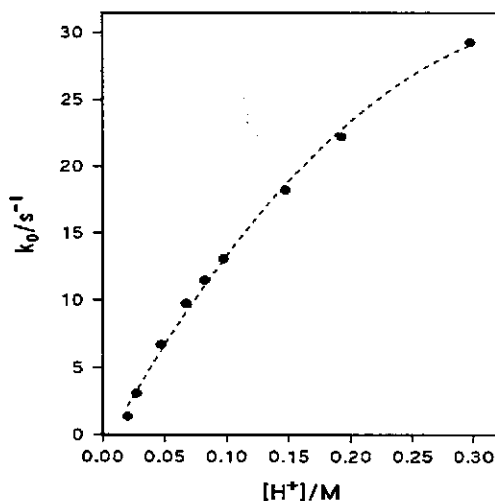


Figura 4.19. Influencia de la acidez en la constante de velocidad observada a $[C_{16}E_{10}] = 0.029$ M y $[SDS] = 0.048$ M.

Como se suponía, a $[H^+] \rightarrow 0$ la k_0 toma valores negativos, lo cual sólo es posible si la $[H^+]$ que realmente existe en el medio de reacción es menor que la esperada como consecuencia de la presencia de impurezas de naturaleza básica introducidas al medio de

reacción on el surfactante no-iónico. Los intentos de purificarlo que hemos llevado a cabo por diversos métodos han concluido sin éxito.

b) Resultados obtenidos a valores de r altos

En la Figura 4.20 se observa la representación de la constante de velocidad observada en función de la concentración de surfactante total para volores de $r=1$ y 2. Se aprecia un efecto de inhibición en todo el intervalo de concentración estudiado.

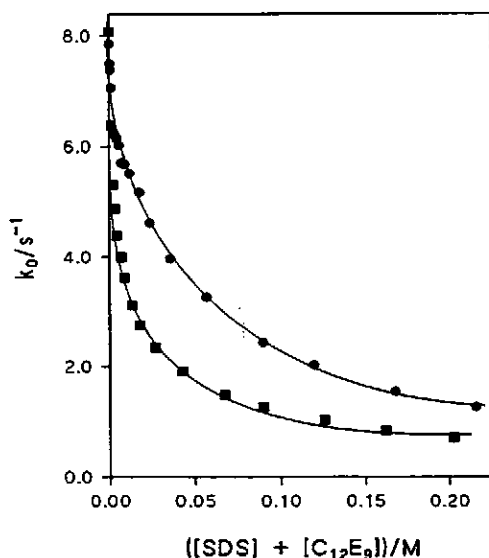


Figura 4.20. Influencia de la concentración de surfactante total en la k_0 a valores de r altos (●) 1.0 y (■) 2.0.

Las medidas de conductividad realizadas en estas condiciones experimentales sugerían la existencia de dos tipos de micelas mixtas: ricas en C_mE_n y otras ricas en SDS. Las medidas de fluorescencia indicaban también un cambio de forma de las micelas mixtas a altas concentraciones de los surfactantes. Los resultados experimentales se pueden ajustar a la ecuación que predice el modelo de la pseudofase sin intercambio iónico, ec. (4.4), pero considerando reacción en la pseudofase micelar. Como en estas condiciones, el grado de ionización micelar es muy alto, la posible explicación para la reacción en la micela sería

suponer que los iones H^+ se coordinan que los grupos polioxietileno en su interacción con los monómeros de SDS de carga negativa. Este hecho también explicaría la observación de que la k_0 extrapolada a $[surfactante]=0$ sea inferior a la determinada en agua o en presencia del surfactante no iónico puro.

Tabla 4.9. Valores de la constante de asociación del nitrito de 1-feniletilo obtenidas del ajuste de la ecuación (4.5) en la hidrólisis ácida del FEN en SDS- C_mE_n

r	$10^4 cmc$	k_w/s^{-1}	K_S^N/M^{-1}	$k_m K_S^N/s^{-1}$
$r = [C_{12}E_9]/[SDS]$				
1.0	1.0	7.6 ± 0.2	38 ± 18	—
2.0	1.3	6.9 ± 0.2	148 ± 20	153 ± 40
$r = [C_{12}E_4]/[SDS]$				
2.0	0.5	6.9 ± 0.4	111 ± 11	300 ± 40

Por último, los valores obtenidos para K_S^N como $148 M^{-1}$, para el caso del $C_{12}E_9$, y como $111 M^{-1}$, para el caso del $C_{12}E_4$, es decir, intermedios entre 79 y 305, nos indican que en esas condiciones hay mezcla de dos tipos de micelas y la K_S^N que se obtiene es un promedio de las constantes de asociación del nitrito de 1-feniletilo a ambos tipos de micelas. Así por ejemplo, en el caso del $C_{12}E_9$ el valor de K_S^N se podría interpretar suponiendo que casi un 70 % del surfactante total formaría micelas mixtas ricas en $C_{12}E_9$ y el otro 30 %, formaría micelas mixtas ricas en SDS.

5.-Interacciones SDS-polímero

En las últimas décadas se han estado investigando las interacciones entre surfactantes y polímeros con el fin de clarificar su naturaleza y mecanismo de interacción. Los sistemas más estudiados son los formados por surfactantes aniónicos y polímeros no-iónicos de polioxietileno variables en el peso molecular (POE), debido a la fuerte interacción que presentan. Las técnicas utilizadas para su estudio han sido muy diversas: tensión superficial [131], conductividad [132][133], métodos de relajación [132], dispersión de luz [134]-[136], resonancia magnética nuclear [131][137], fluorescencia [138][139], electroforesis [135] y resonancia electrónica de spin [140]. No obstante, todavía existen numerosas controversias sobre el mecanismo de interacción.

Los resultados obtenidos mediante RMN [131][278] indican que las interacciones SDS-POE implican la asociación del polímero con las micelas de surfactante, de forma que las moléculas de POE se enroscan alrededor de las micelas. Esto sugiere que el entorno que rodea a las cadenas alquílicas del surfactante es similar al que tienen en una micela iónica y que la interacción tiene lugar en los grupos de cabeza o en las proximidades del primer átomo de carbono de la cadena alquílica del surfactante. Dubin y colaboradores [135][279] suponen que los contraiones que se encuentran en la doble capa eléctrica juegan un papel fundamental en esta interacción, coordinándose con los átomos de oxígeno del polímero cuyos polianiones (pseudopolicationes) que resultan interaccionarían electrostáticamente con las micelas aniónicas del surfactante.

A pesar de las incertidumbres sobre la estructura y el mecanismo de formación de los complejos SDS-POE, se han determinado algunas propiedades de las disoluciones acuosas de SDS como son el grado de ionización micelar, α , y el número de agregación, N , [139][280]. En general, se conoce que la estructura de las micelas de SDS en estos complejos es similar a la que presentan en agua, con la diferencia de que tienen un valor del número de agregación menor y un valor del grado de ionización micelar mayor que en agua. Así, Somasundaran y Maltesh [281][282] estimaron recientemente un valor del número de agregación para el sistema SDS-POE en torno a 30 en presencia de una concentración 0.50 M de NaCl, mientras Lissi y colaboradores [280] encontraron un valor de 35 en ausencia y de 46 en presencia de una concentración 0.1 M de NaCl.

En este estudio hemos utilizados las técnicas de conductividad eléctrica y de fluorescencia del pireno para la determinación de las propiedades de las micelas de SDS en presencia de polietilenglicol metil éter (POE) de peso molecular 5000 g/mol. También se ha realizado el estudio cinético de la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de SDS y POE, con el fin de obtener información de la naturaleza polar y de la distribución de las moléculas de agua y reactivos en la interfase micelar.

Las medidas de conductividad se hicieron; i) manteniendo constante la concentración de POE y variando la concentración de SDS y ii) variando simultáneamente las

concentraciones de SDS y POE. Las medidas cinéticas y de fluorescencia se realizaron a concentración constante de POE y variando la de SDS.

Las medidas cinéticas y las de fluorescencia se realizaron manteniendo constante la concentración de POE y variando la concentración de SDS.

5.1 Medidas de conductividad

Se realizaron medidas de la conductividad eléctrica de disoluciones acuosas de mezclas SDS-POE en función de la concentración de SDS para estudiar el efecto que produce el POE en las propiedades de las disoluciones micelares de SDS, como son la concentración micelar crítica y el grado de ionización. Las medidas se realizaron siguiendo el método de dilución, variando la concentración de SDS entre $4.2 \cdot 10^{-4}$ y $1.0 \cdot 10^{-1}$ M, y la concentración de POE, en unos casos se mantenía constante e igual a $4.0 \cdot 10^{-3}$, a $1.0 \cdot 10^{-2}$ y a $3.5 \cdot 10^{-2}$ M, y en otros se variaba. Los resultados experimentales se encuentran recogidos en las Tablas A-1 a A-6 del Apéndice III.

Las Figuras 5.1 y 5.2 muestran la representación gráfica de la conductividad específica frente a la concentración de SDS en presencia de una concentración variable de POE pero manteniendo una relación constante y en presencia de una concentración constante de POE, respectivamente. Se observan dos puntos de intersección. Estas medidas conductivimétricas muestran que cuando se añade SDS a disoluciones de POE, se produce una absorción de las micelas de SDS por el polímero que comienza en el primer punto de intersección, que denominaremos concentración de agregación crítica, *cac*, la cual es menor que la *cmc* del surfactante. Así, a concentraciones de SDS mayores que la *cac* se empezarían a formar agregados micelas-polímeros.

El segundo cambio en la pendiente de las medidas de conductividad se atribuye a la saturación del polímero por las micelas del surfactante. Así, por encima del punto de saturación del polímero, *psp*, comienzan a aparecer micelas libres del surfactante, que coexisten con los complejos micelas-polímeros. En la Tabla 5.1 se ve como el valor del *psp* aumenta con la concentración de POE, es decir, a mayor cantidad de polímero presente en la disolución, más concentración de SDS se necesita para producir la saturación del polímero.

Es importante resaltar que la linealidad que existe entre los valores de *cac* y de *psp* es una prueba importante de que en este intervalo de concentraciones se forma un único tipo de agregado. El cambio de pendientes que se produce en el *psp* nos indica que las micelas de SDS y los complejos SDS-POE tienen diferentes número de agregación, *N*, y grado de ionización micelar, α . En la Tabla 5.1 se muestran los valores de las pendientes de la representación lineal de la conductividad específica frente a la concentración de SDS, S_1 , S_2 y S_3 , así como los valores de *cac* y *psp*. En esta tabla se observa que los valores de *cac* son

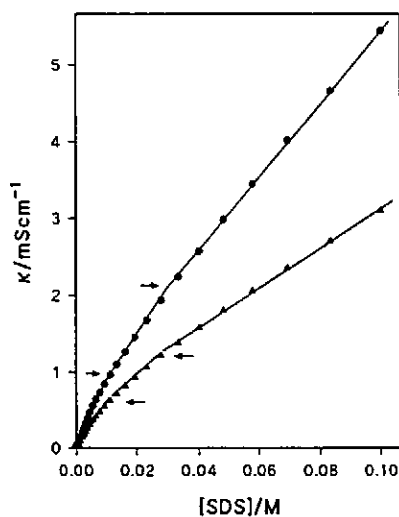


Figura 5.1. Variación de la conductividad específica con la [SDS] en presencia de [POE] variable (●) de $4.0 \cdot 10^{-3}$ a $1.7 \cdot 10^{-5}$ M, $\kappa \cdot 1.5$ y (▲) de $1.0 \cdot 10^{-2}$ a $4.3 \cdot 10^{-5}$ M.

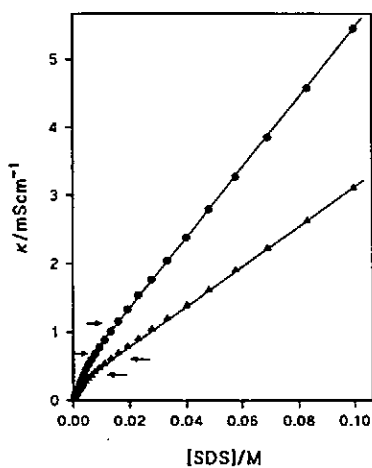


Figura 5.2. Variación de la conductividad específica con la [SDS] en presencia de [POE] constante) $4.0 \cdot 10^{-3}$ M, $\kappa \cdot 1.5$ y (▲) $1.0 \cdot 10^{-2}$ M.

Tabla 5.1. Valores de S_1 , S_2 , S_3 , cac y psp a diferentes concentraciones de POE.

[POE]/M	S_1^a	S_2^a	S_3^a	$10^3cac/M$	$10^3psp/M$
0.004 M	63.76 ± 0.2	41.58 ± 0.7	33.95 ± 0.1	5.19	7.11
0.01 M	56.63 ± 0.2	35.84 ± 0.5	28.77 ± 0.05	5.62	7.54
0.035 M	35.15 ± 0.1	19.54 ± 0.2	17.77 ± 0.03	9.02	13.35
variable ^b	68.21 ± 0.3	27.16 ± 0.2	—	7.80^c	—
variable ^d	69.52 ± 0.2	42.95 ± 0.7	32.11 ± 0.2	5.78	11.57
variable ^e	68.85 ± 0.3	41.01 ± 0.9	26.24 ± 0.4	5.76	12.10

^a $\Omega^1 \text{equi}^{-1} \text{cm}^2$. ^b Entre $1.0 \cdot 10^{-4}$ y $4.3 \cdot 10^{-7}$ M. ^c Valor de cmc del SDS. ^d Entre $4.0 \cdot 10^{-3}$ y $1.7 \cdot 10^{-5}$ M.

^e Entre $1.0 \cdot 10^{-2}$ y $4.3 \cdot 10^{-5}$ M.

prácticamente independientes de la concentración de POE mientras que los valores del psp si son sensibles a la concentración de POE.

A partir de las pendientes S_1 , S_2 y S_3 de la representación lineal de la conductividad específica frente a la concentración de SDS se calcula el grado de ionización micelar para los complejos SDS-POE y para las micelas de SDS, tanto por el método de las pendientes [142] como por el de Evans [143]. Para el cálculo del grado de ionización micelar de los complejos SDS-POE, α_1 , se utiliza el valor de las pendientes por debajo, S_1 , y por encima, S_2 , de la cac y para el caso de las micelas de SDS se utiliza el valor de las pendientes por debajo de la cac , S_1 , y por encima del psp , S_3 . De este modo, se determinó un valor de $\alpha_1 = 0.61$ y $\alpha_2 = 0.48$ por el método de las pendientes y de $\alpha_1 = 0.38$ y $\alpha_2 = 0.25$ por el método de Evans, utilizando en este último método un valor del número de agregación, N , de 36 en el caso de los complejos SDS-POE y de 60 para las micelas de SDS.

El valor de α_1 es mayor que el de α_2 , tal como se ha encontrado en la bibliografía [283]-[285], siendo más exactos los calculados por el método de Evans, como ya se explicó en el Informe Bibliográfico. Además, se observa que el valor de α_2 calculado por el método de Evans coincide perfectamente con el calculado para las micelas de SDS, $\alpha = 0.21$. Por tanto, confirmamos la existencia de micelas libres de SDS una vez superado el punto de saturación del polímero, psp .

5.2. Medidas de fluorescencia

Se realizaron también medidas de fluorescencia para determinar la concentración de agregación crítica, *cac*, el número de agregación de las micelas de SDS en los complejos SDS-POE y sobre la polaridad de la interfase.

Para obtener el valor de la *cac* se trabajó con una concentración constante $2.8 \cdot 10^{-6}$ M de pireno, con el fin de evitar la formación del excímero y de POE igual a 0.004 M. La concentración de SDS se varió entre $(1-10) \cdot 10^{-3}$ M. La excitación del pireno se realizaba a una longitud de onda de 336 nm y la emisión de fluorescencia se registraba a 373 y 384 nm, que se corresponden, respectivamente, con las longitudes de onda del máximo de intensidad de las bandas del primer y tercer pico, I_I e I_{III} , de la estructura vibracional del monómero de pireno. Los valores de intensidad de fluorescencia de estos dos picos obtenidos experimentalmente en función de la concentración de SDS se recogen en la Tabla A-7 del Apéndice III.

En la Figura 5.3 se representa la variación con la concentración de SDS del cociente entre las intensidades de fluorescencia correspondientes a I_I e I_{III} . Se observa un cambio brusco en dicha representación debido a la formación de las micelas de SDS en el complejo SDS-POE, a partir del cual se obtiene el valor de la *cac*. La explicación de este hecho se fundamenta en que en ausencia de micelas de SDS los monómeros de pireno están rodeados de moléculas de agua que le confieren un entorno polar mientras que una vez que se forman las micelas de SDS el entorno que rodea a las moléculas de pireno es menos polar ya que este se solubiliza cerca o en el *core* de las micelas porque es muy hidrofóbico.

En ausencia de micelas de SDS, el valor obtenido de la relación de intensidades I_I/I_{III} de los monómeros de SDS a concentración constante 0.004 M de POE es similar al valor que tiene esta relación en agua, de 1.59 [60]. Esto significa que el pireno no se asocia al polímero. Una vez que se han formado las micelas de SDS, el valor obtenido de la relación de intensidades I_I/I_{III} a concentración 0.004 M de POE es menor que el valor que esta relación tiene en agua, 1.14 [60]. Por tanto, la presencia del POE disminuye el valor de la concentración micelar crítica necesaria para la formación de micelas de SDS. Se comprueba, además, que el valor de *cac* obtenido en este caso como $5.55 \cdot 10^{-3}$ M, coincide con el obtenido por medidas de conductividad a esta concentración de POE.

Las medidas de fluorescencia se utilizaron también para calcular el número de agregación del SDS en presencia del POE. El método utilizado para el cálculo de los números de agregación; desarrollado por Turro y Yekta [146], se basa en el marcado de las micelas con una prueba fluorescente, pireno en este caso, y posterior medida de la intensidad de emisión de fluorescencia antes y después de la adición de un desactivador (*quencher*), cloruro de N-cetilpiridinio (CPyC), que desactiva las moléculas de pireno por colisión.

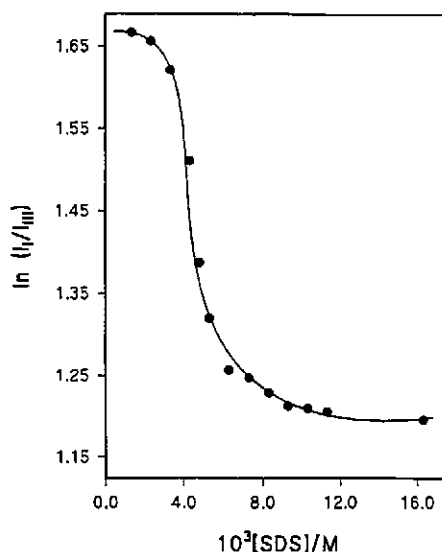


Figura 5.3. Influencia de la [SDS] en el cociente de intensidades de fluorescencia I_I e I_{III} en presencia de 0.004 M de POE.

El desarrollo teórico que relaciona el número de agregación de las micelas con la intensidad de fluorescencia observada nos conduce a la ecuación (5.1), que relaciona la intensidad de fluorescencia con la concentración de desactivador (*quencher*), Q .

$$\ln(I_o/I) = \frac{N[Q]}{[SDS] - cac} \quad (5.1)$$

Se midieron, por tanto, los cambios producidos en la intensidad de fluorescencia del primer pico de la estructura vibracional de los monómeros de pireno por la presencia de distintas concentraciones de cloruro de N-cetilpiridinio. Se trabajó con una concentración de pireno $2.8 \cdot 10^{-6}$ M y de SDS 0.05 M. La concentración de POE se mantuvo constante, en un caso a 0.002 M y en otro a 0.004 M. La concentración de CPyC se hacía variar entre $(0.8-3.5) \cdot 10^{-4}$ M.

Los valores experimentales de I_I e I_{III} en función de la concentración de CPyC se recogen en las Tablas A-8 y A-9 del Apéndice III. En la Figura 5.4 se muestra la representación gráfica de los datos obtenidos en presencia de una concentración constante de POE en la forma $\ln I_o/I$ vs [CpyC]. Se observa que los puntos se ajustan a una línea recta, tal como predice la ecuación (5.1), de cuya pendiente se obtiene el número de agregación, N , si previamente se conoce el valor de la *cac*. Los valores así obtenidos figuran en la table 5.2.

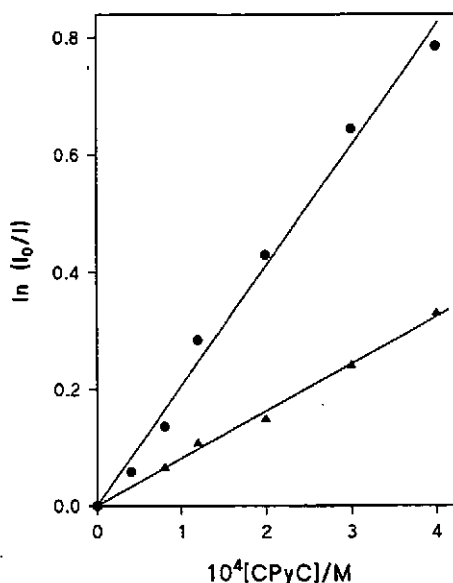


Figura 5.4. Influencia de la [CPyC] en el $\ln(I_0/I)$ en presencia de una [POE] (●) 0.002 M, $\kappa=2.5$ y (▲) 0.004 M.

Tabla 5.2. Valor del N del SDS en el sistema SDS-POE.

[POE]/M	[SDS]/M	pendiente	N
0.002 M	0.05	821 ± 36	37
0.004 M	0.05	812 ± 24	36

A partir de las medidas de fluorescencia se obtuvo información sobre la polaridad del lugar de solubilización de la prueba fluorescente, el pireno, en las micelas de SDS en el sistema SDS-POE, que al ser un sustrato que no posee grupos polares, residirá muy cerca, o incluso dentro, del *core* micelar. Los resultados obtenidos, que se recogen en la Tabla 5.3, indican que la presencia del polímero no modifica la polaridad de la interfase de las micelas de SDS, ya que el valor de la relación de intensidades de fluorescencia del primer y tercer pico de la estructura vibracional del monómero de pireno es similar al que se obtiene en ausencia de polímero.

Tabla 5.3. Valores de I_I/I_{III} en presencia de 0.05 M de SDS.

[POE]/M	I_I/I_{III}
—	1.14
0.002	1.15
0.004	1.14

5.3. Medidas cinéticas

El estudio cinético de la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo se realizó utilizando la técnica de flujo detenido (*stopped-flow*). El método de análisis cinético empleado fue el de integración, trabajando siempre en condiciones en las que el nitrito de 1-feniletilo era el reactivo en defecto.

Las disoluciones de ambos reactivos, nitrito de 1-feniletilo y ácido clorhídrico, se preparaban en sendos matraces aforados de 5 ml. La disolución del nitrito se preparaba en medio básico, para evitar su descomposición. Así, una pequeña cantidad de la disolución *stock* de FEN en dioxano (entre 50-80 μL) era disuelta en un tampón de carbonato/bicarbonato (pH = 10.25) de concentración $1.5 \cdot 10^{-3}$ M, en el cual es estable, y se cargaba en una de las jeringas del espectrofotómetro de flujo detenido, mientras que en la otra jeringa se colocaba la disolución que contenía el medio ácido. El SDS y el POE se añadían en las dos jeringas para evitar cambios bruscos de viscosidad en el proceso de mezclado.

En todas las experiencias se empleó una concentración de protones en exceso con respecto a la concentración del nitrito de alquilo. La concentración del FEN utilizada fue de $3.7 \cdot 10^{-4}$ M y la de HCl fue de $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

En el estudio espectral previo se determinó que 250 nm era la longitud de onda óptima para el seguimiento cinético de esta reacción en presencia del sistema SDS-POE. Siempre se trabajó a una temperatura de 25 °C. Cada valor indicado para la constante de velocidad observada representa la media de al menos cuatro determinaciones distintas, siendo la desviación entre ellas inferior al 2%.

5.3.1. Influencia de la concentración del nitrito de 1-feniletilo

Se comprobó que los pares de datos experimentales absorbancia-tiempo, obtenidos en la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de SDS y POE, se ajustaban perfectamente a la ecuación integrada de pseudo-primer orden para el reactivo

limitante: el nitrito de 1-feniletilo. Las experiencias se realizaron a concentración constante de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M, de SDS $6.0 \cdot 10^{-2}$ M y de POE $4.0 \cdot 10^{-3}$ M, y partiendo de una concentración inicial de FEN $3.7 \cdot 10^{-4}$ M.

En a Figura 5.5 se muestra un ejemplo del ajuste de los datos absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de primer orden. La pendiente de las correspondientes líneas rectas nos da, en cada caso, la constante de velocidad observada o de pseudo-primer orden, k_0 . Los datos experimentales correspondientes a esta figura se recogen en la Tabla A-10 del Apéndice III.

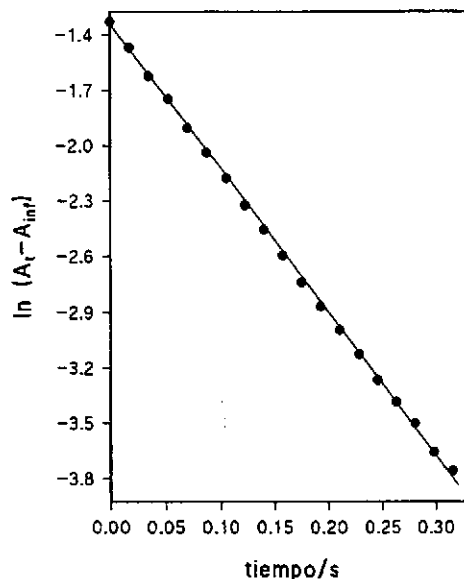


Figura 5.5. Orden uno respecto a la [FEN] a [SDS] = 0.06 M, [POE] = 0.004 M y [HCl] = 0.0127 M.

5.3.2. Influencia de la concentración de SDS a concentración de POE constante

La influencia de la concentración de SDS en la constante de velocidad observada, k_0 , en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo se realizó en presencia de concentración constante $1.0 \cdot 10^{-4}$, $2.0 \cdot 10^{-4}$, $2.0 \cdot 10^{-3}$ y $4.0 \cdot 10^{-3}$ M de POE. Se trabajó a concentración de HCl $1.27 \cdot 10^{-2}$ M y de FEN $3.7 \cdot 10^{-4}$ M. La concentración de SDS se varió entre 0.0 y 0.2 M. Los valores de la constante de velocidad observada, k_0 , determinados en estas condiciones se recogen en las Tablas A-11 a A-14 del Apéndice III.

En la Figura 5.6 se representa la variación de la constante de velocidad observada con la concentración de SDS. Se observa que la k_0 incrementa con la concentración de surfactante total, pasa por un máximo y decrece al continuar aumentando la concentración de SDS.

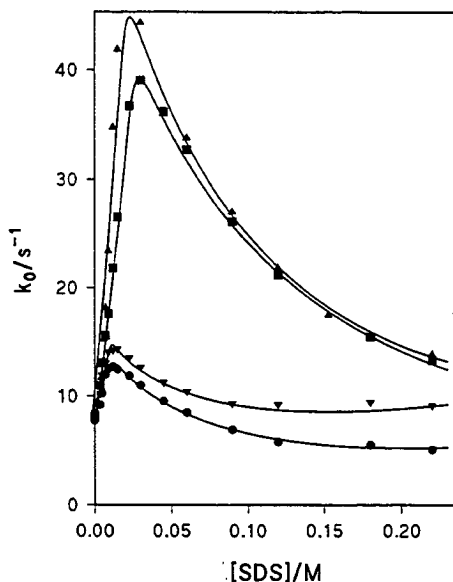
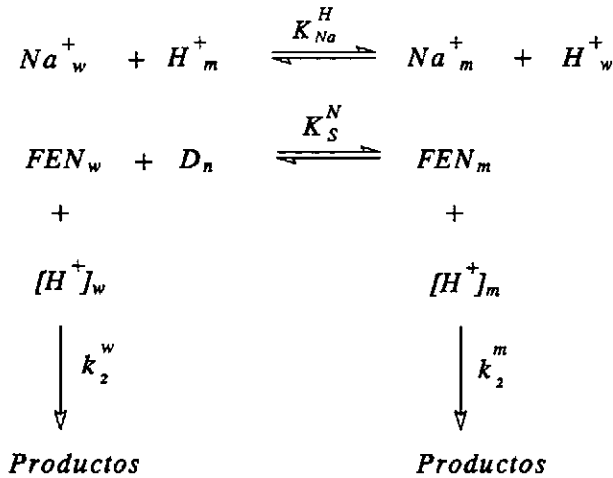


Figura 5.6. Influencia de la [SDS] en la k_0 a 10^3 [POE] igual a (\blacktriangle) 0.1 M, (\blacksquare) 0.2 M, (\blacktriangledown) 2.0 M y (\bullet) 4.0 M.

La existencia del máximo que se observa en esta figura se explica por la competición de dos efectos. Por una parte, al aumentar la concentración de SDS, se produce un efecto de concentración de los reactivos, ya que se incrementa la concentración de FEN y de H^+ en el pequeño volumen de la capa de Stern, con lo que aumenta la velocidad de reacción y ello da lugar al tramo ascendente en la representación gráfica de k_0 frente a la concentración de SDS. Por otro lado, al continuar añadiendo más SDS al medio de reacción, por una parte, se están añadiendo paralelamente más Na^+ (iones no reactivos) que compiten con los H^+ por los lugares disponibles de la capa de Stern y, por otra parte, se está aumentando el número de micelas presentes, es decir, el volumen de la pseudofase micelar, por lo que se está produciendo una dilución de los reactivos en este medio, con la consiguiente disminución de la velocidad de reacción.

Estos resultados cinéticos se analizaron cuantitativamente por medio del modelo de la pseudofase con intercambio iónico [47][73]. Este tratamiento implica en nuestro caso; (a) la distribución del FEN entre la fase acuosa y micelar, esto es, $\text{FEN}_w + D_n = \text{FEN}_m$, donde D_n es la concentración de surfactante micelizado, (b) el intercambio entre los iones reactivos H^+

y los contraiones del surfactante Na^+ según: $\text{Na}_w^+ + \text{H}_m^+ = \text{Na}_m^+ + \text{H}_w^+$, variando la constante de equilibrio de intercambio iónico, K_{Na}^{H} , entre 0.6-1.0 [269] y (c) la diferente reactividad en las fases acuosa y micelar según indica el Esquema 5.1.



Esquema 5.1

Teniendo en cuenta que la velocidad de la reacción global viene dada por la suma de las reacciones en las pseudofases acuosa y micelar, se obtiene la expresión de la ecuación (5.2) para la constante de velocidad observada.

$$k_o = \frac{k_2^w[\text{H}^+]_t + ((k_2^m/V)K_S^{\text{N}} - k_2^w)m_{\text{H}}[\text{D}_n]}{1 + K_S^{\text{N}}[\text{D}_n]} \tag{5.2}$$

En esta ecuación k_2^w y k_2^m se refieren a la constante de reacción bimolecular en las fases acuosa y micelar, respectivamente, V es el volumen molar de la pseudofase micelar donde la reacción tiene lugar, y que ha sido definido como el volumen de la capa de Stern, el cual ha sido estimado como 0.14 M^{-1} por Bunton y colaboradores [78], y $m_{\text{H}} = [\text{H}^+]_m/[\text{D}_n]$ [186][188][189][265] se calcula a partir de la ecuación (5.3).

$$(m_Y^s)^2 + m_Y^s \left(\frac{[Y]_t + K_X^Y [X]_t}{(K_X^Y - 1)[D_n]} - \beta \right) - \frac{[Y]_t \beta}{(K_X^Y - 1)[D_n]} = 0 \quad (5.3)$$

Los datos experimentales se ajustaban a la ecuación (5.2) mediante el uso de técnicas de simulación.

Para la determinación de m_H se tomaban valores fijos de las constantes β , cac y K_{Na}^H . Los valores utilizados para esta última oscilaban entre 0.65-0.85. Para el ajuste a la ecuación (5.2) se fijaban los valores de k_2^w (determinado estudiando la reacción en agua) y $[H^+]_t$. Los valores utilizados para β estaban entre 0.75-0.65 y los valores de la cac fueron los calculados por conductividades y por fluorescencia. De esta forma se determinaron los parámetros desconocidos, la constante de asociación del nitrito de 1-feniletilo a las micelas de SDS en presencia de POE, K_S^N , y la constante de velocidad en la fase micelar k_m . Esta última constante está definida como $k_2^{m/V}$.

Se encontró que valores de K_{Na}^H en el intervalo 0.70-0.80 conducían a buenos ajustes de los datos experimentales, obteniéndose resultados similares para los parámetros optimizados K_S^N y k_m . Por tanto, se utilizó un valor de 0.75 para K_{Na}^H en todos los casos, que es un valor que ya se ha utilizado en otros estudios de hidrólisis ácida del FEN en presencia de micelas de SDS [16]. Los valores fijados para β , cac y k_w , los valores optimizados para las constantes K_S^N , k_m y K_{Na}^H y los valores del cuadrado de la desviación *standard* (RMSD) de los puntos experimentales al modelo aparecen en la Tabla 5.4, siendo estos últimos indicadores de la bondad del ajuste.

Tabla 5.4. Valores de las constantes de velocidad y de equilibrio obtenidas del ajuste de la ecuación (5.2) en la hidrólisis ácida del FEN en presencia de SDS y POE.

$10^3[\text{POE}]/\text{M}$	k_w/s^{-1}	β	10^3cac	k_m/s^{-1}	K_S^N/M^{-1}	10^2RMSD
0.1	8.1	0.75	5.5	455 ± 46	18 ± 3	13.8
0.2	8.0	0.75	5.0	391 ± 3	18 ± 2	9.8
2.0	8.4	0.65	3.0	166 ± 11	17 ± 2	5.3
4.0	7.7	0.65	3.0	130 ± 6	19 ± 2	4.9

En esta tabla se observa que el valor de la constante de asociación del nitrito de 1-feniletilnitrito a las micelas de SDS, K_S^N , formadas en el interior del polímero no depende de la concentración de POE. Además, este valor es inferior al que se obtiene en las micelas de SDS libre, que es de 79 M^{-1} . También se observa una disminución en el valor de la constante de velocidad en la interfase micelar, k_m , al incrementar la concentración de POE]. Se ha encontrado, por tanto, que los valores de K_S^N y k_m de las micelas de SDS formadas en el polímero son diferentes a los que presentan las micelas de SDS libres. Esto es debido a que poseen propiedades diferentes, ya que las micelas de SDS en los complejos SDS-POE tienen un valor del número de agregación menor y un valor del grado de ionización mayor que en agua.

Conclusiones

1. Se ha estudiado cinéticamente por espectroscopía visible-ultravioleta la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en agua y en presencia de ureas. Se ha encontrado que la presencia de urea y alquilureas reduce el valor de la constante de velocidad observada, k_w . El efecto aumenta con el grado de metilación de la urea.

2. Esta inhibición, en principio, podía ser atribuida a un efecto del medio o al carácter básico de las ureas, las cuales al protonarse reducirían la concentración efectiva de uno de los reactivos, el H^+ .

3. La urea no modifica apreciablemente la polaridad del agua. En este caso la inhibición observada es debida a la propiedad de la urea de ser una base débil. El estudio del efecto isotópico del disolvente en ausencia y en presencia de urea 1.0 M, nos permite concluir que la inhibición observada en presencia de urea es debida a su protonación.

4. La inhibición observada en presencia de alquilureas a concentraciones bajas (≤ 0.5 ó 1.0 M, dependiendo del tipo de urea) también se explica teniendo en cuenta su carácter básico. A concentraciones altas, las alquilureas ejercen también un efecto del medio, reduciendo la polaridad de las mezclas acuosas. Este efecto reduce la velocidad de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo, lo que se ha corroborado con el estudio de la reacción en mezclas dioxano-agua, en cuyo caso el dioxano no se protona.

5. El mecanismo de reacción que se propone para la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de ureas, que tiene en cuenta el equilibrio de protonación de las mismas, permite determinar las constantes de acidez, K_{UH} , de las ureas.

6. En presencia de micelas de SDS se ha realizado un estudio similar. La influencia de la concentración de SDS en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo da lugar a un efecto catalítico muy acusado a bajas concentraciones de SDS, pasando por un máximo, para disminuir de nuevo al aumentar la concentración de micelas en el medio de reacción. Se observa que la presencia de ureas disminuye el valor del máximo, es decir, reduce el efecto de catálisis del SDS. Esta reducción aumenta con la concentración de ureas y, para una concentración de urea dada, aumenta también con el grado de metilación de las ureas.

7. En presencia de micelas aniónicas de SDS, con carga superficial negativa, aumenta el carácter básico de las ureas, tal y como se había observado en el caso de las aminas, debido a la atracción, por efecto electrostático, de la forma protonada de las ureas por la superficie micelar. Las medidas de la conductividad eléctrica de una disolución acuosa de SDS acidulada con HCl, determinadas en ausencia y en presencia de ureas, nos permite confirmar este hecho; así la conductividad en presencia de ureas disminuye considerablemente, debido a que se reduce la $[H^+]$ libres.

8. Se ha encontrado, por medidas de conductividad eléctrica, que el valor del grado de ionización micelar, α , y el valor de la concentración micelar crítica, cmc , prácticamente no se modifican en presencia de urea, MEU y ETU, mientras que la presencia de TMU y DMU produce un aumento en los valores de α y de cmc . Esto significa que estas últimas se

solubilizan en la interfase micelar disminuyendo las repulsiones electrostáticas entre los grupos de cabeza. Otro hecho que corrobora este comportamiento es el valor determinado de la constante bimolecular de reacción en la interfase, k_2^m , que disminuye al aumentar la concentración de TMU y DMU, mientras que la urea, MEU y ETU no modifican la polaridad de la interfase micelar, al menos en las condiciones utilizadas en este estudio, ya que presentan el mismo valor de k_2^m que el obtenido en ausencia de ureas.

9. Se ha propuesto el mecanismo de reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de micelas de SDS, que tiene en cuenta la asociación de las ureas protonadas a las micelas de SDS y que la reacción transcurre en la pseudofase acuosa y micelar. Se ha aplicado el modelo de la pseudofase con intercambio iónico para la explicación cuantitativa de los datos cinéticos. La aplicación de este modelo permite determinar la constante de acidez aparente de las ureas, $K_{UH}(ap)$, la constante de reacción bimolecular, k_2^m , en la pseudofase micelar en presencia de ureas y la constante de asociación del nitrito de 1-feniletilo en presencia de ureas, K_S^N .

10. La DMU y la TMU incrementan la solubilidad en agua del nitrito de 1-feniletilo, que es un sustrato muy hidrofóbico. Esto puede ser explicado por los dos mecanismos de acción de las ureas, cuyos efectos (ruptura de la estructura del agua o solvatación del nitrito de 1-feniletilo) son más acusados en el caso de la DMU y TMU que en el caso de la urea, MEU ó ETU. La constante de reacción bimolecular en la interfase, k_2^m , disminuye al aumentar la concentración de TMU y DMU, mientras que en presencia de urea, MEU ó ETU no se modifica con respecto al valor determinado en ausencia de ureas. Ello indica que la TMU y DMU se solubilizan en la interfase micelar, modificando con ello la polaridad de la interfase.

11. Se ha estudiado cinéticamente la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de amidas. Se ha verificado que la presencia de amidas, del mismo modo que sucedía con las ureas, reduce el valor de la constante de velocidad observada, k_o . Se ha comprobado que al aumentar el grado de metilación de la amida se incrementa este efecto. La disminución en los valores de la constante de velocidad observada se atribuye a dos efectos, a la disminución de la concentración de protones debido a la protonación de las amidas y a que a concentraciones altas de éstas, aparece además un efecto del medio, que tiene siempre la misma tendencia independientemente de que la amida disminuya (como en el caso de las ureas) o aumente la polaridad del medio de reacción.

12. La inhibición debida a un efecto del medio es más acusada con las amidas más polares y se explica considerando el efecto de solvatación de las amidas en los reactivos y estado de transición; pero cuando el efecto del medio no es importante, esto es, a concentración de amida menor de 1.0 M, la inhibición es mayor con las amidas más básicas.

13. Se han determinado las constantes de acidez, K_{AH} , de las amidas a partir de los resultados cinéticos obtenidos para la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia

de amidas; estableciéndose así un método cinético indirecto para la determinación del pK_a de las amidas en agua.

14. Por medidas de la conductividad eléctrica se ha determinado que el valor del grado de ionización micelar, α , y el valor de la concentración micelar crítica, cmc , apenas se modifican en presencia de amidas, indicando que las amidas no se solubilizan apreciablemente en la interfase micelar.

15. Se ha encontrado, por medidas de fluorescencia, que el valor del número de agregación, N , de las micelas de SDS, no se modifica por la presencia de amidas y que el valor de la relación de intensidades de fluorescencia del primer y tercer pico de la estructura vibracional del monómero de pireno, I_I/I_{III} , en medio micelar de SDS es el mismo tanto en presencia como en ausencia de amidas.

16. Se ha realizado un estudio de la influencia de la concentración de SDS en la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo. Se observa que la constante de velocidad observada incrementa con la concentración de SDS, pasa por un máximo y decrece a concentraciones todavía mayores. El efecto catalítico, es decir, el valor máximo alcanzado para la constante de velocidad observada decrece cuando se incrementa la concentración de amida y este efecto es todavía más acusado, para una concentración de amida dada, al aumentar su grado de metilación. Ello es consecuencia de que el carácter básico de las amidas aumenta en presencia de micelas aniónicas de SDS, y tanto más cuanto más hidrofóbica es la amida.

17. Se ha propuesto el mecanismo de reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de micelas de SDS y de amidas. En este mecanismo se supone que la reacción transcurre en la pseudofase acuosa y en la micelar, así como la asociación de las amidas protonadas a las micelas de SDS. La explicación cuantitativa de los datos cinéticos se ha realizado aplicando el modelo de la pseudofase con intercambio iónico. De este modo se determinan la constante de acidez aparente de las amidas, $K_{AH}(ap)$, la constante de reacción bimolecular, k_2^m , en la pseudofase micelar en presencia de amidas y la constante de asociación del nitrito de 1-feniletilo en presencia de amidas, K_S^N . El valor determinado de la constante bimolecular de reacción en la interfase micelar, k_2^m , en presencia de amidas es similar al determinado en agua. Esto significa que la polaridad de la interfase micelar no se ve modificada, al menos en las condiciones utilizadas en este estudio.

18. Las amidas estudiadas, a excepción de la FMD, aumentan la solubilidad del nitrito de 1-feniletilo en agua. En el caso de la DMF y DMAC, este efecto se produce porque estas amidas disminuyen la constante dieléctrica del medio. El mismo efecto de incremento de solubilidad del nitrito de alquilo en agua, también se produce con la MFD y MAC, aunque estas dos amidas aumenten la constante dieléctrica del medio de reacción. Una posible explicación para este hecho se puede encontrar en las propiedades de las amidas de romper la estructura del agua o de solvatar grupos hidrofóbicos, como ocurría con las ureas.

19. Se ha estudiado la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de micelas mixtas SDS-C₁₂E₉, SDS-C₁₂E₄ y SDS-C₁₆E₁₀ trabajando con diferentes relaciones fijas de los dos surfactantes.. A valores de r bajos, se ha observado que la constante de velocidad observada incrementa con la concentración de surfactante total, pasa por un máximo y decrece a concentraciones todavía mayores. Este efecto de inhibición se hace más acusado al ir aumentando el valor de r , hasta llegar a valores altos ($r = 1.0$ ó 2.0 , dependiendo de los surfactantes utilizados) en que ya no se observa el efecto catalítico.

20. Se han estudiado los sistemas SDS-C_mE_n por medidas de conductividad. Al variar la concentración de SDS a concentración de C₁₂E₉ constante, las medidas de conductividad indican que a concentraciones de SDS bajas existen micelas mixtas ricas en C₁₂E₉, y que a concentraciones de SDS altas se formarían micelas mixtas ricas en SDS.

21. Se han encontrado por medidas de conductividad tres valores de concentración de agregación crítica, cac_1 , cac_2 y cac_3 , al variar el valor de r , variando simultaneamente la concentración de SDS y C_mE_n. Por debajo del valor de cac_1 existen los monómeros de ambos surfactantes. Por encima de la cac_1 y hasta la cac_2 (que solamente es observable a valores altos de r) existen micelas mixtas de ambos surfactantes en equilibrio dinámico con sus respectivos monómeros. Al alcanzar el valor de cac_2 se produce la saturación existiendo una mezcla de dos tipos de micelas, unas ricas en SDS y otras ricas en C_mE_n. A concentraciones de SDS mayores que 0.1 M se produce un cambio en la forma de las micelas, se pasa de esféricas a cilíndricas.

22. Se ha encontrado, también a partir de medidas de conductividad eléctrica, que el grado de ionización micelar de las micelas mixtas SDS-C₁₂E₉ es muy similar al que presentan las micelas puras de SDS, por lo que la mezcla de ambos surfactantes en la micela es un proceso casi ideal. En el tramo cac_1 - cac_2 se observa un aumento del valor de α al incrementar la proporción de surfactante no-iónico en el medio. Por encima del valor de cac_2 este valor se aproxima otra vez al que tienen las micelas puras de SDS. Por otra parte, las características de carga superficial que presentan las micelas mixtas que originan los sistemas SDS-C₁₂E₄ y SDS-C₁₆E₁₀ son muy distintas de las que tienen las micelas puras de SDS. En ambos casos se generan micelas de mayor tamaño y más cargadas.

23. Se han determinado por medidas de fluorescencia los valores de cmc de las mezclas SDS-C₁₂E₉ y SDS-C₁₆E₁₀. La cmc de las mezclas disminuye con la mayor proporción del surfactante no iónico.

24. Se ha determinado, por medidas de fluorescencia, un valor del número de agregación, N , similar para todas las relaciones estudiadas del sistema SDS-C₁₂E₉, y que coincide con el de las micelas que originan los surfactantes puros. Estos resultados confirman el comportamiento casi ideal para mezcla de los dos surfactantes en la micela mixta. Para los sistemas SDS-C₁₂E₄ y SDS-C₁₆E₁₀ se observa un aumento brusco del valor de N cuando la

concentración de SDS es mayor de 0.1 M debido al cambio de forma de las micelas, de esféricas a cilíndricas.

25. Se ha encontrado, también por medidas de fluorescencia, un valor más bajo en la relación de intensidades de fluorescencia del primer y tercer pico de la estructura de vibración del monómero de pireno, I_V/I_{III} , en las micelas mixtas de SDS-C₁₂E₄ y SDS-C₁₆E₁₀ que en las de SDS-C₁₂E₉. Esto significa una menor polaridad del lugar de solubilización del pireno en la micela en los dos primeros casos con relación al último, y de todos con relación al medio acuoso, por lo que suponemos una menor penetración de las moléculas de agua en la interfase de las micelas mixtas de SDS-C₁₂E₄ y SDS-C₁₆E₁₀.

26. Se ha propuesto el mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de micelas SDS-C_mE_n. Se ha utilizado el modelo de la pseudofase con intercambio iónico para el análisis cuantitativo de los datos cinéticos, obteniéndose la constante de reacción bimolecular en la pseudofase micelar, k_2^m , y la constante de asociación del nitrito de 1-feniletilo. A r bajos, k_m disminuye al aumentar la proporción y el tamaño de la cadena de polioxietileno de surfactante no-iónico en la micela mixta, ya que aumenta el volumen de la interfase micelar. El valor de K_S^N obtenido a valores de r bajos es menor que el de los surfactantes puros, lo que indica que las características de las micelas mixtas son distintas a las de los surfactantes puros.

27. Se ha estudiado la reacción de hidrólisis ácida del nitrito de 1-feniletilo en presencia de SDS y POE. La constante de velocidad observada disminuye al ir aumentando la concentración del polímero. Los resultados se explican suponiendo la formación de micelas de SDS asociadas al POE y micelas de SDS libres.

28. Se han determinado, por medidas de conductividad eléctrica, la concentración de agregación crítica, cac , a la que se forman los agregados micela-polímero, y el punto de saturación del polímero, psp . Por encima de este valor comienzan a formarse micelas de SDS libres.

29. Se ha calculado, también a partir de medidas de conductividad eléctrica, el valor del grado de ionización micelar de las micelas de SDS asociadas al polímero, α_1 , y el de las micelas libres de SDS, α_2 . Se ha observado que el valor de α_1 (= 0.38) es mayor que el de α_2 (= 0.25). Se supone la existencia de micelas libres de SDS por encima del psp , pues α_2 se aproxima a 0.21, que es el valor calculado para las micelas de SDS en agua.

30. Se ha determinado, por medidas de fluorescencia, el número de agregación, N , de las micelas de SDS asociadas al POE, como 36. Este valor es menor que el que presentan las micelas de SDS puro. La relación de intensidades de fluorescencia del monómero de pireno, I_V/I_{III} , en presencia de micelas de SDS asociadas al POE que coincide con el obtenido en ausencia de POE. Esto quiere decir, que la presencia del polímero no modifica la estructura de las micelas de SDS.

Bibliografía

- [1] Fendler, J.H.; *"Membrane Mimetic Chemistry"*, Wiley-Interscience, New York (1972).
- [2] Tanford, C.; *"The Hidrofobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes"*, Wiley, New York (1980).
- [3] Fendler, J.H., Fendler, E.J.; *"Catalysis in Micellar and Macromoleculuar Systems"*, Academic Press, New York (1967).
- [4] *"Surfactant Science Series"* (47 volúmenes), Marcel Dekker, New York.
- [5] *"Surfactant in Solution"* (11 volúmenes), Plenum Press, New York.
- [6] Tanford, C.; *Adv. Protein Chem.*, **23**, 122 (1968).
- [7] *"Mixed Surfactant Systems"*, ed. Holland, P.M., Rubingh, D.N., Washington, DC (1992).
- [8] Magee, P.N., Barnes, J.M.; *Br. J. Cancer*, **10**, 114 (1956).
- [9] Drukei, H., Preussmann, R., Schmahl, D., Muller, M.; *Naturwissenschaften*, **48**, 165 (1961)
- [10] Schoental, R.; *Nature*, **188**, 420 (1960).
- [11] Schmahl, D., Preussmann, R., Hampel, H.; *Naturwissenschaften*, **47**, 89 (1960).
- [12] Carter, S.K., Schabel, F.M., Broder, L.E., Johnston, T.P.; *Advan. Cancer Res.*, **16**, 273 (1972).
- [13] Jorgensen, K.A., Lawesson, S.O.; *N. Engl. J. Med.*, **307**, 893 (1982).
- [14] Williams, D.L.H.; *"Nitrosation"*, Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [15] García-Río, L., Iglesias, E., Leis, J.R., Peña, M.E., Williams, D.L.H.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1673 (1992).
- [16] García-Río, L., Iglesias, E., Leis, J.R., Peña, M.E.; *Langmuir*, **9**, 1263 (1993).
- [17] Freire, L., Iglesias, E., Bravo, C., Leis, J.R., Peña, M.E.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1887 (1994).
- [18] Myers, D.; *"Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications"*, VCH Publisher, New York (1991).
- [19] Ebert, G.; *"Biomimetic and Bioinorganic Chemistry"*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [20] Hirschhorn, E.; *Soap Chem. Specialties*, **36**, 51 (1960).
- [21] Singleterry, C.R.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 446 (1955).
- [22] Rosen, M.J.; *"Surfactants and Interfacial Phenomena"*, Wiley-Intersciencie, New York (1989).
- [23] Mukerjee, P., Mysels, K.J.; *"Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactants Systems"*, NSRDS-NBS 36, National Bureau of Standards, U.S. Government, Washington, D.C. (1971).
- [24] Van Os, N.M., Haak, J.R., Rupert, L.A.M.; *"Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants"*, Elsevier, Amsterdam (1993).
- [25] Klevens, H.B.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **30**, 74 (1953).
- [26] Schick, M.J., Fowkes, F.M.; *J. Phys. Chem.*, **61**, 1062 (1957).

- [27] Zana, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 330 (1980).
- [28] Rosen, M.J.; *J. Colloid Interface Sci.*, **56**, 320 (1976).
- [29] Meguro, K., Takasawa, Y., Kawahashi, N., Tabata, Y., Ueno, M.; *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 50 (1981).
- [30] Akisada, H., Kinoshita, S., Wakita, H.; *Colloids Surfaces*, **66**, 121 (1992).
- [31] Flockhart, B.D.; *J. Colloid Sci.*, **16**, 484 (1961).
- [32] Crook, E.H., Fordyce, D.B., Trebbi, G.F.; *J. Phys. Chem.*, **67**, 1987 (1963).
- [33] Anniasson, E.G.; *J. Phys. Chem.*, **82**, 2805 (1978).
- [34] Muller, N.; "*Micellization, Solubilization and Microemulsions*", ed. Mittal, K.L., Plenum Press, New York, vol. 1, p. 229 (1977).
- [35] Hartley, G.S.; *Quart. Rev.*, **2**, 152 (1948).
- [36] Missel, P., Mazer, N., Benedek, G., Young, C, Carey, M.; *J. Phys. Chem.*, **84**, 1044 (1980).
- [37] Corti, M., De Giorgio, V.; *J. Phys. Chem.*, **85**, 711 (1981).
- [38] Dorshow, R., Briggs, J.; *J. Phys. Chem.*, **86**, 2338 (1982).
- [39] Menger, F.M., *Acc. Chem. Res.*, **12**, 111 (1979).
- [40] Fromherz, P.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 891 (1981).
- [41] Dill, K.A., Flory, P.J.; *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A.)*, **77**, 3115 (1980).
- [42] Dill, K.A., Flory, P.J.; *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A.)*, **78**, 676 (1981).
- [43] Dill, K.A.; "*Surfactants in Solution*", ed. Mittal, K.L., Lindman, B., Plenum Press, New York, vol. 2, p. 307 (1984).
- [44] Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J., Ninham, B.W.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72**, 1525 (1976).
- [45] Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J., Ninham, B.W.; *Biochim. Biophys. Acta*, **470**, 185 (1977).
- [46] Mitchell, D.J., Ninham, B.W.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 601 (1981).
- [47] Romsted, L.S.; "*Surfactants in Solution*", ed. Mittal, K.L., Lindman, B., Plenum Press, New York, vol. 2, p. 1015 (1984).
- [48] Bunton, C.A., Savelli, G.; *Adv. Phys. Org. Chem.*, **22**, 213 (1986).
- [49] Bunton, C.A., Nome, F., Quina, F.H., Romsted, L.S.; *Acc. Chem. Res.*, **24**, 357 (1991).
- [50] Bartoletti, A., Bartolini, S., Germani, R., Savelli, G., Bunton, C.A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 723 (1994).
- [51] Quina, F.H., Chaimovich, H.; *J. Phys. Chem.*, **83**, 1844 (1979).
- [52] Tee, O.S., Gadosy, T.A.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2191 (1994).
- [53] García-Río, L., Leis, J.R., Peña, M.E., Iglesias, E.; *J. Phys. Chem.*, **97**, 3437 (1993).
- [54] Fernández, A., Iglesias, E., García-Río, L, Leis, J.R.; *Langmuir*, **11**, 1917 (1995).

- [55] Chaimovich, H., Bonilha, J. B. S., Zanette, D., Cuccovia, I.M.; *"Surfactants in Solution"*, ed. Mittal, K.L., Lindman, B., Plenum Press, New York, vol.2, p.1121(1984).
- [56] Chaimovich, H., Alexio, R.M.V., Cuccovia, I.M., Zanette, D., Quina, F.H.; *"Solution Behavior of Surfactants"*, ed. Mittal, K.L., Fendler, E.J., Plenum Press, New York, vol. 2, p. 949 (1992).
- [57] Bunton, C.A., Romsted, L.S., Sepúlveda, L.; *J. Phys. Chem.*, **84**, 2611 (1980).
- [58] He, Z., O'Connor, P.J., Romsted, L.S., Zanette, D.; *J. Phys. Chem.*, **93**, 4219 (1989).
- [59] Iglesias, E., Leis, J.R., Peña, M.E.; *Langmuir*, **10**, 662 (1994).
- [60] Kalyanasundaram, K., Thomas, J.K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2039 (1977).
- [61] Kalyanasundaram, K., Thomas, J.K.; *J. Phys. Chem.*, **81**, 2176 (1977).
- [62] Drummond, C.J., Grieser, F., Healy, T.W.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **81**, 95 (1986).
- [63] Nigam, S., Belletête, M., Sarpal, R.S., Durocher, G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2133 (1995).
- [64] Cordes, E.H., Gitler, C.; *Prog. Bioorg. Chem.*, **2**, 1 (1973).
- [65] Bunton, C.A.; *Prog. Solid State Chem.*, **8**,239 (1973).
- [66] Menger, F.M., Portnoy, C.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4698 (1967).
- [67] Almgren, M., Ridholm, R.; *J. Phys. Chem.*, **83**, 360 (1979).
- [68] Armstrong, D.W.; *Anal. Chem.*, **53**, 11 (1981).
- [69] Iglesias, E.; *J. Phys. Chem.*, en imprenta.
- [70] Piszkiwick, D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1550 (1977).
- [71] Srivastava, S.K., Katiyar, S.S.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 1214 (1980).
- [72] Martinek, K., Yatsimirski, A.K., Levashov, A.V., Berezin, I.V.; *"Micellization, Solubilization and Microemulsions"*, ed. Mittal, K.L., Plenum Press, New York, vol. 2, p. 489 (1977).
- [73] Romsted, L.S.; *"Micellization, Solubilization and Microemulsions"*, ed. Mittal, K.L., Plenum Press, New York, vol. 2, p. 509(1977).
- [74] Balekar, A.A., Engberts, J.B.F.N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5914 (1978).
- [75] Bunton, C.A., Wolfe, B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3742 (1973).
- [76] Cuccovia, I.M., Schroter, E.M., Montiero, P.M., Chaimovich, H.; *J. Org. Chem.*, **43**, 2248 (1978).
- [77] Bunton, C.A., Romsted, L.S.; *"The Chemistry of the Functional Groups. Supplement B, The Chemistry of Acid Derivatives"*, ed. Patai, S., Wiley-Interscience, New York, vol. 2, p. 945 (1979).
- [78] Bunton, C.A., Carrasco, N, Huang, S.K., Paik, C.H., Romsted, L.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5420 (1978).
- [79] Larsen, J.W., Terpley, L.B.; *Colloid Interface Sci.*, **49**, 113 (1974).

- [80] Abuin, E., Lissi, E., Bianchi, N., Miola, L., Quina, F.M.; *J. Phys. Chem.*, **87**, 5166 (1983).
- [81] Abuin, E., Lissi, E., Araujo, P.S., Aleixo, R.M.V., Chaimovich, H., Bianchi, N., Miola, L., Quina, F.M.; *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 293 (1983).
- [82] Lissi, E., Abuin, E.; *J. Phys. Chem.*, **88**, 81 (1984).
- [83] Bartet, D., Gamboa, C. Sepúlveda, L.; *J. Phys. Chem.*, **84**, 272 (1980).
- [84] Gamboa, C, Sepúlveda, L.; *J. Phys. Chem.*, **85**, 1492 (1981).
- [85] Bunton, C.A., Robinson, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5972 (1968).
- [86] Bunton, C.A., Robinson, L.; *J. Org. Chem.*, **34**, 773 (1969).
- [87] Bunton, C.A., "Reaction Kinetics in Micelles", Plenum Pres, New York, p. 73 (1973).
- [88] Quina, F.H., Politi, M.J., Cuccovia, I.M., Baumgarten, E., Martins-Franchetti, S.M., Chaimovich, H.; *J. Phys. Chem.*, **84**, 361 (1980).
- [89] Funasaki, N.; *J. Phys. Chem.*, **83**, 1998 (1979).
- [90] Al-Lohedan, H., Bunton, C.A., Romsted, L.S.; *J. Phys. Chem.*, **85**, 2123 (1981).
- [91] Bunton, C.A., Rivera, F., Sepúlveda, L.S.; *J. Org. Chem.*, **43**, 1166 (1973).
- [92] Bunton, C.A., Romsted, L.S., Smith, H.J.; *J. Org. Chem.*, **43**, 4299 (1978).
- [93] Bunton, C.A., Cerichelli, G.; *Intern. J. Chem. Kinetics*, **12**, 519 (1980).
- [94] Cuccovia, I.M., Aleixo, R.M.V., Erismann, N.E., Van der Zee, N.T.E., Schreir, S., Chaimovich, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4554 (1982).
- [95] Bunton, C.A., Romsted, L.S., Thamavit, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3900 (1980).
- [96] Bunton, C.A., Romsted, L.S., "Solution Behavior of Surfactants", ed. Mittal, K.L., Fendler, E.J., Plenum Press, New York, vol. 2, p. 975 (1982).
- [97] Bunton, C.A., Sepúlveda, L.; *Israel J. Chem.*, **18**, 298 (1979).
- [98] Bunton, C.A., Frankson, J., Romsted, L.S.; *J. Phys. Chem.*, **84**, 2607 (1980).
- [99] Bunton, C.A., Gan, L.H., Moffatt, J.R., Romsted, L.S. Savelli, G.; *J. Phys. Chem.*, **85**, 4118 (1981).
- [100] Santana, M.F., Zanette, D., Quina, F., Moretti, M.T., Nome, F., *J. Phys. Chem.*, **93**, 1502 (1989).
- [101] Bacaloglu, R., Bunton, C.A., Cerichelli, C., Ortega, F.; *J. Phys. Chem.*, **93**, 1490 (1989).
- [102] Blaskó, A., Bunton, C.A., Armstrong, C., Gotham, W., He, Z.M., Nickles, J., Romsted, L.S.; *J. Phys. Chem.*, **95**, 6748 (1991).
- [103] Blaskó, A., Bunton, C.A., Wright, S.; *J. Phys. Chem.*, **97**, 5435 (1993).
- [104] Jost, F., Leiter, H.; Schwuger, M.J.; *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 554 (1988).
- [105] Rubingh, D.N., Jones, T.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*; **21**, 176 (1982).
- [106] Kurzendorfer, C.P., Schwuger, M.J., Lange, H; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 962 (1978).

- [107] *"Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding"*, ed. Shah, D.O., Schechter, R.S.; Academic Press, New York (1977).
- [108] Dobiás, B.; *"Phenomena in Mixed Surfactants Systems"*, ed. Scamehorn, J.F., ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington, DC, p. 216 (1986).
- [109] Scamehorn, J.F.; *"Phenomena in Mixed Surfactants Systems"*, ed. Scamehorn, J.F., ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington, DC, p. 1 (1986).
- [110] Holland, P.M.; *Adv. Colloid Interface Sci.*, **26**, 111 (1986).
- [111] *"Phenomena in Mixed Surfactants Systems"*, ed. Scamehorn, J.F., ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington, DC (1986).
- [112] Holland, P.M., Rubingh, D.N.; *"Cationic Surfactants: Physical Chemistry"*, ed. Rubingh, D.N., Holland, P.M., Surfactant Science Series 37, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 141 (1990).
- [113] Rosen, M.J., Zhu, B.Y.; *J. Colloid Interface Sci.*, **99**, 427 (1984).
- [114] Zhu, B.Y., Rosen, M.J.; *J. Colloid Interface Sci.*, **99**, 435 (1984).
- [115] Rosen, M.J.; *"Surfactants and Interfacial Phenomena"*, Wiley-Interscience, New York, p. 393 (1989).
- [116] Rosen, M.J.; *"Phenomena in Mixed Surfactant System"*, ed. Scamehorn, J.F., ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington, DC, p. 144 (1986).
- [117] Holland, P.M., Rubingh, D.N.; *J. Phys. Chem.*, **87**, 1984 (1983).
- [118] Holland, P.M.; *"Structure/Performance Relationships in Surfactants"*, ed. Rosen, M.J., ACS Symposium Series 253, American Chemical Society, Washington, DC, p. 141 (1984).
- [119] Nilsson, P.G., Lindman, B.; *J. Phys. Chem.*, **88**, 5391 (1984).
- [120] Lange, H., Beck, K.H.; *Kolloid-Z.u.Z. Polymere*, **251**, 424 (1973).
- [121] Nguyen, C.M., Rathman, J.F., Scamehorn, J.F.; *J. Colloid Interface Sci.*, **112**, 438 (1986).
- [122] Ingram, B.T., Luckhurst, A.H.W.; *"Surface Active Agents"*, Soc. Chem. Ind., London, p. 89 (1979).
- [123] Rosen, M.J., Hua, X.Y.; *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 164 (1982).
- [124] Corkhill, J.M., Goodman, J.F., Ogden, C.P., Tate, J.R.; *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **273**, 84 (1963).
- [125] Rubingh, D.N.; *"Solution Chemistry of Surfactants"*, ed. Mittal, K.L., Plenum Press, New York, vol. 3, (1979).
- [126] Ogino, K., Kakihara, T., Uchiyama, H., Abe, M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 405 (1988).
- [127] Abe, M., Kakihara, T., Uchiyama, H., Ogino, K.; *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **36**, 135 (1987).

- [128] Karlström, G., Carlsson, A., Lindman, B.; *J. Phys. Chem.*, **94**, 5005 (1990).
- [129] Goddard, E.D.; *Colloids Surf.*, **19**, 255 (1986).
- [130] Prado, A., Partearroyo, A., Mencia, M., Goñi, F.M., Barberá-Guillem, E.; *Febs Lett.*, **259**, 149 (1989).
- [131] Cabane, B.; *J. Phys. Chem.*, **81**, 1639 (1977).
- [132] Tondre, C.; *J. Phys. Chem.*, **89**, 5101 (1985).
- [133] Jones, M.N.; *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 36 (1967).
- [134] Lianos, P., Modes, S., Staikos, W., Brown, W.; *Langmuir*, **8**, 1054 (1992).
- [135] Xia, J., Dubin, P.L., Kim, Y.; *J. Phys. Chem.*, **96**, 6805 (1992).
- [136] Wyn-Brown, Fundin, J., da Graça Miguel, M.; *Macromolecule*, **25**, 7192 (1992).
- [137] Gao, Z., Wasylishem, R.E., Kwak, J.C.T.; *J. Phys. Chem.*, **95**, 462 (1991).
- [138] Van Stam, J., Almgren, M., Lindbald, C.; *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 13 (1991).
- [139] Zana, R., Lianos, P., Lang, J.; *J. Phys. Chem.*, **89**, 41 (1985).
- [140] Witte, F.M., Engberts, J.B.F.N.; *J. Org. Chem.*, **53**, 3085 (1988).
- [141] Barrow, G.M.; "Physical-Chemistry", McGraw-Hill, London, p. 307 (1988).
- [142] Zana, R., *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 372 (1974).
- [143] Evans, H.C., *J. Chem. Soc.*, 579 (1956).
- [144] Rubio, D.A.R., Zanette, D., Nome, F., Bunton, C.A.; *Langmuir*, **10**, 1151 (1994).
- [145] Van Nieuwkoop, J., Snoei, G.; *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 417 (1985).
- [146] Turro, N.J., Yekta, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 595, (1978).
- [147] Malliaris, A., Lang, J., Zana, R.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **82**, 109 (1986).
- [148] Atik, S.S., Thomas, J.K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5868 (1982).
- [149] Turro, N.J., Lei, X.-G., Ananthapadmanabhan, K.P., Aronson, M.; *Langmuir*, **11**, 2525 (1995).
- [150] Thomas, J.K.; *Chem. Rev.*, **80**, 283 (1980).
- [151] Moncada, S., Palmer, R.M.J., Higgs, D.E.; *Pharmacological Reviews*, **43**, 109 (1991).
- [152] Butler, A.R., Williams, D.L.H.; *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 233 (1993).
- [153] Tummavuori, J., Lumme, P.; *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2003 (1965).
- [154] Santaballa, J.A.; Tesis Doctoral, Universidad de Santiago (1985).
- [155] Ridd, J.H.; *Adv. Phys. Org. Chem.*, **16**, 1 (1978).
- [156] Markovits, G.Y., Schwartz, S.E., Newman, L.; *Inorg. Chem.*, **20**, 445 (1981).
- [157] Schmid, H., Hallaba, E.; *Monatsh. Chem.*, **87**, 560 (1956).
- [158] Schmid, H., Fouad, M.G.; *Monatsh. Chem.*, **88**, 631 (1957).
- [159] Stedman, G., Whincup, P.A.E.; *J. Chem. Soc.*, 5796 (1963).
- [160] Garley, M.S., Stedman, G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2863 (1981).
- [161] Al-Mallah, K., Collings, P., Stedman, G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2469 (1974).
- [162] Casado, J., Castro, A., Iglesias, E., Peña, M.E., Vázquez-Tato, J.; *Canad. J. Chem.*, **64**, 133 (1986).

- [163] Castro, A., Iglesias, E., Leis, J.R., Peña, M.E.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 891 (1986).
- [164] Crampton, M.R., Thompson, J.T., Williams, D.L.H.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **18** (1979)
- [165] Casado, J., Castro, A., Lopez Quintela, M.A., Rodriguez Prieto, M.F.; *Z. Physik. Chem.*, **118**, 43 (1979).
- [166] Castro, A., Leis, J.R., Peña, M.E.; *J. Chem. Research (s)*, 216 (1986).
- [167] Iglesias, E., Williams, D.L.H.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 343 (1989).
- [168] Keefer, L.K., Roller, P.P.; *Science*, **181**, 1245 (1973).
- [169] Casado, J., Castro, A., López Quintela, M.A., Vázquez Tato, J.; *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **127**, 179 (1981).
- [170] Casado, J., Mosquera, M., Carlos Paz, L., Rodríguez Prieto, M.F.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1963 (1984).
- [171] Casado, J., López Quintela, M.A., Mosquera, M., Rodríguez Prieto, M.F., Vázquez Tato, J.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 1208 (1983).
- [172] Casado, J., Mosquera, M., Rodríguez Prieto, M.F., Vázquez Tato, J.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 735 (1985).
- [173] García-Río, L., Iglesias, E., Leis, J.R., Peña, M.E., Ríos, A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 29 (1993).
- [174] Ridd, J.H.; *Quart. Rev.*, **15**, 418 (1961).
- [175] Schmid, H., Riedl, P.; *Monatsh. Chem.*, **98**, 1783 (1967).
- [176] Aldred, S.E., Williams, D.L.H., Garley, M.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 777 (1982).
- [177] Casado, J., Lorenzo, F.M., Mosquera, M., Prieto, M.F.R.; *Canad. J. Chem.*, **62**, 136 (1984).
- [178] Allen, A.D.; *J. Chem. Soc.*, 1968 (1954).
- [179] Bhattacharjee, G.; *Ind. Chem. Soc., Sect. B*, **20**, 526 (1981).
- [180] Aldred, S.E., Williams, D.L.H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 72 (1980).
- [181] More O'Ferral, R.A.; *J. Chem. Soc. (B)*, 274 (1970).
- [182] Jenks, W.P.; *Chem. Rev.*, **72**, 705 (1972).
- [183] Jenks, D.A., Jenks, W.P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7948 (1977).
- [184] Jenks, W.P.; *Chem. Rev.*, **85**, 512 (1985).
- [185] Menger, F.M.; *Pure Appl. Chem.*, **51**, 999 (1979).
- [186] Vera, S., Rodenas, E.; *Tetrahedron*, **42**, 143 (1986).
- [187] Bravo, C., Hervés, P., Leis, J.R., Peña, M.E.; *J. Phys. Chem.*, **94**, 8816 (1990).
- [188] Bravo, C., Leis, J.R., Peña, M.E.; *J. Phys. Chem.*, **96**, 1957 (1992).
- [189] García-Río, L., Leis, J.R., Peña, M.E., Iglesias, E.; *J. Phys. Chem.*, **96**, 7820 (1992).

- [190] Bravo, C., Hervés, P., Leis, J.R., Peña, M.E.; *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 529 (1992).
- [191] Kobayashi, M.; *Chem. Letters*, 37 (1972).
- [192] Oae, S., Asai, N., Fujimori, K.; *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2103 (1977).
- [193] Oae, S., Asai, N., Fujimori, K.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 571 (1978).
- [194] Oae, S., Asai, N., Fujimori, K.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1124 (1978).
- [195] Jenks, W.P., Carriuolo, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 675 (1960).
- [196] Jenks, W.P., Carriuolo, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1778 (1960).
- [197] Casado, J., Castro, A., Lorenzo, F.M., Meijide, F.; *Monatsh. Chem.*, **117**, 335 (1986).
- [198] Casado, J., Castro, A., López-Quintela, M.A., Lorenzo-Barral, F.M.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 401 (1987).
- [199] Calle, E., Casado, J., Cinos, J.L., García Mateos, F.J., Tostado, M.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 987 (1992).
- [200] Noyes, W.A.; *Org. Synth. Coll.*, **2**, 108 (1943)
- [201] Casado, J., Mosquera, M., Rivas, A., Rodríguez Prieto, M.F., Santaballa, J.A.; *Comp. Chem.*, **7**, 209 (1983).
- [202] Draper, N.R., Smith, H.; *"Applied Regression Analysis"*, Willey, New York (1988)
- [203] Marquardt, D.W.; *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963).
- [204] Bravo, C., *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de compostela (1991).
- [205] Hervés, P.; *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de compostela (1991).
- [206] Bull, H.B., Breese, K., Ferguson, G.L., Swenson, C.A., *Arch. Biochem. Biophys.*, **104**, 297 (1964).
- [207] Bell, J., Gillespie, W.A., Taylor, D.B., *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 137 (1943).
- [208] Wyman Jr., J., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4116 (1933).
- [209] Nozaki, Y., Tanford, C., *J. Biol. Chem.*, **238**, 4074 (1963).
- [210] Enea, O., Jolicoeur, C., *J. Phys. Chem.*, **86**, 3874 (1982).
- [211] Müller, N., *J. Phys. Chem.*, **94**, 3856 (1990).
- [212] Wetlaufer, D.B., Malik, S.K., Stoller, L., Coffin, R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 508 (1964).
- [213] Frank, H.S., Franks, F., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4746 (1968).
- [214] Roseman, M., Jencks, W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 631 (1975).
- [215] Kresheck, G.C., Scheraga, H.A., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1704 (1965).
- [216] Finer, E.G., Franks, F., Tait, M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4424 (1972).
- [217] Mc Donald, J.C., Serphillis, J., Guerreva, J.J., *J. Phys. Chem.*, **77**, 370 (1973).
- [218] Bonner, O.D., Dednarek, J.M., Arisman, R.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2848 (1977).
- [219] Herskovits, T.T., Kelly, T.M., *J. Phys. Chem.*, **77**, 38.. (1973).
- [220] Lang, J., Tondre, C., Zana, R., *J. Phys. Chem.*, **75**, 37.. (1971).
- [221] Manabe, M., Koda, M., Shirahama, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 189 (1980).

- [222] Philip, P.R., Perron, G., Desnoyer, J.E., *Can. J. Chem.*, **52**, 1709 (1974).
- [223] Rupley, J.A., *J. Phys. Chem.*, **68**, 2002 (1964).
- [224] Emerson, M.F., Holtzer, A., *J. Phys. Chem.*, **71**, 3320 (1967).
- [225] Bruning, W., Holtzer, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4865 (1961).
- [226] Shick, M.J., *J. Phys. Chem.*, **68**, 3585 (1964).
- [227] Eagland, D., "Water: A Comprehensive Treatise", ed. Franks, F., Plenum, New York, vol. 4 (1975).
- [228] Murkerjee, P., Ray, A., *J. Phys. Chem.*, **67**, 190 (1963).
- [229] Corkill, J.M., Goodman, J.F., Harrold, S.P., Tate, J.R., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 240 (1967).
- [230] Tanford, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2050 (1964).
- [231] Schellman, J.A., Schellman, C., "The Proteins", ed. H. Neurath, Academic Press Inc., New York, vol. 2, cap. 7, p. 1 (1964).
- [232] Brandts, J.F., Hunt, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4826 (1967).
- [233] Tanford, C., *Adv. Protein Chem.*, **23**, 121 (1968).
- [234] Tanford, C., *Adv. Protein Chem.*, **24**, 1 (1970).
- [235] Creighton, T.E., *J. Phys. Chem.*, **89**, 2452 (1985).
- [236] Baglioni, P., Rivara-Minten, E. Dei, L. Ferroni, E., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8218 (1990).
- [237] Causi, S., De Lisi, R., Milioto, S., Tirone, N., *J. Phys. Chem.*, **95**, 5664 (1991).
- [238] Briganti, G., Puvvada, S., Blankschtein, D., *J. Phys. Chem.*, **95**, 8989 (1991).
- [239] Sarkar, N., Bhattacharyya, K., *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 283 (1991).
- [240] Calvaruso, G., Cavasino, F.P., Sbriziolo, C., Turco Liveri, M.L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1373 (1993).
- [241] Calvaruso, G., Cavasino, F.P., Sbriziolo, C., Turco Liveri, M.L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 2505 (1994).
- [242] Carnero, C., García, F., *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 110 (1994).
- [243] Das, K., Sarkar, N., Bhattacharyya, K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1959 (1993).
- [244] Sarkar, N., Das, K., Nath, D., Bhattacharyya, K., *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 491 (1992).
- [245] Paul, S., Das, M.L., Moulik, S.P., *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 101 (1993).
- [246] García-Río, L., Leis, J.R., Mejuto, J.C., Peña, M.E., Iglesias, E., *Langmuir*, **10**, 1676 (1994).
- [247] Kuharski, R.A., Rossky, P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5786 (1984).
- [248] Kuharski, R.A., Rossky, P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5794 (1984).
- [249] Tanaka, H., Nakanishi, K., Touhara, H., *J. Chem. Phys.*, **82**, 5184 (1985).
- [250] Tanaka, H., Touhara, H., Nakanishi, K., Watanabe, N., *J. Chem. Phys.*, **80**, 5170 (1984).
- [251] Marchese, R.A., Mehrota, P.K., Beveridge, D.L., *J. Phys. Chem.*, **88**, 5692 (1984).

- [252] Iglesias, E.; comunicación personal.
- [253] Anderson, J.E., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7062 (1991).
- [254] Reichardt, C., "*Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*", VHC, Weinheim, p. 409 (1988).
- [255] Melander, L., Saunders Jr., W.H., "*Reactions Rates of Isotopic Molecules*", Wiley, New York, p. 202 (1980).
- [256] Isaacs, N.S., "*Physical Organic Chemistry*", Wiley, New York, p. 255 (1988).
- [257] Arnett, E.M., Mc Kelvey, D.R., "*Solute-Solvent Interactions*", ed. J.F. Cretzee y C.D. Ritchie, Marcel Dekker, New York, p. 343 (1969).
- [258] Kresge, A.J., *Pure Appl. Chem.*, **8**, 243 (1964).
- [259] Albery, A., "*Proton Transfer Reactions*", ed. E. Caldin y V. Gold, Chapman and Hall, London, p. 263 (1975).
- [260] Glastone, S., Laidler, K.J., Eyring, H., "*The Theory of Rate Processes*", McGraw-Hill (1941).
- [261] Perrin, D.D., Dempsey, B., Serjeant, E.P., *pKa Predictions for Organic Acids and Bases*", Chapman and Hall, London, p. 4, (1981).
- [262] Stewart, R., "*The Proton: Applications to Organic Chemistry*", Academic Press, New York, p. 113 (1985).
- [263] Maskill, H., "*The Physical Basis of Organic Chemistry*", Oxford University Press, London, p. 176 (1985).
- [264] Sime, R.J., "*Physical Chemistry. Methods, Techniques, and Experiments*", Saunders College Publis., p. 562 (1988).
- [265] Blaskó, A., Bunton, C.A., Cerichelli, G., Mc Kenzie, D.C., *J. Phys. Chem.*, **97**, 11324 (1993).
- [266] Bartet, D.G., Gamboa, C., Sepúlveda, L., *J. Phys. Chem.*, **84**, 272 (1980).
- [267] Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- [268] Pearson, R.G., *Science*, **151**, 172 (1966).
- [269] Perez Benito, E., Rodenas, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **139**, 87 (1990).
- [270] Casado, J., Castro, A., Leis, J.R., Mosquera, M., Peña, M.E.; *Monatsh. Chem.*, **115**, 1047 (1984).
- [271] Castro, A., Leis, J.R., Peña, M.E., Vázquez Tato, J.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 117 (1986).
- [272] Castro, A., Iglesias, E., Leis, J.R., Peña, M.E., Vázquez Tato, J.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1725 (1986).
- [273] Wada, G., Takenaka, T.; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 2877 (1971).
- [274] Huisgen, R., Brade, H.; *Chem. Ber.*, **90**, 1432 (1957).
- [275] Grant, H.M., Mc Tique, P., Ward, D.G.; *Aust. J. Chem.*, **66**, 2211 (1983).
- [276] Goldfarb, A.R., Mele, A., Gutstein, N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6194 (1955).

- [277] Reichardt, C., *"Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry"*, VHC, Weinheim, cap. 5 (1988).
- [278] Chari, K.; *J. Colloid Interface Sci.*, **151**, 294 (1992).
- [279] Dubin, P.L., Gruber, J.H., Xia, J., Zhang, H.; *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 35 (1992).
- [280] Lissi, E.A., Abuin, E.; *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 1 (1985).
- [281] Maltesh, C., Somasundaram, P.; *Langmuir*, **8**, 1926 (1992).
- [282] Maltesh, C., Somasundaram, P.; *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 14 (1993).
- [283] Witte, F.M., Engberts, J.B.F.N.; *J. Org. Chem.*, **52**, 4767 (1987).
- [284] Ruzza, A.A., Froehner, S.J., Minatti, E., Nome, F., Zanette, D.; *J. Phys. Chem.*, **98**, 12361 (1994).
- [285] Sierra, M.L., Rodenas, E.; *J. Phys. Chem.*, **97**, 12387 (1993).

Apéndice I

Tabla A-1. Variación de la absorbancia en función del tiempo en la hidrólisis ácida del FEN en agua. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

tiempo/s	A	tiempo/s	A
0.0	0.492	0.1641	0.273
0.0117	0.465	0.1758	0.266
0.0234	0.439	0.1875	0.260
0.0351	0.418	0.1992	0.254
0.0469	0.397	0.2109	0.249
0.0586	0.379	0.2226	0.244
0.0703	0.362	0.2344	0.240
0.0820	0.346	0.2461	0.236
0.0937	0.333	0.2578	0.232
0.1055	0.321	0.2695	0.229
0.1172	0.308	0.2812	0.225
0.1289	0.299	0.2930	0.224
0.1406	0.289	0.3047	0.220
0.1523	0.281		

Tabla A-2. Variación de la absorbancia en función del tiempo en la hidrólisis ácida del FEN en agua y en presencia de 1.0 M de urea. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

tiempo/s	A	tiempo/s	A
0.0	0.546	0.5324	0.295
0.0410	0.508	0.5733	0.288
0.0819	0.474	0.6143	0.283
0.1229	0.445	0.6552	0.278
0.1638	0.419	0.6962	0.273
0.2048	0.397	0.7371	0.270
0.2457	0.377	0.7781	0.267
0.2867	0.360	0.8190	0.264
0.3276	0.345	0.8600	0.262
0.3686	0.332	0.9009	0.260
0.4095	0.321	0.9419	0.258
0.4505	0.311	0.9828	0.256
0.4914	0.302		

Tabla A-3. Influencia de la acidez del medio en ausencia y en presencia de urea 1.0 M en la constante de velocidad observada para la hidrólisis ácida del FEN en H₂O. [FEN]=4.5·10⁻⁴ M.

10 ³ [H ⁺]/M	k _o /s ⁻¹	
	sin urea	con [urea]=1.0 M
3.75	2.43	1.13
5.75	3.90	1.67
7.75	5.49	2.27
10.25	7.07	2.97
17.75	11.96	5.19
27.75	18.89	8.42
37.75	26.04	11.62
47.75	33.25	14.82
57.75	39.86	18.21

$$y = bx$$

$$\text{sin urea: } b = 695 \pm 3$$

$$\text{con [urea] = 1.0 M: } b = 316 \pm 3$$

Tabla A-4. Influencia de la [urea] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en agua. [FEN] = 4.5·10⁻⁴ M, [ClH] = 1.27·10⁻² M.

[urea]/M	k _o /s ⁻¹	(1/k _o)/s
0.00	8.20	0.122
0.10	6.98	0.143
0.25	5.94	0.168
0.50	4.87	0.205
1.00	3.39	0.295
1.50	2.83	0.353
2.00	2.27	0.440

Los pares de datos k_o[urea] se ajustaron a la ecuación $y = a/(b + x)$, obteniéndose $a = 6.06 \pm 0.2$ y $b = 0.75 \pm 0.03$, y los pares de datos (1/k_o)-[urea] se ajustaron a la ecuación $y = a + bx$, obteniéndose $a = 0.127 \pm 0.004$ y $b = 0.156 \pm 0.004$.

Tabla A-5. Influencia de la [MEU] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en agua. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

[MEU]/M	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$
0.00	8.20	0.122
0.10	7.74	0.129
0.25	6.93	0.144
0.50	6.02	0.166

Los pares de datos k_0 -[MEU] se ajustaron a la ecuación $y = a/(b + x)$, obteniéndose $a = 11.2 \pm 0.4$ y $b = 1.36 \pm 0.06$, y los pares de datos $(1/k_0)$ -[MEU] se ajustaron a la ecuación $y = a + bx$, obteniéndose $a = 0.121 \pm 0.0008$ y $b = 0.089 \pm 0.003$.

Tabla A-6. Influencia de la [ETU] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

[ETU]/M	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$
0.00	8.20	0.122
0.10	6.90	0.145
0.25	6.14	0.163
0.50	4.56	0.219

Los pares de datos k_0 -[ETU] se ajustaron a la ecuación $y = a/(b + x)$, obteniéndose $a = 5.42 \pm 0.5$ y $b = 0.66 \pm 0.07$, y los pares de datos $(1/k_0)$ -[ETU] se ajustaron a la ecuación $y = a + bx$, obteniéndose unos valores de $a = 0.122 \pm 0.004$ y $b = 0.189 \pm 0.01$.

Tabla A-7. Influencia de la [TMU] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en agua. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

[TMU]/M	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$
0.00	8.38	0.119
0.083	7.55	0.132
0.167	6.90	0.145
0.250	6.24	0.160
0.330	5.62	0.178
0.500	4.66	0.214
0.670	3.86	0.259
0.836	3.17	0.315
1.00	2.73	0.366
1.34	1.89	0.529
1.67	1.37	0.730

Los pares de datos k_0 -[urea] se ajustaron a la ecuación $y = a/(b + x)$, obteniéndose $a = 5.4 \pm 0.3$ y $b = 0.63 \pm 0.04$, y los pares de datos $(1/k_0)$ -[urea] se ajustaron a la ecuación $y = a + bx$, obteniéndose $a = 0.113 \pm 0.003$ y $b = 0.208 \pm 0.009$.

Tabla A-8. Influencia del medio en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[ClH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

[dioxano]/M	constante dieléctrica ^a	k_0/s^{-1}
0.23	76.98	7.60
0.59	74.62	6.72
1.17	70.54	5.26
2.34	61.88	2.91
3.52	52.86	1.36
4.69	43.79	0.62
5.87	34.97	0.27
7.04	26.68	0.12

^a Calculada según la ecuación (3.4): $\epsilon_{dis} = 78.5 - 72.6w - 50.5w^2 + 48.9w^3$

Tabla A-9. Influencia de la $[H^+]$, en ausencia y en presencia de urea 1.0 M, en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en D_2O . $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$.

$10^3[H^+]/M$	k_0/s^{-1}	
	sin urea	con [urea]=1.0 M
3.75	2.79	0.75
5.75	4.37	1.11
7.75	6.03	1.52
10.25	7.89	-
17.75	13.54	3.76
27.75	21.89	6.09
37.75	28.91	8.19
47.75	37.13	-
57.75	-	12.92

$$y = bx$$

$$\text{sin urea: } b = 777 \pm 6$$

$$\text{con [urea] = 1.0 M: } b = 226 \pm 2$$

Tabla A-10. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS].

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.056	45.1	1.05	655.0
0.093	62.5	1.31	719.0
0.155	120.3	1.64	804.0
0.258	194.6	2.05	911.0
0.322	240.6	2.56	1050
0.537	396.8	3.20	1208
0.671	495.0	4.00	1403
0.839	594.0		

Tabla A-11. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 0.5 M de urea.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.008	14.2	0.800	530.0
0.032	31.1	0.990	615.0
0.064	53.9	1.320	700.0
0.128	99.5	2.970	1135
0.200	147.0	4.620	1595
0.320	246.0	5.940	1975
0.600	410.0	7.920	2550

Tabla A-12. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 1.0 M de urea.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.004	13.4	0.800	540.0
0.008	16.4	1.00	630.0
0.016	21.6	1.50	770.0
0.032	31.0	2.00	920.0
0.064	55.0	3.00	1210
0.128	101.0	4.00	1500
0.200	150.0	6.00	2080
0.320	231.0	8.00	2710
0.400	284.0	10.0	3370
0.600	415.0		

Tabla A-13. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 1.0 M de MEU.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.099	89.5	0.789	540
0.165	126	1.31	700
0.207	150	1.64	800
0.258	180	2.05	940
0.323	220	2.57	1100
0.404	270	3.21	1300
0.505	335	4.01	1570
0.631	430	5.02	1900

Tabla A-14. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 1.0 M de TMU.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.162	114	1.01	594
0.202	138	1.12	650
0.253	167	1.24	712
0.316	205	1.38	778
0.351	227	1.53	850
0.390	252	1.70	927
0.433	278	1.90	1009
0.481	307	2.10	1101
0.535	340	2.34	1198
0.594	376	2.60	1310
0.660	415	2.89	1423
0.734	456	3.21	1551
0.815	499	2.56	1679
0.906	543	3.96	1853

Tabla A-15. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 0.006 M de HCl.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}
0.047	2.75	2.56	2.66
0.059	2.76	3.20	2.72
0.099	2.78	4.00	2.86
0.165	2.82	3.51	2.78
0.275	2.90	3.90	2.87
0.344	2.94	4.33	2.94
0.430	3.00	4.81	3.04
0.537	3.05	5.35	3.18
0.671	3.00	5.94	3.33
0.839	2.90	6.60	3.50
1.05	2.79	7.72	3.84
1.31	2.71	8.57	4.06
1.64	2.66	9.53	4.35
2.05	2.62	10.58	4.66

Tabla A-16. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 0.50 M de ETU y 0.006 M de HCl.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}
0.098	1.88	1.34	1.74
0.123	1.90	1.49	1.75
0.154	1.92	1.66	1.76
0.192	1.93	1.84	1.78
0.240	1.95	2.05	1.82
0.300	1.99	2.27	1.85
0.375	1.97	2.53	1.90
0.469	1.92	2.81	1.97
0.521	1.90	3.12	2.06
0.579	1.88	3.47	2.15
0.643	1.85	3.86	2.25
0.714	1.83	4.29	2.38
0.793	1.80	4.76	2.53
0.882	1.79	5.29	2.70
0.980	1.78	5.88	2.88
1.09	1.76	6.53	3.07
1.21	1.75	7.26	3.30

Tabla A-17. Variación de la absorbancia en función del tiempo en la hidrólisis ácida del FEN en SDS. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[SDS] = 0.024 M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

tiempo/s	A	tiempo/s	A
0.0017	0.365	0.0207	0.320
0.0035	0.359	0.0225	0.318
0.0052	0.353	0.0242	0.316
0.0069	0.348	0.0259	0.315
0.0086	0.343	0.0276	0.313
0.0104	0.339	0.0294	0.311
0.0121	0.336	0.0311	0.310
0.0138	0.333	0.0328	0.309
0.0155	0.329	0.0346	0.308
0.0173	0.326	0.0363	0.307
0.0190	0.324	0.0380	0.306

Tabla A-18. Variación de la absorbancia en función del tiempo en la hidrólisis ácida del FEN en SDS y en presencia de 1.0 M de urea. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[SDS] = 0.024 M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

tiempo/s	A	tiempo/s	A
0.0	0.595	0.0964	0.347
0.0088	0.558	0.105	0.337
0.0175	0.524	0.114	0.327
0.0263	0.494	0.123	0.319
0.0351	0.467	0.131	0.313
0.0438	0.443	0.140	0.305
0.0526	0.423	0.149	0.299
0.0614	0.403	0.158	0.294
0.0701	0.387	0.174	0.286
0.0789	0.372	0.183	0.282
0.0877	0.359	0.200	0.276

Tabla A-19. Influencia de la [urea] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [SDS] constante. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

[urea]/M	$10^2(1/k_0)/s$	$10^2(1/k_0)/s$	$10^2(1/k_0)/s$	$10^2(1/k_0)/s$
	[SDS] = 0.012 M	[SDS]=0.024 M	[SDS]=0.092 M	[SDS] = 0.12 M
0.00	1.59	1.60	3.47	4.34
0.10	2.14	2.26	4.77	5.78
0.25	2.97	3.09	6.63	8.30
0.50	4.30	4.44	9.80	11.93
0.75	—	5.58	11.8	—
1.00	7.36	7.52	15.8	19.61
1.50	—	10.7	22.2	—

Tabla A-20. Influencia de la [DMU] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [SDS] = 0.010 M. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

[DMU]/M	$10^2(1/k_0)/s$	tiempo/s	$10^2(1/k_0)/s$
0.0	1.75	0.150	5.26
0.037	2.67	0.300	8.66
0.056	3.10	0.374	10.57
0.075	3.63	0.450	12.50
0.112	4.50	0.560	15.40

Tabla A-21. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [urea] = 0.10 M. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
0.0	6.98	24.0	44.19
3.6	7.97	36.0	39.14
4.0	12.70	48.0	32.69
4.8	18.10	68.0	26.76
6.0	26.99	92.0	20.94
8.0	39.07	120.0	17.30
12.0	46.74	160.0	13.40
16.0	47.76		

Tabla A-22. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [urea] = 0.25 M. [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [ClH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	5.94	24.0	32.27
3.6	7.56	36.0	27.78
4.0	10.84	48.0	23.63
4.8	14.65	68.0	18.84
6.0	20.08	92.0	15.07
8.0	27.90	120.0	12.04
12.0	33.63	160.0	9.79
16.0	34.21		

Tabla A-23. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [urea] = 0.50 M. [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [ClH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	4.87	24.0	22.54
2.0	4.96	36.0	19.48
2.8	5.29	48.0	16.92
4.0	10.78	68.0	13.10
4.8	13.00	80.0	11.63
6.0	15.98	100.0	10.20
8.0	19.72	120.0	8.38
12.0	23.23	160.0	6.64
16.0	23.90		

Tabla A-24. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [urea] = 1.00 M. [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [ClH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	3.39	24.0	13.27
3.6	4.40	36.0	11.48
4.0	5.72	48.0	9.77
4.8	7.31	68.0	7.92
6.0	9.03	92.0	6.34
8.0	11.59	120.0	5.10
12.0	13.59	156.0	4.03
16.0	13.92		

Tabla A-25. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [MEU] = 0.10 M, [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [CIH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	7.74	24.0	39.06
3.6	11.04	36.0	33.53
4.0	14.43	48.0	29.07
4.8	19.68	68.0	23.78
6.0	25.51	92.0	18.78
8.0	34.39	120.0	15.39
12.0	39.77	160.0	12.04
16.0	41.13		

Tabla A-26. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [MEU] = 0.25 M, [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [CIH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	6.93	24.0	25.75
3.6	10.01	36.0	22.40
4.0	11.59	48.0	19.31
4.8	14.33	68.0	15.40
6.0	17.45	92.0	12.28
8.0	22.51	120.0	9.98
12.0	26.64	160.0	7.92
16.0	26.96		

Tabla A-27. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [MEU] = 0.50 M, [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [CIH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	6.02	24.0	16.04
3.6	7.48	36.0	13.99
4.0	8.45	48.0	12.01
4.8	10.02	68.0	9.51
6.0	11.85	92.0	7.54
8.0	14.64	120.0	6.11
12.0	16.36	152.0	5.22
16.0	16.57		

Tabla A-28. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [ETU] = 0.10 M. [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [CIH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	6.90	24.0	25.09
3.6	11.96	36.0	21.80
4.0	13.13	48.0	19.60
4.8	15.70	68.0	15.67
6.0	18.44	92.0	12.24
8.0	22.94	120.0	10.12
12.0	25.59	160.0	8.13
16.0	27.30		

Tabla A-29. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [ETU] = 0.25 M. [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [CIH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	6.14	24.0	14.72
3.6	8.81	36.0	12.07
4.0	9.65	48.0	9.90
4.8	10.24	68.0	8.41
6.0	11.65	92.0	6.56
8.0	13.16	120.0	5.33
12.0	14.99	160.0	4.27
16.0	14.59		

Tabla A-30. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [ETU] = 0.50 M. [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [CIH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	4.56	24.0	7.77
3.6	5.96	36.0	7.06
4.0	6.27	48.0	6.01
4.8	6.69	68.0	4.62
6.0	7.27	92.0	3.84
8.0	8.06	116.0	3.26
12.0	8.30	158.4	2.25
16.0	8.63		

Tabla A-31. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [TMU] = 0.50 M, [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [CIH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	4.66	19.8	6.21
2.0	4.55	26.4	5.67
2.6	4.69	39.6	4.97
4.0	5.28	52.8	4.35
5.3	5.80	66.0	3.86
6.6	6.09	99.0	3.09
9.9	6.30	132	2.56
13.2	6.49	165	2.28
16.5	6.39	198	2.04

Tabla A-32. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a 35 °C. [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [CIH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.00	20.0	16.5	116.0
1.98	20.2	19.8	115.5
2.98	20.6	33.0	101.0
3.64	21.9	46.0	88.6
4.62	39.9	59.0	76.8
5.28	58.7	86.0	61.3
5.94	67.0	125	46.8
8.58	100.0	165	39.0
11.2	113.7	198	31.9
13.2	115.0		

Tabla A-33. Influencia de la [SDS] en presencia de urea 1.0 M en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a 35 °C. [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [CIH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.00	8.32	24.0	28.29
3.60	8.93	36.0	24.73
4.00	10.00	60.0	19.17
4.80	12.85	76.0	15.92
6.00	17.30	92.0	13.62
8.00	23.12	120	11.07
12.0	28.4	165	8.78
16.0	29.13		

Tabla A-34. Variación de la absorbancia en función del tiempo en la hidrólisis ácida del FEN en agua y en presencia de 1.0 M de FMD. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

tiempo/s	A	tiempo/s	A
0.0	0.367	0.4095	0.213
0.0293	0.334	0.4388	0.210
0.0586	0.316	0.4680	0.207
0.0878	0.300	0.4973	0.205
0.1170	0.286	0.5266	0.203
0.1463	0.273	0.5558	0.201
0.1755	0.262	0.5851	0.200
0.2048	0.252	0.6143	0.198
0.2341	0.244	0.6436	0.197
0.2633	0.237	0.6728	0.196
0.2926	0.230	0.7021	0.195
0.3218	0.225	0.7313	0.194
0.3511	0.220	0.7606	0.194
0.3803	0.216	0.8980	0.193

Tabla A-35. Variación de la absorbancia en función del tiempo en la hidrólisis ácida del FEN en agua y en presencia de 1.0 M de MAC. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

tiempo/s	A	tiempo/s	A
0.0	0.626	0.3866	0.384
0.0430	0.578	0.4295	0.374
0.0860	0.537	0.4725	0.366
0.1289	0.502	0.5154	0.359
0.1719	0.472	0.5584	0.353
0.2148	0.448	0.6013	0.348
0.2578	0.427	0.6443	0.344
0.3007	0.410	0.6872	0.341
0.3436	0.396	0.7301	0.338

Tabla A-36. Influencia de la acidez del medio en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en presencia de diferentes amidas^a a concentración constante. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$.

$10^3[H^+]/M$	k_0/s^{-1}			
	FMD (1.0 M)	MFD (1.0 M)	DMF (1.04 M)	MAC (1.0 M)
5.25	1.36	2.12	1.59	1.89
5.75	—	—	2.40	—
6.25	1.72	2.59	—	2.22
7.75	2.39	3.50	3.24	2.74
10.2	3.43	4.52	4.25	—
12.7	—	—	—	4.52
17.7	6.51	7.98	6.23	6.23
27.7	11.0	11.2	9.81	9.81
37.7	14.5	17.5	13.4	13.4
47.7	18.6	22.8	17.0	17.0
57.7	21.2	28.2	20.5	20.5

^a Los valores entre parentesis se refieren a la [amida].

Tabla A-37. Influencia de la [FMD] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en agua. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

[FMD]/M	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$	[FMD]/M	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$
0.0	8.46	0.118	1.5	3.56	0.280
0.1	7.81	0.128	2.0	2.64	0.378
0.2	7.38	0.135	2.5	2.10	0.477
0.4	6.75	0.148	3.0	1.67	0.598
0.6	5.70	0.175	3.5	1.16	0.863
0.8	5.26	0.190	4.0	0.49	2.04
1.0	4.74	0.211	4.5	0.46	2.18

Los pares de datos k_0 -[FMD] se ajustaron a la ecuación $y = a/(b + x)$, obteniéndose $a = 10.5 \pm 0.5$ y $b = 1.23 \pm 0.75$, y los pares de datos $(1/k_0)$ -[FMD] se ajustaron a la ecuación $y = a + bx$, obteniéndose $a = 0.117 \pm 0.002$ y $b = 0.092 \pm 0.003$.

Tabla A-38. Influencia de la $[MFD]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en agua. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$[MFD]/M$	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$	$[MFD]/M$	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$
0.0	8.22	0.122	1.5	5.06	0.197
0.1	7.95	0.126	2.0	4.38	0.228
0.2	7.75	0.129	2.5	3.75	0.267
0.4	7.36	0.136	3.0	3.33	0.300
0.6	6.76	0.148	3.5	2.78	0.360
0.8	6.38	0.159	4.0	2.25	0.444
1.0	5.85	0.171	4.5	1.88	0.531

Los pares de datos k_0 - $[MFD]$ se ajustaron a la ecuación $y = a/(b + x)$, obteniéndose $a = 20.0 \pm 0.9$ y $b = 2.40 \pm 0.12$, y los pares de datos $(1/k_0)$ - $[MFD]$ se ajustaron a la ecuación $y = a + bx$, obteniéndose $a = 0.120 \pm 0.001$ y $b = 0.047 \pm 0.002$.

Tabla A-39. Influencia de la $[DMF]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en agua. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$[DMF]/M$	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$	$[DMF]/M$	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$
0.0	8.38	0.119	1.77	3.89	0.257
0.104	7.94	0.126	2.08	3.29	0.304
0.208	7.61	0.131	2.39	2.94	0.340
0.416	6.85	0.146	2.70	2.61	0.383
0.620	6.39	0.156	3.12	2.11	0.473
0.832	5.66	0.177	3.54	1.64	0.609
1.04	5.29	0.189	3.95	1.38	0.723
1.25	4.96	0.202	4.47	1.07	0.935
1.56	4.19	0.239			

Los pares de datos k_0 - $[DMF]$ se ajustaron a la ecuación $y = a/(b + x)$, obteniéndose $a = 14.5 \pm 0.5$ y $b = 1.71 \pm 0.07$, y los pares de datos $(1/k_0)$ - $[DMF]$ se ajustaron a la ecuación $y = a + bx$, obteniéndose $a = 0.118 \pm 0.001$ y $b = 0.067 \pm 0.002$.

Tabla A-40. Influencia de la $[MAC]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en agua. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$[MAC]/M$	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$	$[MAC]/M$	k_0/s^{-1}	$(1/k_0)/s$
0.0	8.14	0.123	1.5	3.50	0.285
0.1	7.62	0.131	2.0	2.73	0.366
0.2	7.32	0.137	2.5	2.05	0.488
0.4	5.92	0.169	3.0	1.61	0.622
0.6	5.73	0.175	3.5	1.24	0.808
0.8	5.04	0.198	4.0	0.95	1.052
1.0	4.19	0.239			

Los pares de datos $k_0-[MAC]$ se ajustaron a la ecuación $y = a/(b + x)$, obteniéndose $a = 9.3 \pm 0.5$ y $b = 1.11 \pm 0.08$, y los pares de datos $(1/k_0)-[MAC]$ se ajustaron a la ecuación $y = a + bx$, obteniéndose $a = 0.118 \pm 0.004$ y $b = 0.111 \pm 0.006$.

Tabla A-41. Variación de la conductividad específica en función de la $[SDS]$ en presencia de una concentración constante 0.5 M de FMD.

$10^3[SDS]/M$	$10^3\kappa/mScm^{-1}$	$10^3[SDS]/M$	$10^3\kappa/mScm^{-1}$
0.155	63.7	6.729	512.5
0.309	74.2	8.095	596.5
0.464	84.9	9.690	659.5
0.695	100.9	11.63	712.5
1.043	125.1	13.95	776.5
1.565	161.5	16.74	852.5
1.878	183.8	20.09	941.5
2.254	209.5	24.11	1050
2.704	241.5	28.93	1182
3.245	279.5	34.72	1340
3.894	324.5	41.67	1537
4.673	376.5	50.00	1759
5.608	438.5		

Tabla A-42. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 1.0 M de FMD.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.155	120.1	6.729	559.4
0.309	130.2	8.095	646.4
0.464	140.5	9.690	714.4
0.695	156.1	11.63	770.4
1.043	179.5	13.95	841.4
1.565	214.4	16.74	916.4
1.878	235.4	20.09	1017
2.254	261.4	24.11	1133
2.704	291.4	28.93	1276
3.245	328.4	34.72	1429
3.894	372.4	41.67	1633
4.673	425.4	50.00	1868
5.608	485.4		

Tabla A-43. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 0.5 M de MFD.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.155	58.8	6.729	490.3
0.309	68.7	8.095	570.3
0.464	78.9	9.690	635.3
0.695	94.1	11.63	697.3
1.043	117.5	13.95	769.3
1.565	152.4	16.74	850.3
1.878	173.3	20.09	946.3
2.254	198.3	24.11	1066
2.704	228.3	28.93	1203
3.245	264.3	34.72	1378
3.894	307.3	41.67	1568
4.673	358.3	50.00	1804
5.608	420.3		

Tabla A-44. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 1.0 M de MFD.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.087	278.0	6.729	692.0
0.174	283.0	8.095	754.0
0.348	294.0	9.690	815.0
0.695	315.0	11.63	880.0
1.043	337.0	13.95	963.0
1.565	370.0	16.74	1048
1.878	389.0	20.09	1158
2.254	412.0	24.11	1286
2.704	441.0	28.93	1434
3.245	474.0	34.72	1614
3.894	514.0	41.67	1835
4.673	566.0	50.00	2090
5.608	628.0		

Tabla A-45. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 0.5 M de DMF.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.464	30.6	8.095	510.5
0.695	45.8	9.690	580.5
1.043	68.6	11.63	647.5
1.565	102.9	13.95	723.5
1.878	123.4	16.74	811.5
2.254	148.2	20.09	916.5
2.704	177.4	24.11	1039
2.245	211.5	28.93	1187
3.894	254.5	34.72	1363
4.673	305.5	41.67	1573
5.608	363.5	50.00	1829
6.729	435.5		

Tabla A-46. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 1.0 M de DMF.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.484	29.6	5.176	308.5
0.580	35.4	6.211	369.5
0.697	42.4	7.453	441.5
0.836	50.8	8.944	524.5
1.003	61.0	10.73	609.5
1.204	73.0	12.88	692.5
1.444	87.5	15.45	784.5
1.733	104.9	18.55	890.5
2.080	125.8	22.25	1013
2.496	150.5	26.71	1157
2.995	180.4	32.05	1328
3.594	216.5	38.46	1532
4.313	258.5	46.15	1772

Tabla A-47. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 0.5 M de MAC.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.309	29.0	6.729	434.0
0.464	39.0	8.095	516.0
0.695	53.0	9.690	597.0
1.043	76.0	11.63	666.0
1.565	109.0	13.95	742.0
1.878	129.0	16.74	830.0
2.254	153.0	20.09	930.0
2.704	182.0	24.11	1049
3.245	216.0	28.93	1194
3.894	257.0	34.72	1369
4.673	306.0	41.67	1566
5.608	364.0	50.00	1811

Tabla A-48. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 1.0 M de MAC.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^3\kappa/\text{mScm}^{-1}$
0.309	44.0	6.729	410.0
0.464	53.0	8.095	490.0
0.695	67.0	9.690	580.0
1.043	87.0	11.63	670.0
1.565	120.0	13.95	760.0
1.878	140.0	16.74	850.0
2.254	160.0	20.09	970.0
2.704	180.0	24.11	1100
3.245	210.0	28.93	1250
3.894	250.0	34.72	1430
4.673	300.0	41.67	1640
5.608	350.0	50.00	1900

Tabla A-49. Influencia de la [SDS] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 1.0 M de MAC. $[\text{Pireno}] = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 1.28 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

$[\text{SDS}]/\text{M}$	$I_{372.4}$	$I_{383.2}$
0.0	1.8127	1.1493
0.001	1.7629	1.1243
0.002	1.7771	1.1331
0.003	1.7565	1.1165
0.004	1.5370	0.9670
0.005	1.3965	0.9307
0.006	1.2156	0.9546
0.007	1.1912	1.0320
0.008	1.2471	1.0627
0.009	1.2487	1.1065

Tabla A-50. Influencia de la [CPyC] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 1.0 M de NMF. $[\text{Pireno}] = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{SDS}] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{HCl}] = 1.28 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

$10^4[\text{CPyC}]/\text{M}$	$I_{373.0}$	$I_{384.0}$
0.80	1.3556	1.2720
1.87	1.1489	1.0820
2.67	1.0667	0.9945
3.47	0.9408	0.8983

Tabla A-51. Influencia de la [CPyC] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 1.0 M de FMD. [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M, [SDS] = 0.05 M, [HCl] = $1.28 \cdot 10^{-2}$ M.

10^4 [CPyC]/M	$I_{373.0}$	$I_{384.0}$
0.80	1.5117	1.4240
1.87	1.3028	1.2267
2.67	1.1750	1.1052
3.47	1.0211	0.9664

Tabla A-52. Influencia de la [CPyC] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 1.0 M de DMF. [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M, [SDS] = 0.05 M, [HCl] = $1.28 \cdot 10^{-2}$ M.

10^4 [CPyC]/M	$I_{373.0}$	$I_{384.0}$
0.80	1.6757	1.5155
1.87	1.5612	1.3907
2.67	1.4326	1.2838
3.47	1.3044	1.1622

Tabla A-53. Influencia de la [CPyC] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 1.0 M de MAC. [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M, [SDS] = 0.05 M, [HCl] = $1.28 \cdot 10^{-2}$ M.

10^4 [CPyC]/M	$I_{373.0}$	$I_{384.0}$
0.80	1.6968	1.5844
1.87	1.5826	1.4742
2.67	1.4222	1.3302
3.47	1.2956	1.1971

Tabla A-54. Influencia de la [CPyC] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.5 M de DMF. [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M, [SDS] = 0.05 M, [HCl] = $1.28 \cdot 10^{-2}$ M.

10^4 [CPyC]/M	$I_{373.0}$	$I_{384.0}$
0.80	1.5982	1.4767
1.87	1.3624	1.2516
2.67	1.2483	1.1504
3.47	1.1224	1.0373

Tabla A-55. Influencia de la [CPyC] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.5 M de MAC. [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M, [SDS] = 0.05 M, [HCl] = $1.28 \cdot 10^{-2}$ M.

10^4 [CPyC]/M	$I_{373.0}$	$I_{384.0}$
0.80	1.6374	1.5556
1.87	1.4406	1.3592
2.67	1.2562	1.1970
3.47	1.1689	1.0962

Tabla A-56. Influencia de la [CPyC] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 1.0 M de MAC. [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M, [SDS] = 0.05 M.

10^4 [CPyC]/M	$I_{373.0}$	$I_{384.0}$
0.40	2.0258	1.8138
0.80	1.9285	1.7423
1.20	1.8439	1.6617
1.87	1.7077	1.5265
2.67	1.5400	1.4110
3.47	1.4224	1.2910

Tabla A-57. Influencia de la [CPyC] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.5 M de MAC. [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M, [SDS] = 0.05 M.

10^4 [CPyC]/M	$I_{373.0}$	$I_{384.0}$
0.80	1.8518	1.7097
1.87	1.6102	1.4686
2.67	1.4504	1.3364
3.47	1.3121	1.2044

Tabla A-58. Variación de la absorbancia en función del tiempo en la hidrólisis ácida del FEN en SDS y en presencia de 1.0 M de FMD. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[SDS] = 0.03 M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

tiempo/s	A	tiempo/s	A
0.0622	0.347	0.0807	0.248
0.0124	0.331	0.0869	0.245
0.0186	0.317	0.0931	0.243
0.0248	0.304	0.0993	0.241
0.0311	0.293	0.1055	0.239
0.0373	0.284	0.1117	0.238
0.0435	0.276	0.1180	0.236
0.0497	0.270	0.1242	0.235
0.0559	0.264	0.1304	0.234
0.0621	0.258	0.1366	0.233
0.0683	0.255	0.1428	0.233
0.0745	0.251	0.1490	0.232

Tabla A-59. Variación de la absorbancia en función del tiempo en la hidrólisis ácida del FEN en SDS y en presencia de 1.0 M de MAC. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[SDS] = 0.03 M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

tiempo/s	A	tiempo/s	A
0.0	0.632	0.1266	0.449
0.0098	0.604	0.1364	0.443
0.0195	0.581	0.1461	0.438
0.0292	0.560	0.1559	0.433
0.0390	0.541	0.1657	0.429
0.0487	0.525	0.1753	0.425
0.0585	0.511	0.1851	0.422
0.0682	0.498	0.1948	0.419
0.0779	0.487	0.2046	0.416
0.0877	0.478	0.2143	0.414
0.0974	0.470	0.2240	0.412
0.1072	0.462	0.2338	0.410
0.1169	0.455	0.2435	0.408

Tabla A-60. Influencia de la $[FMD]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a $[SDS]$ constante. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$[FMD]/M$	$10^2(1/k_0)/s$	
	$[SDS] = 0.01 M$	$[SDS] = 0.1 M$
0.00	1.74	3.67
0.10	1.97	3.97
0.25	2.06	4.42
0.50	2.35	4.89
0.75	3.07	5.55
1.00	3.44	6.67
1.25	3.76	7.19
1.50	4.77	7.31
1.75	6.60	9.67
2.00	8.67	11.4

Tabla A-61. Influencia de la $[MFD]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a $[SDS]$ constante. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$[MFD]/M$	$10^2(1/k_0)/s$	
	$[SDS] = 0.01 M$	$[SDS] = 0.1 M$
0.00	1.83	3.85
0.10	2.05	4.31
0.25	2.46	4.93
0.50	3.26	5.98
0.75	4.17	7.01
1.00	5.32	8.35
1.25	7.55	9.79
1.50	8.39	11.3
1.75	11.0	13.2
2.00	14.0	14.1

Tabla A-62. Influencia de la $[DMF]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a $[SDS]$ constante. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$[DMF]/M$	$10^2(1/k_0)/s$		
	$[SDS] = 0.005 M$	$[SDS] = 0.01 M$	$[SDS] = 0.1 M$
0.00	3.93	1.77	3.66
0.10	4.77	2.32	4.72
0.25	7.74	2.93	6.05
0.50	9.44	4.42	8.52
0.75	13.4	6.37	11.4
1.00	16.9	8.56	13.9
1.50	22.4	13.6	20.7
2.00	27.8	22.7	28.1

Tabla A-63. Influencia de la $[MAC]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a $[SDS]$ constante. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$[MAC]/M$	$10^2(1/k_0)/s$
	$[SDS] = 0.01 M$
0.00	1.78
0.10	2.37
0.25	3.38
0.50	5.20
0.75	7.82
1.00	9.87
1.25	13.6
1.50	17.7
1.75	22.4
2.00	28.4

Tabla A-64. Influencia de la [DMAC] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [SDS] constante. [FEN] = $4.5 \cdot 10^{-4}$ M, [HCl] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

[DMAC]/M	$10^2(1/k_0)/s$	$10^2(1/k_0)/s$
	[SDS] = 0.012 M	[SDS] = 0.10 M
0.00	1.72	3.62
0.108	3.00	6.03
0.215	4.30	8.42
0.398	6.55	—
0.430	—	13.60
0.537	8.33	—
0.645	9.89	—
0.753	—	22.67
0.860	12.16	—
1.01	14.37	32.36

Tabla A-65. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [FMD] = 0.25 M. [FEN] = $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, [HCl] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

10^3 [SDS]/M	k_0/s^{-1}	10^3 [SDS]/M	k_0/s^{-1}
0.0	5.87	12.0	52.15
2.4	6.46	15.0	56.06
3.0	8.18	30.0	48.73
3.6	8.11	60.0	35.60
4.8	17.84	90.0	26.52
6.0	30.32	120.0	21.11
7.2	37.58	168.0	15.99
9.0	44.93	220.0	12.40

Tabla A-66. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [FMD] = 0.50 M. [FEN] = $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, [HCl] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

10^3 [SDS]/M	k_0/s^{-1}	10^3 [SDS]/M	k_0/s^{-1}
0.0	6.00	12.0	44.16
2.4	6.52	15.0	43.90
3.0	7.13	30.0	40.39
3.6	7.01	60.0	30.22
4.8	13.43	90.0	21.86
6.0	24.26	120.0	17.28
7.2	29.93	168.0	13.62
9.0	35.62	220.0	11.29

Tabla A-67. Influencia de la $[SDS]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a $[MFD] = 0.25 M$. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
0.0	7.26	15.0	43.57
3.6	8.75	30.0	39.22
4.8	16.58	60.0	28.79
6.0	23.54	90.0	21.42
7.2	29.67	120.0	17.85
9.0	36.53	168.0	13.77
12.0	41.25	220.0	11.05

Tabla A-68. Influencia de la $[SDS]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a $[MFD] = 0.50 M$. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
0.0	6.90	15.0	35.23
3.6	7.33	30.0	32.99
4.2	9.58	60.0	23.72
4.8	12.76	90.0	18.00
6.0	18.03	120.0	15.07
7.2	23.22	168.0	11.23
9.0	28.42	220.0	9.32
12.0	34.31		

Tabla A-69. Influencia de la $[SDS]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a $[MFD] = 1.0 M$. $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
0.0	5.58	15.0	22.77
3.6	5.74	30.0	22.60
4.2	6.03	60.0	15.95
4.8	6.76	90.0	12.75
6.0	9.82	120.0	10.63
7.2	12.93	168.0	8.33
9.0	16.71	220.0	6.76
12.0	21.17		

Tabla A-70. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [DMF] = 0.10 M. [FEN] = $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, [HCl] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	7.11	30.0	42.37
3.6	9.77	60.0	29.89
4.8	18.91	90.0	22.79
6.0	27.62	120.0	19.10
7.2	35.43	150.0	16.09
9.0	38.90	180.0	13.61
12.0	46.79	220.0	11.66
15.0	45.41		

Tabla A-71. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [DMF] = 0.25 M. [FEN] = $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, [HCl] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	7.35	30.0	32.70
3.6	8.37	60.0	23.68
4.8	15.55	90.0	18.38
6.0	22.21	120.0	14.46
7.2	26.46	150.0	12.85
9.0	31.81	180.0	11.24
12.0	35.79	220.0	9.77
15.0	37.15		

Tabla A-72. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [DMF] = 0.52 M. [FEN] = $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, [HCl] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.00	6.50	26.4	23.86
1.98	6.53	39.6	20.09
2.64	6.78	52.8	17.83
3.96	7.38	66.0	15.65
5.28	11.93	99.0	11.78
6.60	16.25	132	9.76
9.90	21.71	165	8.10
13.2	23.90	198	7.03
16.5	25.06	218	6.75
19.8	24.95		

Tabla A-73. Influencia de la $[SDS]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a $[DMF] = 0.75 M$, $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
0.0	6.13	30.0	16.79
3.6	6.12	60.0	12.33
4.8	7.45	90.0	9.31
6.0	10.07	120.0	8.16
7.2	12.02	150.0	6.81
9.0	14.29	180.0	5.97
12.0	16.47	220.0	5.19
15.0	18.02		

Tabla A-74. Influencia de la $[SDS]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a $[DMF] = 1.04 M$, $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
1.32	5.39	19.8	13.84
1.98	5.26	26.4	13.48
2.64	5.25	39.6	11.84
3.96	5.34	52.8	10.44
5.28	6.15	85.8	7.84
6.60	8.14	112.0	6.65
8.58	10.31	132.0	5.92
11.2	12.22	165.0	4.98
13.2	13.04	198.0	4.41
16.5	13.67		

Tabla A-75. Influencia de la $[SDS]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a $[DMF] = 2.44 M$, $[FEN] = 6.0 \cdot 10^{-4} M$, $[HCl] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
3.96	2.78	39.6	3.94
5.28	2.79	52.8	3.56
6.60	2.82	66.0	3.29
9.90	2.88	99.0	2.64
13.2	3.36	132.0	2.20
16.5	3.71	165.0	1.88
19.8	4.01	198.0	1.71
26.4	4.17		

Tabla A-76. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [MAC] = 0.25 M. [FEN] = $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, [HCl] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

10^3 [SDS]/M	k_0/s^{-1}	10^3 [SDS]/M	k_0/s^{-1}
0.0	7.07	15.0	34.38
3.6	8.09	30.0	30.32
4.2	10.97	60.0	21.88
4.8	12.37	90.0	16.77
6.0	19.99	120.0	13.40
7.2	24.08	168.0	11.23
9.0	26.87	220.0	8.63
12.0	32.59		

Tabla A-77. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [MAC] = 0.50 M. [FEN] = $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, [HCl] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

10^3 [SDS]/M	k_0/s^{-1}	10^3 [SDS]/M	k_0/s^{-1}
0.0	6.04	15.0	23.24
3.6	6.77	30.0	22.25
4.2	8.20	60.0	15.71
4.8	10.23	90.0	11.94
6.0	13.51	120.0	9.63
7.2	16.05	168.0	8.10
9.0	19.28	220.0	5.80
12.0	22.29		

Tabla A-78. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [MAC] = 1.0 M. [FEN] = $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, [HCl] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

10^3 [SDS]/M	k_0/s^{-1}	10^3 [SDS]/M	k_0/s^{-1}
0.0	4.46	15.0	11.86
3.6	4.46	30.0	11.42
4.2	4.57	60.0	8.64
4.8	6.58	90.0	6.79
6.0	7.68	120.0	5.51
7.2	8.37	168.0	4.45
9.0	9.10	220.0	3.50
12.0	11.03		

Tabla A-79. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a [DMAC] = 0.50 M. [FEN] = $6.0 \cdot 10^{-4}$ M, [HCl] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	k_0/s^{-1}
0.0	4.94	26.4	11.54
2.6	4.98	39.6	9.99
4.0	5.88	52.8	8.58
5.3	7.86	66.0	7.63
6.6	9.16	99.0	5.99
9.9	11.32	132	4.78
13.2	12.34	165	4.41
19.8	12.30	198	4.09

Apéndice II

Tabla A-1. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 0.01 M de $C_{12}E_9$

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}
0.0298	0.023	0.935	0.52
0.0447	0.032	1.121	0.60
0.0671	0.046	1.346	0.69
0.101	0.068	1.615	0.79
0.151	0.10	1.938	0.91
0.181	0.12	2.326	1.04
0.217	0.15	2.791	1.20
0.261	0.175	3.349	1.37
0.313	0.21	4.019	1.57
0.376	0.24	4.822	1.81
0.451	0.28	5.787	2.10
0.541	0.33	6.940	2.43
0.649	0.39	8.330	2.84
0.779	0.445	10.0	3.31

Tabla A-2. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{12}E_9$ a una relación $r = [C_{12}E_9]/[\text{SDS}] = 0.1$.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}
0.0429	0.029	1.121	0.60
0.0644	0.044	1.346	0.675
0.0966	0.067	1.615	0.76
0.145	0.10	1.938	0.86
0.217	0.15	2.326	0.97
0.261	0.18	2.791	1.11
0.313	0.21	3.349	1.27
0.376	0.255	4.019	1.48
0.451	0.30	4.822	1.72
0.541	0.35	5.787	2.01
0.649	0.41	6.940	2.37
0.779	0.47	8.330	2.80
0.934	0.53	10.0	3.32

Tabla A-3. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{12}E_9$ a una relación $r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 0.5$.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.0429	0.029	1.121	0.58
0.0644	0.044	1.346	0.68
0.0966	0.067	1.615	0.78
0.145	0.099	1.938	0.90
0.217	0.146	2.326	1.055
0.261	0.174	2.791	1.23
0.313	0.21	3.349	1.44
0.376	0.24	4.019	1.70
0.451	0.28	4.822	1.99
0.541	0.33	5.787	2.34
0.649	0.38	6.940	2.76
0.779	0.44	8.330	3.27
0.934	0.50	10.0	3.84

Tabla A-4. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{12}E_9$ a una relación $r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 1.0$.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.0429	0.029	1.346	0.71
0.0644	0.044	1.615	0.82
0.0966	0.067	1.938	0.96
0.145	0.099	2.326	1.12
0.217	0.145	2.791	1.32
0.313	0.21	3.349	1.54
0.376	0.24	4.019	1.81
0.451	0.28	4.822	2.11
0.541	0.33	5.787	2.47
0.649	0.38	6.940	2.88
0.779	0.44	8.330	3.36
0.934	0.52	10.0	3.90
1.121	0.60		

Tabla A-5. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{12}E_9$ a una relación $r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 2.0$.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.0429	0.030	1.121	0.625
0.0644	0.0455	1.346	0.735
0.0966	0.068	1.615	0.860
0.145	0.100	1.938	1.01
0.217	0.147	2.326	1.17
0.261	0.174	2.791	1.37
0.313	0.205	3.349	1.59
0.376	0.240	4.019	1.85
0.451	0.280	4.822	2.15
0.541	0.330	5.787	2.46
0.649	0.390	6.940	2.80
0.779	0.455	8.330	3.20
0.934	0.530	10.0	3.70

Tabla A-6. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{12}E_4$ a una relación $r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 0.1$.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.0429	0.028	1.121	0.60
0.0644	0.043	1.346	0.66
0.0966	0.066	1.615	0.74
0.145	0.10	1.938	0.83
0.217	0.15	2.326	0.93
0.261	0.18	2.791	1.06
0.313	0.21	3.349	1.21
0.376	0.255	4.019	1.40
0.451	0.30	4.822	1.62
0.541	0.35	5.787	1.89
0.649	0.41	6.940	2.22
0.779	0.47	8.330	2.63
0.934	0.53	10.0	3.09

Tabla A-7. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{12}E_4$ a una relación $r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 0.5$.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.0429	0.030	1.121	0.529
0.0644	0.045	1.346	0.610
0.0966	0.0675	1.615	0.696
0.145	0.100	1.938	0.800
0.217	0.146	2.326	0.923
0.261	0.171	2.791	1.07
0.313	0.201	3.349	1.25
0.376	0.234	4.019	1.46
0.451	0.271	4.822	1.72
0.541	0.311	5.787	2.03
0.649	0.357	6.940	2.40
0.779	0.407	8.330	2.86
0.934	0.465	10.0	3.43

Tabla A-8. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{12}E_4$ a una relación $r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 1.0$.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.0429	0.028	1.121	0.55
0.0644	0.043	1.346	0.64
0.0966	0.066	1.615	0.74
0.145	0.099	1.938	0.86
0.217	0.145	2.326	1.00
0.261	0.17	2.791	1.18
0.313	0.20	3.349	1.39
0.376	0.235	4.019	1.63
0.451	0.27	4.822	1.93
0.541	0.315	5.787	2.29
0.649	0.36	6.940	2.71
0.779	0.42	8.330	3.20
0.934	0.48	10.0	3.80

Tabla A-9. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{12}E_4$ a una relación $r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 2.0$.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.0445	0.033	0.807	0.444
0.0668	0.049	0.969	0.516
0.100	0.073	1.16	0.603
0.150	0.108	1.395	0.705
0.225	0.155	1.67	0.825
0.276	0.182	2.01	0.966
0.324	0.212	2.41	1.13
0.389	0.246	2.89	1.33
0.467	0.286	3.47	1.55
0.561	0.330	4.17	1.81
0.673	0.383	5.00	2.09

Tabla A-10. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{16}E_{10}$ a una relación $r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.03$.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.048	0.032	3.35	1.15
0.080	0.052	4.19	1.36
0.100	0.064	5.24	1.63
0.167	0.107	6.55	1.98
0.278	0.174	8.19	2.45
0.464	0.286	10.2	3.06
0.773	0.453	12.8	3.86
1.29	0.630	16.0	4.92
2.15	0.840	20.0	6.30
2.68	0.980		

Tabla A-11. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{16}E_{10}$ a una relación $r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.03$ y de 0.01 M de NaCl.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.050	1.24	4.30	2.45
0.167	1.29	6.14	2.96
0.279	1.36	7.68	3.40
0.464	1.45	12.8	4.95
1.55	1.75	16.0	5.93
2.58	2.00	20.0	7.40

Tabla A-12. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{16}E_{10}$ a una relación $r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.07$ y de 0.01 M de NaCl.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.049	1.25	7.56	3.43
0.165	1.30	9.45	4.00
0.274	1.37	11.8	4.75
0.457	1.46	13.1	5.19
1.52	1.75	14.6	5.70
2.54	2.02	16.2	6.30
4.23	2.48	18.0	6.90
6.05	2.99	20.0	7.70

Tabla A-13. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{16}E_{10}$ a una relación $r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.15$ y de 0.01 M de NaCl.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.049	1.24	7.56	3.64
0.165	1.315	9.45	4.24
0.274	1.37	11.8	5.00
0.457	1.45	13.1	5.40
1.52	1.775	14.6	5.90
2.54	2.06	16.2	6.50
4.23	2.57	18.0	7.20
6.05	3.15	20.0	7.90

Tabla A-14. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de $C_{16}E_{10}$ a una relación $r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.30$ y de 0.01 M de NaCl.

$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$	$10^2[SDS]/M$	$\kappa/mScm^{-1}$
0.049	1.25	7.56	3.70
0.165	1.31	9.45	4.35
0.274	1.36	11.8	5.10
0.457	1.44	13.1	5.55
1.52	1.77	14.6	6.15
2.54	2.08	16.2	6.70
4.23	2.60	18.0	7.35
6.05	3.20	20.0	8.10

Tabla A-15. Influencia de la [DPyC] sobre I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.017 M de $C_{12}E_9$, [Pireno] = $3.5 \cdot 10^{-6}$ M.

10^4 [DPyC]/M	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	0.9738	0.8603
0.80	0.8453	0.7495
1.20	0.7444	0.6681
1.60	0.6669	0.5814
2.00	0.5930	0.5274
2.67	0.4434	0.3983
3.47	0.3631	0.3279

Tabla A-16. Influencia de la [DPyC] sobre I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.025 M de SDS. [Pireno] = $3.5 \cdot 10^{-6}$ M.

10^4 [DPyC]/M	$I_{372.8}$	$I_{384.0}$
0.40	0.9197	0.8449
0.80	0.8122	0.7530
1.20	0.7142	0.6437
1.60	0.6433	0.5768
2.00	0.5475	0.5066
4.00	0.2933	0.27

Tabla A-17. Influencia de la [DPyC] sobre I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.0035 M de $C_{12}E_9$, y 0.035 M de SDS ($r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 0.1$). [Pireno] = $3.5 \cdot 10^{-6}$ M.

10^4 [DPyC]/M	$I_{372.8}$	$I_{384.0}$
0.40	0.9544	0.9072
0.80	0.8868	0.8388
1.20	0.8194	0.7691
1.60	0.7725	0.7244
2.00	0.7313	0.6818
2.67	0.6477	0.6126
3.47	0.5720	0.5360
4.00	0.5159	0.4928

Tabla A-18. Influencia de la [DPyC] sobre I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.0125 M de $C_{12}E_9$ y 0.025 M de SDS ($r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 0.5$). $[Pireno] = 3.5 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[DPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	1.0329	0.9236
0.80	0.9743	0.8840
1.20	0.8886	0.7951
1.60	0.8497	0.7433
2.00	0.7873	0.7031
2.67	0.7284	0.6555
3.47	0.6446	0.5769
4.00	0.5922	0.5205

Tabla A-19. Influencia de la [DPyC] sobre I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.03 M de $C_{12}E_9$ y 0.06 M de SDS ($r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 0.5$). $[Pireno] = 3.5 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[DPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	0.9955	0.8970
0.80	0.9747	0.8893
1.20	0.9444	0.8589
1.60	0.9222	0.8395
2.00	0.8973	0.8013
2.67	0.8496	0.7689
3.47	0.8014	0.7298

Tabla A-20. Influencia de la [DPyC] sobre I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.03 M de $C_{12}E_9$ y 0.03 M de SDS ($r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 1.0$). $[Pireno] = 3.5 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[DPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	1.0189	0.9270
0.80	0.9785	0.8857
1.20	0.9580	0.8730
1.60	0.9284	0.8268
2.00	0.8832	0.7848
2.67	0.8350	0.7371
3.47	0.7506	0.6759
4.00	0.7202	0.6480

Tabla A-21. Influencia de la [DPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.06 M de $C_{12}E_9$ y 0.06 M de SDS ($r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 1.0$). [Pireno] = $3.5 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[DPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	0.9846	0.8857
0.80	0.9633	0.8716
1.20	0.9567	0.8484
1.60	0.9230	0.8361
2.00	0.9200	0.8294
2.67	0.8833	0.7970
3.47	0.8452	0.7684

Tabla A-22. Influencia de la [DPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.025 M de $C_{12}E_9$ y 0.0125 M de SDS ($r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 2.0$). [Pireno] = $3.5 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[DPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	0.9494	0.8651
0.80	0.8920	0.8116
1.20	0.8342	0.7420
1.60	0.7912	0.7091
2.00	0.7549	0.6712
2.67	0.6724	0.5987
3.47	0.6098	0.5409

Tabla A-23. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.015 M de $C_{12}E_9$ y 0.015 M de SDS ($r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 1.0$). [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	1.7855	1.6192
0.80	1.6953	1.5290
1.20	1.5389	1.4054
1.60	1.4853	1.3196
2.00	1.3683	1.2389
2.67	1.2159	1.0798
3.47	1.0166	0.9102

Tabla A-24. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.06 M de $C_{12}E_9$ y 0.06 M de SDS ($r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 1.0$). [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	1.8919	1.7290
1.20	1.7881	1.6434
2.00	1.7541	1.6004
2.67	1.6792	1.5473
3.73	1.5816	1.4270

Tabla A-25. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.005 M de $C_{12}E_4$ y 0.05 M de SDS ($r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 0.1$). [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	$I_{373.0}$	$I_{384.0}$
0.40	2.0589	1.9723
0.80	1.9264	1.8339
1.20	1.8216	1.7639
2.00	1.5962	1.5332
3.00	1.4069	1.3619
4.00	1.1696	1.1322

Tabla A-26. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.012 M de $C_{12}E_4$ y 0.12 M de SDS ($r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 0.1$). [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	$I_{373.0}$	$I_{384.0}$
0.40	2.0251	1.9936
0.80	1.9609	1.9071
1.20	1.8845	1.8688
2.00	1.8749	1.8313
3.00	1.7847	1.7492
4.00	1.5588	1.5264

Tabla A-27. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.025 M de $C_{12}E_4$ y 0.05 M de SDS ($r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 0.5$). $[Pireno] = 2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	1.9176	1.8734
0.80	1.7874	1.7395
1.20	1.6735	1.6514
2.00	1.5240	1.4831
3.00	1.4140	1.3900
4.00	1.2121	1.1905

Tabla A-28. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.06 M de $C_{12}E_4$ y 0.12 M de SDS ($r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 0.5$). $[Pireno] = 2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	1.9057	1.8984
0.80	1.8537	1.8536
1.20	1.8059	1.7883
2.00	1.7337	1.7323
3.00	1.5749	1.5623
4.00	1.5202	1.4992

Tabla A-29. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.05 M de $C_{12}E_4$ y 0.05 M de SDS ($r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 1.0$). $[Pireno] = 2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	1.8173	1.7936
0.80	1.7799	1.7457
1.20	1.6877	1.6617
2.00	1.5978	1.5704
3.00	1.4094	1.3819
4.00	1.2301	1.2229

Tabla A-30. Influencia de la [CPyC] sobre I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.03 M de $C_{12}E_4$ y 0.015 M de SDS ($r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 2.0$). $[Pireno] = 2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	1.6314	1.6101
0.80	1.5355	1.5143
1.20	1.3835	1.3579
2.00	1.1873	1.1623
3.00	0.9825	0.9405
4.00	0.8039	0.7934

Tabla A-31. Influencia de la [CPyC] sobre I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.072 M de $C_{12}E_4$ y 0.036 M de SDS ($r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 2.0$). $[Pireno] = 2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	1.7164	1.6845
0.80	1.6511	1.6458
1.20	1.5948	1.5870
2.00	1.4623	1.4619
3.00	1.2782	1.2442

Tabla A-32. Influencia de la [CPyC] sobre I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.0012 M de $C_{16}E_{10}$ y 0.048 M de SDS ($r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.025$). $[Pireno] = 2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	I_{373}	I_{384}
0.40	1.9251	1.8338
0.80	1.8025	1.7143
1.20	1.6784	1.5980
1.60	1.5693	1.4893
2.00	1.4802	1.4035
2.67	1.3020	1.2311
3.47	1.1466	1.0912

Tabla A-33. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.003 M de $C_{16}E_{10}$ y 0.105 M de SDS ($r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.029$). [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	I_{373}	I_{384}
0.40	1.9210	1.8520
0.80	1.8641	1.8035
1.20	1.7953	1.7368
1.60	1.7381	1.6791
2.00	1.6817	1.6317
2.93	1.5420	1.4777

Tabla A-34. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.0038 M de $C_{16}E_{10}$ y 0.062 M de SDS ($r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.062$). [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	I_{373}	I_{384}
0.40	1.8326	1.7452
0.80	1.7234	1.6439
1.20	1.6260	1.5665
1.60	1.5560	1.4958
2.00	1.4446	1.3935
2.67	1.3751	1.3334

Tabla A-35. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.00115 M de $C_{16}E_{10}$ y 0.165 M de SDS ($r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.07$). [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	I_{373}	I_{384}
0.80	1.8161	1.7552
1.20	1.7611	1.7151
1.60	1.7344	1.6870
2.13	1.6937	1.6526
2.93	1.5597	1.5364

Tabla A-36. Influencia de la [CPyC] sobre I_1 e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.0264 M de $C_{16}E_{10}$ y 0.176 M de SDS ($r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.15$). [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[CPyC]/M$	$I_{373.2}$	$I_{384.4}$
0.40	2.7979	2.7323
0.80	2.6107	2.5396
1.20	2.7805	2.6808
1.60	2.5193	2.4244
2.13	2.6087	2.5064
2.67	2.3778	2.3059

Tabla A-37. Variación de la absorbancia en función del tiempo en la hidrólisis ácida del FEN en SDS- $C_{12}E_9$, [FEN] = $5.2 \cdot 10^{-4}$ M, [SDS] = 0.016 M, [$C_{12}E_9$] = 0.0048, [CIH] = $1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

tiempo/s	A	tiempo/s	A
0.0	0.815	0.1013	0.567
0.0078	0.787	0.1091	0.559
0.0156	0.756	0.1169	0.551
0.0234	0.727	0.1247	0.544
0.0312	0.701	0.1325	0.539
0.0390	0.679	0.1403	0.533
0.0468	0.658	0.1481	0.529
0.0546	0.641	0.1559	0.525
0.0624	0.626	0.1637	0.520
0.0701	0.610	0.1714	0.518
0.0779	0.597	0.1792	0.514
0.0857	0.586	0.1870	0.511
0.0935	0.576	0.1948	0.509

Tabla A-38. Influencia de la $[C_{12}E_9]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN. $[FEN] = 5.2 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[C_{12}E_9]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[C_{12}E_9]/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.18	7.14	2.59
0.51	7.26	9.18	2.15
1.02	6.40	15.3	1.44
1.53	5.75	20.4	1.13
2.04	5.25	25.5	0.94
3.06	4.33	30.6	0.80
4.08	3.70	51.0	0.50
5.10	3.24		

Tabla A-39. Influencia de la $([SDS] + [C_{12}E_9])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 0.07$. $[FEN] = 5.2 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[Surf]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[Surf]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.02	25.68	37.01
2.14	9.51	34.24	33.50
3.21	12.31	44.94	29.81
4.28	17.75	57.78	25.78
5.35	21.53	74.90	21.37
6.42	25.70	96.30	18.04
8.56	30.97	128.4	14.78
12.84	38.00	171.2	11.33
17.12	38.90	192.6	10.71

Tabla A-40. Influencia de la $([SDS] + [C_{12}E_9])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 0.15$. $[FEN] = 5.2 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[Surf]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[Surf]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.15	27.60	23.69
2.30	9.63	36.80	21.72
3.45	12.07	48.30	18.79
4.60	14.29	62.10	16.12
5.75	16.87	80.50	11.14
6.90	18.90	103.5	9.43
9.20	22.02	138.0	7.53
13.80	24.69	184.0	7.36
18.00	25.37	207.0	6.52

Tabla A-41. Influencia de la $([SDS] + [C_{12}E_9])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 0.30$. $[FEN] = 5.2 \cdot 10^{-4} M$, $[ClH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.08	31.20	13.21
2.60	9.16	41.60	11.73
3.90	10.37	54.60	10.29
5.20	11.69	70.20	8.98
6.50	12.34	91.00	7.46
7.80	13.58	117.0	6.15
10.40	14.68	156.0	4.90
15.60	14.95	208.0	3.85
20.80	14.64	234.0	3.44

Tabla A-42. Influencia de la $([SDS] + [C_{12}E_9])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 1.0$. $[FEN] = 5.2 \cdot 10^{-4} M$, $[ClH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.45	12.0	5.51
0.3	7.85	18.0	5.17
0.6	7.49	24.0	4.61
0.9	7.38	36.0	3.96
1.5	7.05	57.0	3.26
3.0	6.24	90.0	2.43
4.5	6.15	120.0	2.02
6.0	6.02	168.0	1.54
7.5	5.70	216.0	1.26
9.0	5.68		

Tabla A-43. Influencia de la $([SDS] + [C_{12}E_9])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{12}E_9]/[SDS] = 2.0$. $[FEN] = 5.2 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.07	18.00	2.75
1.12	6.38	27.00	2.34
2.25	5.31	42.75	1.91
3.37	4.88	67.50	1.48
4.50	4.39	90.00	1.26
6.75	3.99	126.0	1.02
9.00	3.61	162.0	0.84
13.50	3.12	202.5	0.71

Tabla A-44. Influencia de la $([SDS] + [C_{12}E_4])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 0.1$. $[FEN] = 3.7 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.33	26.40	42.62
2.20	9.75	35.20	38.29
3.30	13.62	46.20	34.49
4.40	19.64	59.40	30.14
5.50	23.14	77.00	25.58
6.60	29.83	99.00	21.08
8.80	37.24	132.0	17.36
13.20	44.16	176.0	13.74
17.60	45.66	198.0	12.48

Tabla A-45. Influencia de la $([SDS] + [C_{12}E_4])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 0.5$. $[FEN] = 3.7 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.22	24.0	16.79
3.0	9.42	36.0	15.24
4.5	11.21	48.0	13.69
6.0	11.85	63.0	12.12
7.5	13.39	81.0	10.82
9.0	14.19	105.0	9.32
12.0	16.07	135.0	7.81
18.0	17.47	180.0	6.82

Tabla A-46. Influencia de la $([SDS] + [C_{12}E_4])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 1.0$. $[FEN] = 3.7 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.34	16.0	8.93
1.0	7.63	18.0	9.19
2.0	7.44	24.0	8.76
3.0	7.60	36.0	8.37
4.0	7.78	48.0	7.51
6.0	8.21	64.0	6.83
8.0	8.47	80.0	6.06
9.0	8.68	110	5.09
12.0	8.68	140	4.33

Tabla A-47. Influencia de la $([SDS] + [C_{12}E_4])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{12}E_4]/[SDS] = 2.0$. $[FEN] = 3.7 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.44	24.0	4.49
3.0	6.02	36.0	4.11
4.5	5.66	48.0	3.80
6.0	5.42	63.0	3.48
7.5	5.36	81.0	3.22
9.0	5.08	105.0	2.83
12.0	4.84	135.0	2.45
18.0	4.74		

Tabla A-48. Influencia de la $([SDS] + [C_{16}E_{10}])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.03$. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.73	24.72	46.05
2.06	9.72	37.08	39.25
2.88	11.90	49.44	36.25
4.12	18.08	70.04	29.15
4.94	24.02	82.40	25.38
6.18	29.28	103.0	21.05
8.24	39.54	123.6	18.05
12.36	48.01	164.8	13.79
16.48	49.60	185.4	11.93

Tabla A-49. Influencia de la $([SDS] + [C_{16}E_{10}])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{16}E_{10}]/[SDS] = 0.07$. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_v/M$	k_0/s^{-1}
0.0	7.92	25.68	34.61
2.14	9.14	38.52	28.64
3.00	11.13	51.36	23.48
4.28	16.31	72.76	17.78
5.14	19.46	85.60	15.44
6.42	24.14	107.0	12.03
8.56	30.64	128.4	9.69
12.84	36.11	171.2	6.27
17.12	36.87	192.6	5.09

Tabla A-50. Influencia de la $([SDS] + [C_{10}E_{10}])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{10}E_{10}]/[SDS] = 0.15$. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[ClH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_i/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_i/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.19	27.60	18.10
2.30	9.03	41.40	14.48
3.22	10.50	55.20	11.55
4.60	12.70	78.20	7.55
5.52	14.04	92.00	5.91
6.90	15.60	115.0	3.90
9.20	18.40	138.0	2.38
13.80	20.14	184.0	0.15
18.40	19.93		

Tabla A-51. Influencia de la $([SDS] + [C_{10}E_{10}])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{10}E_{10}]/[SDS] = 0.30$. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[ClH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_i/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_i/M$	k_0/s^{-1}
0.0	7.88	15.60	11.08
2.60	8.09	20.80	10.26
3.64	9.00	31.20	8.37
5.20	9.95	46.80	5.55
6.24	10.64	62.40	3.37
7.80	11.18	88.40	1.33
10.40	11.43	104.0	0.11

Tabla A-52. Influencia de la $([SDS] + [C_{10}E_{10}])$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN a una relación $r = [C_{10}E_{10}]/[SDS] = 0.60$. $[FEN] = 4.5 \cdot 10^{-4} M$, $[ClH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[\text{Surf}]_i/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[\text{Surf}]_i/M$	k_0/s^{-1}
0.0	7.81	12.80	5.43
3.20	6.55	19.20	4.45
4.48	6.43	25.60	3.74
6.40	6.13	38.40	2.11
7.68	6.04	57.60	0.47
9.60	5.83		

Apéndice III

Tabla A-1. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 0.004 M de POE.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}
0.0429	0.039	1.121	0.591
0.0643	0.053	1.346	0.673
0.0966	0.073	1.615	0.771
0.145	0.104	1.938	0.887
0.217	0.151	2.326	1.02
0.261	0.179	2.791	1.18
0.313	0.213	3.349	1.36
0.376	0.252	4.019	1.59
0.451	0.298	4.822	1.86
0.541	0.348	5.787	2.18
0.649	0.399	6.940	2.57
0.779	0.454	8.330	3.05
0.935	0.516	10.0	3.63

Tabla A-2. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 0.01 M de POE.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}
0.0286	0.041	1.121	0.543
0.0429	0.049	1.346	0.613
0.0643	0.061	1.615	0.697
0.0966	0.080	1.938	0.795
0.145	0.107	2.326	0.908
0.217	0.149	2.791	1.04
0.261	0.173	3.349	1.20
0.313	0.204	4.019	1.39
0.376	0.238	4.822	1.62
0.451	0.279	5.787	1.91
0.541	0.325	6.940	2.23
0.649	0.373	8.330	2.63
0.779	0.423	10.0	3.11
0.934	0.477		

Tabla A-3. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] en presencia de una concentración constante 0.035 M de POE.

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}
0.0114	0.060	0.561	0.253
0.0172	0.062	0.673	0.291
0.0258	0.062	0.807	0.332
0.0386	0.069	0.969	0.376
0.0579	0.076	1.163	0.422
0.0869	0.086	1.395	0.471
0.130	0.102	1.674	0.525
0.156	0.111	2.009	0.592
0.188	0.122	2.411	0.666
0.225	0.135	2.893	0.753
0.270	0.151	3.472	0.855
0.324	0.171	4.167	0.979
0.389	0.194	5.0	1.12
0.467	0.221	6.0	1.30

Tabla A-4. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] y de la [POE].

$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^5[\text{POE}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}	$10^2[\text{SDS}]/\text{M}$	$10^5[\text{POE}]/\text{M}$	κ/mScm^{-1}
0.0429	0.0429	0.029	1.121	1.121	0.645
0.0643	0.0643	0.044	1.346	1.346	0.700
0.0966	0.0966	0.066	1.615	1.615	0.768
0.145	0.145	0.100	1.938	1.938	0.849
0.217	0.217	0.150	2.326	2.326	0.948
0.261	0.261	0.181	2.791	2.791	1.07
0.313	0.313	0.217	3.349	3.349	1.21
0.376	0.376	0.259	4.019	4.019	1.39
0.451	0.451	0.310	4.822	4.822	1.61
0.541	0.541	0.370	5.787	5.787	1.87
0.649	0.649	0.440	6.940	6.940	2.20
0.779	0.779	0.521	8.330	8.330	2.60
0.934	0.934	0.594	10.0	10.0	3.06

Tabla A-5. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] y de la [POE].

10^2 [SDS]/M	10^4 [POE]/M	κ /mScm ⁻¹	10^2 [SDS]/M	10^5 [POE]/M	κ /mScm ⁻¹
0.0429	0.177	0.030	1.121	4.486	0.642
0.0643	0.258	0.046	1.346	5.383	0.735
0.0966	0.386	0.068	1.615	6.460	0.843
0.145	0.580	0.102	1.938	7.752	0.970
0.217	0.869	0.153	2.326	9.303	1.12
0.261	1.043	0.183	2.791	11.16	1.29
0.313	1.252	0.220	3.349	13.40	1.49
0.376	1.502	0.263	4.019	16.07	1.72
0.451	1.803	0.313	4.822	19.29	1.99
0.541	2.163	0.371	5.787	23.15	2.30
0.649	2.596	0.428	6.940	27.77	2.68
0.779	3.115	0.488	8.330	53.33	3.11
0.934	3.738	0.561	10.0	40.00	3.63

Tabla A-6. Variación de la conductividad específica en función de la [SDS] y de la [POE].

10^2 [SDS]/M	10^3 [POE]/M	κ /mScm ⁻¹	10^2 [SDS]/M	10^5 [POE]/M	κ /mScm ⁻¹
0.0429	0.0429	0.030	1.121	1.121	0.628
0.0643	0.0643	0.045	1.346	1.346	0.716
0.0966	0.0966	0.067	1.615	1.615	0.817
0.145	0.145	0.101	1.938	1.938	0.932
0.217	0.217	0.152	2.326	2.326	1.06
0.261	0.261	0.181	2.791	2.791	1.21
0.313	0.313	0.218	3.349	3.349	1.39
0.376	0.376	0.260	4.019	4.019	1.58
0.451	0.451	0.310	4.822	4.822	1.81
0.541	0.541	0.365	5.787	5.787	2.06
0.649	0.649	0.420	6.940	6.940	2.36
0.779	0.779	0.480	8.330	8.330	2.71
0.934	0.934	0.551	10.0	10.0	3.11

Tabla A-7. Influencia de la [SDS] en la relación I_I/I_{III} en presencia de una concentración constante 0.004 M. [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^3[\text{SDS}]/\text{M}$	I_I	I_{III}
1.33	7.2099	4.3260
2.33	7.1178	4.2986
3.33	7.0902	4.3750
4.33	7.2447	4.7938
4.83	7.1629	5.1678
5.33	7.5373	5.7119
6.33	7.5544	6.0108
7.33	7.4829	6.0021
8.33	7.6768	6.2469
9.33	7.2952	6.0215
10.33	7.4063	6.1246
11.33	7.3188	6.0720
16.33	7.3666	6.1673

Tabla A-8. Influencia de la [CPyC] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.05 M de SDS y 0.002 M de POE. [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[\text{CPyC}]/\text{M}$	$I_{373.2}$	$I_{384.2}$
0.40	6.5214	5.7243
0.80	6.3214	5.4917
1.20	5.9568	5.2540
2.00	5.6202	4.9295
3.00	5.1578	4.4863
4.00	4.8749	4.2765

Tabla A-9. Influencia de la [CPyC] en I_I e I_{III} en presencia de una concentración constante 0.05 M de SDS y 0.004 M de POE. [Pireno] = $2.8 \cdot 10^{-6}$ M.

$10^4[\text{CPyC}]/\text{M}$	$I_{372.8}$	$I_{383.8}$
0.80	2.0869	1.8032
1.20	2.0013	1.7290
2.00	1.9194	1.6746
3.00	1.7510	1.5053
4.00	1.6005	1.3954

Tabla A-10. Variación de la absorbancia en función del tiempo en la hidrólisis ácida del FEN en SDS y POE. $[FEN] = 3.7 \cdot 10^{-4} M$, $[SDS] = 0.06 M$, $[POE] = 0.004$, $[ClH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

tiempo/s	A	tiempo/s	A
0.0	0.685	0.1756	0.485
0.0176	0.650	0.1931	0.477
0.0351	0.617	0.2106	0.470
0.0527	0.594	0.2282	0.464
0.0703	0.569	0.2457	0.458
0.0878	0.550	0.2633	0.454
0.1054	0.533	0.2808	0.450
0.1229	0.518	0.2984	0.446
0.1404	0.506	0.3160	0.443
0.1580	0.495		

Tabla A-11. Influencia de la $[SDS]$ en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en presencia de una concentración constante $1.0 \cdot 10^{-4} M$ de POE. $[FEN] = 3.7 \cdot 10^{-4} M$, $[ClH] = 1.27 \cdot 10^{-2} M$.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.12	15.0	41.88
3.6	10.29	30.0	44.36
4.2	11.70	60.0	33.82
4.8	13.05	90.0	27.04
6.0	15.26	120.0	21.85
7.2	18.15	153.0	17.50
9.0	23.43	220.0	13.85
12.0	34.77		

Tabla A-12. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en presencia de una concentración constante $2.0 \cdot 10^{-4}$ M de POE. $[FEN] = 3.7 \cdot 10^{-4}$ M, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.14	30.0	39.03
3.6	10.97	45.0	36.17
4.8	13.03	60.0	32.71
7.2	15.56	90.0	26.12
9.0	17.60	120.0	21.19
12.0	21.82	180.0	15.45
15.0	26.55	220.0	13.28
22.8	36.71		

Tabla A-13. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en presencia de una concentración constante $2.0 \cdot 10^{-3}$ M de POE. $[FEN] = 3.7 \cdot 10^{-4}$ M, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
0.0	8.41	30.0	12.62
3.6	10.20	45.0	11.24
4.8	11.88	60.0	10.40
7.2	13.02	90.0	9.29
9.0	14.02	120.0	9.22
12.0	14.21	180.0	9.43
15.0	14.32	220.0	9.13
22.8	13.49		

Tabla A-14. Influencia de la [SDS] en la constante de velocidad observada en la hidrólisis ácida del FEN en presencia de una concentración constante $4.0 \cdot 10^{-3}$ M de POE. $[FEN] = 3.7 \cdot 10^{-4}$ M, $[CIH] = 1.27 \cdot 10^{-2}$ M.

$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}	$10^3[SDS]/M$	k_0/s^{-1}
0.0	7.74	30.0	10.98
3.6	9.20	45.0	9.53
4.8	10.24	60.0	8.49
7.2	11.98	90.0	6.92
9.0	12.52	120.0	5.79
12.0	12.69	180.0	5.51
15.0	12.45	220.0	5.08
22.8	11.85		

