

4
24

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL
EQUILIBRIO TAUTOMERICO DE AZO
COMPUESTOS EN DIVERSOS DISOLVENTES
POR METODOS COMPUTACIONALES".

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

MARISOL GUIZADO RODRIGUEZ

ASESOR: M. en C. Guadalupe Pérez Caballero

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

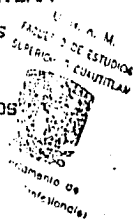
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodriguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:
"Estudio espectrofotométrico del equilibrio tautomérico de azo compuestos en diversos disolventes por métodos computacionales".

que presenta la pasante: Marisol Guizado Rodríguez.
con número de cuenta: 9156024-3 para obtener el TITULO de:
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Mex., a 26 de Abril de 1996.

PRESIDENTE M. en C. Guadalupe Pérez Caballero
VOCAL L.Q. José Franco Pérez Arevalo
SECRETARIO M. en C. René Miranda Bivalcaba
PRIMER SUPLENTE M. en C. Enrique Angeles Amigano
SEGUNDO SUPLENTE C. Yolanda Marina Vargas Rodríguez.

DEDICATORIAS :

☞ *A Dios.*

☞ *A mis excelentes papás:*

Profr. Juan Antonio Güizado Cruz,

Profra. Ma. Elena Rodríguez González.

por todo el cariño,

por todo el apoyo y comprensión,

por todo el esfuerzo,

por el ejemplo

por permitirme ser

☞ *A mis hermanos, Martha Anahí y Juan Antonio, porque ustedes alcanzarán también sus metas.*

☞ *A mis abuelitos: Angel, Guadalupe y Ubaldo, mis abuelitas: Rosita, Eustolia y Alicia, mi tía Tere y Angelito, por su cariño.*

☞ *A mi familia en general.*

☞ *A Sandra Bonilla Mesa, mi amiga de toda la vida y de mil andanzas.*

☞ *A la maestra Guadalupe Pérez Caballero, por todo su apoyo y el placer de trabajar con usted, gracias.*

☞ *Al Dr. Alberto Rojas Hernández, por todo lo que he aprendido y por ser un ejemplo a seguir.*

∞ A la maestra Elia Catalina León, por ser una persona excepcional y su apoyo incondicional.

∞ A los extraordinarios maestros: Marco Antonio Cruz Hernández y Armando de Ita Arroyo.

∞ A los maestros de la primaria y secundaria de la Colonia "México 68" y a mis amigos desde la infancia.

∞ A mis queridos maestros del Colegio de Bachilleres de Puebla (U-1): Rosa María Cabrera de Arcega, Rubén Nava, Jorge Pérez Garrido, Guadalupe Bello Hernández, Javier Rangel, Betancourt, Francisco Bueno y tantos otros de quienes guardo un preciado recuerdo.

∞ A los siguientes maestros de la FES-C:

Arturo Robles, René Miranda, Enrique Angeles Anguiano, Yolanda Marina Vargas, Franco Pérez Arévalo, Cecilia González, Trejo, José Proal, Victoria Hernández, Porfirio, Arcadia Hernández, Víctor González Robles... por todas las enseñanzas recibidas.

∞ A Verónica Altamirano Lugo, Yenelli Ruiz Flores, Adriana Rodríguez Hernández y Rodrigo Tarkus Patiño Díaz, por ser inmejorables amigos y por que los aprecio en gran medida. Gracias por todo.

∞ A la generación 18 de Química y todas las personas con quienes tomé clases o de quienes aprendí alguna vez.

☞ *A la sección de Química analítica:*

Martín, Víctor, Paty, Julio Botello, Rosario Moya, Juan Carlos, Verónica, Yennifer, Fernando, Emma, Martha, Pablo, Norma, Evelia, Enrique, Flora, Tere, Alberto, maestra Lupita, maestra Ceci, maestro Jesús Pérez, Sra. Domi, Elia, Dalia, por permitirme trabajar con ustedes y portarse tan bien conmigo.

☞ *Al Dr. Stefan Stoyanov, por ser una gran persona y permitirme colaborar con usted.*

☞ *A la UNAM, por la oportunidad.*

AGRADECIMIENTOS:

- A los sinodales: M. en C. Guadalupe Pérez Caballero, I.Q. José Franco Pérez Arevalo, M. en C. Rene Miranda Ruvalcaba, M. en C. Enrique Angeles Anguiano, M. en C. Yolanda Marina Vargas Rodríguez, por sus comentarios y sugerencias.
- Al Dr. Stefan Stoyanov, por su colaboración en la realización de este trabajo.
- Al Dr. Alberto Rojas Hernández, por sus comentarios y aportaciones durante el desarrollo experimental.
- Al M. en C. Rene Miranda Ruvalcaba, por facilitar el estudio espectroscópico de los azo compuestos sintetizados.
- Al Maestro Porfirio, por toda su ayuda y asesoría durante la síntesis de los azo compuestos.
- A Verónica Altamirano Lugo y Yenelli Ruiz Flores, por su ayuda en el trabajo experimental, para la determinación de las constantes de tautomerismo del PAR.
- A Patricia Balderas, por enseñarme a utilizar el programa computacional sybila.
- A Rosario Moya y Juan Carlos por sus comentarios, Tere y Julio Botello por sus asesorías ocasionales.
- A Raymundo, por su ayuda en el ámbito computacional.
- A los laboratoristas de la sección de Química Experimental Aplicada y Química Analítica, por las facilidades durante la elaboración de este trabajo.

ÍNDICE

Síntesis	...3
1. Objetivos	...4
2. Introducción	...5
3. Azo compuestos	
3.1 Generalidades	...7
3.2 Síntesis	...8
3.3 Purificación	...9
3.4 Aplicaciones analíticas	...10
4. Aspectos electrónicos de los azo compuestos	
4.1 Resonancia y tautomerismo (prototropía).	...11
5. Disolventes:	
5.1 Clasificación de los disolventes.	
5.1.1 Clasificación de los disolventes de acuerdo a su constitución química	...12
5.1.2 Clasificación de los disolventes de acuerdo a su constitución física	...14
5.2 Interacciones soluto-disolvente	
5.2.1 Fuerzas intermoleculares.	...18
5.2.2 Fuerzas ión-dipolo.	...18
5.2.3 Fuerzas dipolo-dipolo.	...19
5.2.4 Fuerzas dipolo-dipolo inducido.	...19
5.2.5 Fuerzas dipolo instantáneo-dipolo inducido.	...20
5.2.6 Puentes de hidrógeno.	...20
5.2.7 Interacciones donador-aceptor de pares de electrones.	...22
5.2.8 Interacciones solvofóbicas.	...23
5.3 Solvatación.	...23
6. Efectos de los disolventes sobre el equilibrio tautomérico.	...25
7. Relación del equilibrio tautomérico con los equilibrios ácido-base.	
7.1 Equilibrios representativos del sistema $HL/L/H^+$ considerando dos tautómeros HT_H y HT_A32
7.2 Equilibrios representativos del sistema $H_2L^+/HL/L^-$ considerando dos tautómeros HT_H y HT_A34
7.3 Equilibrios representativos del sistema $H_3L^+/H_2L^+/HL/L^-$ considerando los tautómeros H_2T_H , H_2T_A , HT_H y HT_A36
8. Estudio del equilibrio tautomérico.	
8.1 Método 1	...40
8.1.1 Limitaciones de la ecuación de Ospenson	...40
8.1.2 Generalización del algoritmo: Método de Antonov-Stoyanov.	...41
8.2 Método 2: Determinación de constantes de tautomerismo a través de la resolución de bandas traslapadas (CROAB).	...47
8.2.1 Parámetros de un espectro de absorción.	...49
8.2.2 La función gaussiana.	...50
8.2.3 Uso de la derivada espectroscópica en la determinación del número de bandas traslapadas.	...52
8.2.4 El método de mínimos cuadrados (Método iterativo de Levenberg)	...55

8.2.5. Area de la función analítica	...57
8.2.6 Asignación de bandas a cada forma tautomérica y cálculo de las constantes de tautomerismo.	...58
8.2.6.1 El control del p_{H} en el cálculo de constantes tautoméricas.	...59
8.3. Metodología general para la determinación de K_T de un compuesto dado.	...60
9. Triang, Sybila y Nemesis.	
9.1 Descripción del programa computacional Triang.	...62
9.2 Descripción del programa computacional Sybila.	...63
9.3 Descripción del programa computacional Nemesis.	...63
10. Procedimiento experimental	
10.1 Síntesis y Purificación	...64
10.2 Mediciones espectrofotométricas.	
10.2.1 Mezclas isomolares agua-etanol y agua-dioxano.	...69
10.2.2 PAN y PAR en diversos disolventes.	...70
10.2.3 Mezclas amortiguadas agua-etanol y agua-dioxano	...71
11. Resultados.	
11.1 Características de los azo compuestos sintetizados:	
11.1.1 Propiedades físicas y organolépticas.	...72
11.1.2 Resultados espectroscópicos.	...72
11.2 Resultados espectrofotométricos y computacionales.	...73
11.2.1 Espectros de absorbancia vs. Longitud de onda de los azo compuestos estudiados.	...74
11.2.2 Resultados de Triang y Sybila.	...94
11.2.3 Constantes tautoméricas calculadas.	...97
11.2.4 Espectros calculados de las formas tautoméricas puras y constantes de acidez microscópicas del PAN.	...104
11.3 Observaciones	...105
12. Análisis y discusión de resultados	
12.1 Características espectrales.	...106
12.2 Justificación teórica de los resultados de CROAB y análisis comparativo:	
12.2.1 1-Fenilazo-4-naftol	...107
12.2.2 1-Fenilazo-2-naftol	...108
12.2.3 1-Fenolazo-4-naftol	...109
12.2.4 2,4-Dihidroxi-4'-nitroazobenceno (Magneson I)	...109
12.2.5 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)	...110
12.2.6 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR)	...111
13. Conclusiones	...114
14. Sugerencias	...116
15. Referencias.	...117

Anexos:

- A. Espectroscopía.
- B. Segunda derivada y resolución en bandas individuales de los espectros UV-Vis obtenidos.
- C. Estructuras tautoméricas calculadas a través de Nemesis.

SÍNTESIS

En el presente trabajo se estudiaron las metodologías desarrolladas por el Dr. St. Stoyanov y Antonov para determinar constantes de tautomerismo (K_T) de azo compuestos en diversos disolventes. Dado lo anterior, fue posible analizar el equilibrio tautomérico a través de la resolución en bandas individuales de los espectros de absorción UV-Vis, lo cual se llevó a efecto por medio del programa computacional CROAB diseñado por Stoyanov-Antonov.

Así mismo, se obtuvieron relaciones cuantitativas del equilibrio tautomérico con los equilibrios ácido-base de sistemas monopróticos, dipróticos y tripróticos. Dichas relaciones permitieron obtener y definir constantes de acidez microscópicas a partir de constantes de tautomerismo y constantes de acidez macroscópicas.

Complementariamente, se emplearon los programas computacionales Triang, Sybila y Nemesis; los dos primeros, para estimar el número de especies absorbentes en los sistemas y el último para calcular las estructuras tautoméricas estables a partir de resultados de mecánica molecular.

Se calcularon las siguientes constantes de tautomerismo de:

a) 3 azo compuestos sintetizados:

1-Fenilazo-4-naftol, en mezclas agua-etanol (0-70%) y mezclas agua-dioxano (10-80%).

1-Fenilazo-2-naftol, en mezclas agua-etanol (0-60%) y mezclas agua-dioxano (0-70%).

1-Fenolazo-4-naftol, en mezclas agua-etanol (10-90%) y mezclas agua-dioxano (10-90%).

b) dos derivados piridilazo de interés analítico:

1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), en mezclas agua-etanol (10-80 %) y mezclas agua-dioxano (60-90 %), y en varios disolventes puros.

4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), en mezclas agua-etanol (pH=0 y 9) y en mezclas agua-dioxano (pH=4).

Adicionalmente se realizó un análisis preliminar de otro azo compuesto sintetizado: 2,4-dihidroxi-4'-nitroazobenceno (Magneson I).

Un análisis de las K_T , permitió visualizar el efecto de propiedades físicas y químicas de los disolventes y azo compuestos estudiados.

1. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

"Establecer una metodología teórico-experimental para la caracterización del equilibrio tautomérico de azo compuestos a partir del manejo de datos espectrofotométricos por métodos computacionales".

OBJETIVOS PARTICULARES:

- ☞ Sintetizar azo derivados cuya naturaleza aporte información (influencia de sustituyentes, puentes de hidrógeno etc.) acerca del equilibrio tautomérico.
- ☞ Estudiar los métodos teóricos desarrollados por St. Stoyanov y L. Antonov utilizados para determinar constantes de tautomerismo (K_t).
- ☞ Realizar un estudio espectrofotométrico de los derivados piridilazo de interés analítico, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) y 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), para evidenciar la presencia de un posible equilibrio tautomérico.
- ☞ Determinar las constantes de tautomerismo, de los azo compuestos estudiados, en mezclas agua-etanol, agua-dioxano y en varios disolventes a través de métodos computacionales.
- ☞ Establecer una relación entre los equilibrios tautoméricos y los equilibrios ácido-base con el fin de definir nuevas constantes de acidez microscópicas [1]. Calcular dichas constantes para una mezcla agua-etanol del PAN.

[1] Las constantes de acidez microscópicas son las constantes de acidez de las formas tautoméricas de una especie ácido-base dada.

2. INTRODUCCIÓN

El empleo de azo-compuestos heterocíclicos en Química Analítica es de suma importancia tanto en los métodos de separación como de cuantificación de metales y específicamente de las Tierras Raras, las cuales tienen una gran demanda debido a su empleo en la producción de aceros especiales usados en la fabricación de naves supersónicas y cohetes espaciales, superconductores y en la refinación del petróleo.¹

Existen en espectrofotometría dos ejemplos importantes de este tipo de azo-compuestos heterocíclicos, usados como agentes cromogénicos que son el 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) y el 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR).

En particular, los complejos ion metálico-PAN fueron estudiados desde 1951 por Liu². En 1955 Cheng y Bray³ establecieron que el PAN se usara como un indicador complejométrico en titulaciones directas con EDTA. Así mismo, ha sido usado como agente cromogénico en la determinación espectrofotométrica, especialmente del Uranio⁴⁻⁷. Dada su solubilidad, este reactivo es con frecuencia empleado en procesos de extracción con disolventes, o bien en medios no acuosos (mezclas alcohol-agua)⁸⁻¹¹

Por otra parte, en lo concerniente al PAR, éste es un reactivo soluble en agua y ha sido recomendado para titulaciones complejométricas^{12,13}. También ha sido usado como agente complejante de cobalto(II), uranio(VI), plomo (II) y tierras raras¹⁴.

Tanto el PAN como PAR han sido utilizados en la determinación analítica de alrededor de 45 diferentes metales¹⁵

De esta manera, ambos reactivos han sido empleados en procesos de separación de tierras raras por Intercambio Iónico y extracción líquido-líquido. Sin embargo, gran parte de estos procesos han sido desarrollados en base a un conocimiento empírico, por lo que, para la descripción más cercana de dichos procesos es necesario tomar en cuenta la naturaleza tanto termodinámica como cinética de estos sistemas.

La predicción de su comportamiento fisicoquímico, desde el punto de vista termodinámico, requiere del conocimiento de las constantes termodinámicas de los procesos químicos involucrados. En la literatura existen valores reportados de estas constantes pero frecuentemente son contradictorios¹⁶⁻²⁰ lo que hace poco confiable las predicciones hechas de esta manera.

La causa de esta incongruencia tiene su origen en la complejidad química de estos sistemas, debido a la presencia de varios equilibrios químicos no considerados comunmente; por ejemplo, las tierras raras forman compuestos polinucleares que al reaccionar con los reactivos acomplejantes dan lugar a la formación de mezclas de diferentes compuestos termodinámicamente estables²¹⁻²³. A sí mismo, los azo compuestos heterocíclicos empleados en el complejamiento de las tierras raras presentan el fenómeno del tautomerismo. Este fenómeno ha sido objeto de

varias investigaciones²⁸⁻³⁰, donde se ha determinado que una estructura tautomérica predomina bajo ciertas condiciones.

Por otra parte, actualmente se han venido desarrollando métodos numéricos²⁴⁻²⁷ los cuales ofrecen mayor exactitud que los métodos gráficos comunes empleados en la determinación de estas constantes.

Es por eso, que para la correcta determinación de constantes de complejamiento ácido-base resulta indispensable conocer la constante de tautomerismo y el porcentaje de cada especie bajo el manejo de ciertos parámetros como la polaridad del disolvente, la temperatura, fuerza iónica, radiación UV etc. Dado lo anterior, se plantea un estudio espectrofotométrico donde se obtengan las incógnitas antes mencionadas, a través de la alimentación de datos a un programa computacional basado en un estudio teórico del sistema.

3. AZO COMPUESTOS:

3.1 GENERALIDADES

Un colorante³¹ es una estructura compuesta de uno o varios grupos no saturados llamados cromóforos¹²⁸ que son los causantes de la absorción UV y otros sustituyentes (generalmente saturados) que alteran la longitud de onda y el coeficiente de absorptividad molar del máximo de absorción llamados auxocromos. Los grupos cromóforos causan color al absorber la luz de la parte visible del espectro electromagnético, lo cual produce la transición de un electrón de un determinado nivel energético a otro superior. La absorción se da para un intervalo de longitudes de onda de luz visible, no siendo absorbida la radiación visible complementaria o restante, la cual, al ser detectada por la vista, produce en el cerebro el efecto de coloración de la sustancia; si suponemos que la luz visible está compuesta por los tres colores fundamentales: rojo, azul y amarillo, una sustancia se verá roja cuando absorba los otros dos colores (azul+amarillo=verde), se verá amarilla si absorbe el rojo y el azul (violeta), se verá naranja (rojo+amarillo) cuando absorba el azul etc¹²⁹.

Los cromóforos comunes son:

1. El grupo nitroso: $-\text{NO}$
2. El grupo nitro: $-\text{NO}_2$
3. El grupo azoico $-\text{N}=\text{N}-$
4. El grupo etilénico: $-\text{C}=\text{C}-$
5. El grupo carbonilo: $-\text{C}=\text{O}$
6. Los grupos carbono nitrógeno: $\text{C}=\text{NH}$
7. Los grupos carbono azufre: $\text{C}=\text{S}$.

Algunas moléculas pierden sus colores cuando se saturan los grupos cromóforos. Los auxocromos pueden aprovechar su adherencia al material que colorean como: $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{COOH}$ y SO_3H .

De acuerdo a las características de los colorantes, que sean ó no solubles en disolventes polares ó no polares, se usarán para teñir diversos materiales que van desde lana, seda, algodón, papel hasta aceites, plásticos etc. lo cual aumentará el precio de los mismos.

Algunos colorantes tienen usos especializados como detectores de radiación y fotosensitivos para papeles y carteles. También son usados en láseres, dispositivos de cristal-líquido, sistemas de conversión de energía solar y como aditivos de alimentos. Además, técnicas analíticas como la cromatografía de afinidad, espectrofotometría y teñidores histológicos dependen de estos³².

3.2 SÍNTESIS

Los azo compuestos es un grupo bien definido de compuestos característicos por la presencia de uno o varios grupos azo (-N=N-).

El primer colorante azoico fue sintetizado por Peter Griess poco después de descubrir los compuestos diazoicos en 1858³¹.

La química de colorantes azoicos envuelve dos reacciones fundamentales:

① la diazoación:



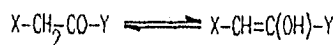
② la copulación:



donde *R* representa un sustituyente arilo y *R'* representa un sustituyente alquilo ó arilo que puede ser copulado.

Pueden emplearse como compuestos de copulación:

- compuestos que poseen hidroxilos, como los naftoles y fenoles.
- Aminas aromáticas
- compuestos que posean un grupo carbonilo enolizable de carácter alifático; esto es un grupo metileno activo:



donde X es un grupo negativo, -COR, -COOH, ó -NH₂ libre o sustituido.

- Compuestos heterocíclicos como los sistemas pirrol, indol y analogos.

3.3 PURIFICACIÓN

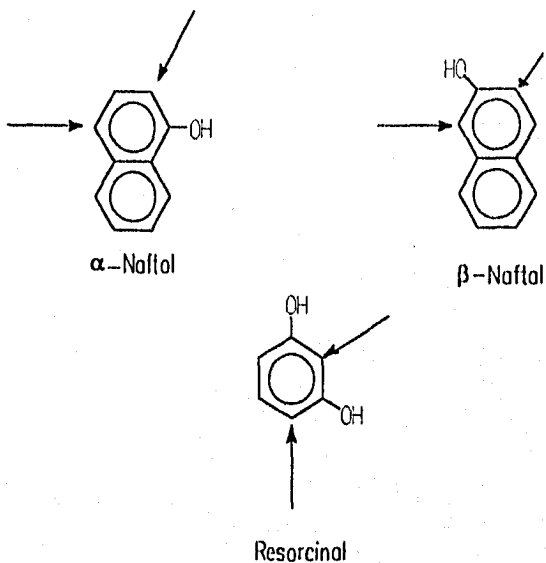
Cada vez que se realiza una reacción, es necesario purificar e identificar los productos. Aislar de cada uno de ellos (si se forma más de uno) y determinar su estructura. Los procedimientos de purificación más importantes son: la cromatografía, la destilación y la cristalización.

SÍNTESIS DE AZO COMPUESTOS:

Al sintetizar la sal de diazonio es posible que se den las siguientes reacciones laterales:

- una sustitución del grupo azo por el agua ó la base conjugada del ácido empleado, produciendo un alcohol ó un halogenuro de alquilo.
- una eliminación, liberando nitrógeno.
- Si no se agrega la cantidad adecuada de ácido nitroso y se tiene un sustituyente aromático como R en $R-NH_2$, es posible una sustitución electrofílica aromática.

Al realizarse el proceso de copulación, la sal de diazonio puede unirse en las siguientes posiciones de enlace:



Es por lo anterior, que al sintetizar un azo compuesto es necesario cuidar las condiciones de reacción (cantidades, temperatura, mezclado etc.) y la purificación del mismo que puede llevarse a cabo por cromatografía de capa fina, de columna, recristalización ó a través de un soxhlet por diferencia de solubilidad en varios disolventes.

3.4 APLICACIONES ANALÍTICAS⁹⁴

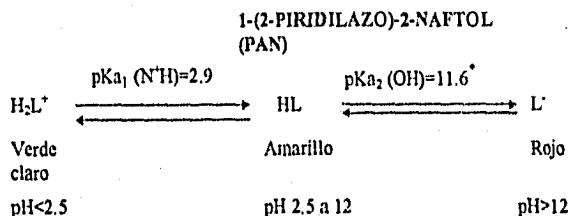
Algunos azo compuestos como los derivados piridilazo PAN y PAR son utilizados como agentes espectrofotométricos (con ó sin extracción) para una gran cantidad de metales y como indicadores en una titulación complejométrica.

Los quelatos insolubles del PAN pueden ser solubilizados si son agregados a una mezcla agua y un disolvente orgánico miscible en ella (etanol, N,N-dimetilformamida (DMF) ó dioxano) ó usando un agente surfactante no iónico (Tritón X-100), lo que permite determinaciones espectrofotométricas de trazas de elementos sin extracción. Adicionalmente, el PAN es usado como un agente de detección de metales en solución ó en resinas de intercambio iónico.

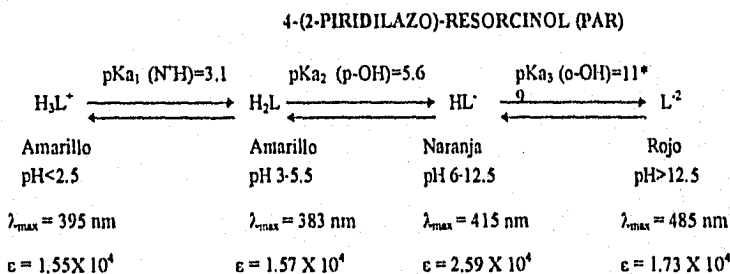
Los complejos del PAR son más solubles en agua que los complejos del PAN. Para realizar determinaciones de varios metales es necesario realizar extracciones selectivas variando el pH ó usando agentes enmascarantes.

Complementariamente, el azo compuesto, Magneson 1, es también usado en la determinación espectrofotométrica de magnesio y manganeso.

A continuación se darán algunas características analíticas de estos azo compuestos:



* $\mu=0.1$ NaClO₄, temperatura ambiente.



* $\mu=0.2$, agua.

Hnilickova y Sommer realizaron un estudio espectrofotométrico del PAR y establecieron que existen 6 formas cromogénicas de este azo compuesto. En adición a lo anterior, ellos encontraron las especies H_3L^{3+} ($\lambda_{max}=433$ nm) y H_4L^{2+} ($\lambda_{max}=390$ nm) en 90 y 50 % de ácido sulfúrico. Se piensa que los protones extra se unen al grupo hidroxilo y al grupo azo.

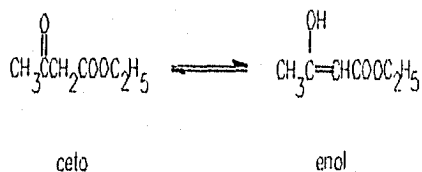
4. ASPECTOS ELECTRÓNICOS DE LOS AZO COMPUESTOS:

4.1 RESONANCIA Y TAUTOMERISMO (PROTOTROPÍA)⁸³

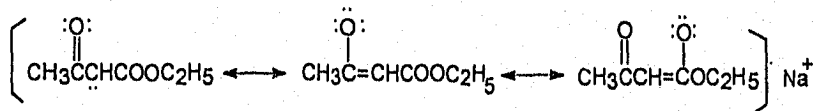
Cuando se pueden escribir para una molécula dos ó más formas que difieren únicamente en la posición de los electrones de no enlace ó π , la estructura verdadera de la molécula no estará representada correctamente si se usa una sola de estas fórmulas. La estructura verdadera es una hibridación de las estructuras de las formas contribuyentes. A este concepto se le llama resonancia.

El tautomerismo se presenta cuando dos ó más isómeros funcionales se encuentran en equilibrio.

Así, en el caso de la tautomería existen compuestos con diferente estructura que difieren, por lo menos, en la posición de uno de los átomos con respecto a los demás en la molécula. Por ejemplo, en el caso del acetoacetato de etilo en la forma enólica tiene un hidrógeno unido al oxígeno, en tanto que en la forma cetónica este hidrógeno se encuentra unido al átomo de carbono del metileno:



En la resonancia se pueden presentar dos ó más fórmulas en las que la posición de los átomos es la misma y lo único que varía es la distribución de los electrones. Así, el anión que se forma cuando se hace reaccionar una base con el acetoacetato de etilo, es un híbrido de resonancia para el cual pueden escribirse dos formas contribuyentes principales:



5. DISOLVENTES:

5.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DISOLVENTES:

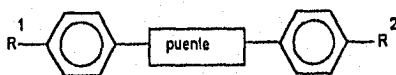
5.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DISOLVENTES DE ACUERDO A SU CONSTITUCIÓN QUÍMICA ⁸⁵:

Los disolventes pueden ser clasificados de acuerdo a sus ligaduras químicas:

- Líquidos moleculares (Enlaces covalentes: moléculas orgánicas)
- Líquidos iónicos (Enlaces iónicos: sales fundidas) ⁸⁶
- Líquidos atómicos (Enlaces metálicos como el líquido de mercurio).

Los compuestos orgánicos no acuosos se pueden clasificar de acuerdo a su constitución química en: hidrocarburos alifáticos y aromáticos con sus halógenos y nitro derivados, alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres carboxílicos, éteres, cetonas, aldehídos, aminas, nitrilos, amidas sustituidas y no sustituidas, sulfóxidos y sulfonas. La clasificación de los disolventes de acuerdo a su constitución química permite una cierta predicción cualitativa, considerando la vieja regla de "similar disuelve a similar", aunque en la práctica esto no sea del todo cierto, ya que un compuesto con sustituyentes no polares se puede disolver en un disolvente polar, en ciertos casos, mientras que un compuesto con sustituyentes polares no se puede disolver en un disolvente no polar. Una apropiada elección del disolvente, basada en su reactividad química, ayuda a evitar reacciones indeseadas entre el soluto y el disolvente. Por ejemplo, las condensaciones no deberán llevarse a cabo en disolventes que posean grupos carbonílicos ó la hidrólisis en ésteres carboxílicos, amidas ó nitrilos.

Los cristales líquidos ó compuestos mesomórficos ⁸⁷⁻⁸⁸ ocupan una especial posición. Los compuestos capaces de formar cristales líquidos son largos, lisos y bastante rígidos a lo largo del eje de la molécula. La mayoría de los compuestos mesomórficos tienen la siguiente estructura con un núcleo aromático polarizable en un esqueleto plano:



Puentes centrales comunes:

$\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\cdot$, $\cdot\text{CH=CH}\cdot$, $\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot$,

$\cdot\text{CH=N}\cdot$, $\cdot\text{CH=N(O)}\cdot$, $\cdot\text{CO-O}\cdot$,

$\cdot\text{N=N}\cdot$, $\cdot\text{N=N(O)}\cdot$,



Sustituyentes terminales comunes

$\text{R}\cdot$, $\text{RO}\cdot$, $\text{HO}\cdot$, $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot$,

$\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot$,

$\text{R}\cdot\text{O}\cdot(\text{CH}_2)_n\cdot\text{O}\cdot$, $\text{H}_2\text{N}\cdot$,

$\text{O}_2\text{N}\cdot$,

$\text{N}\equiv\text{C}\cdot$, $\cdot\text{Cl}\cdot$, $\cdot\text{Br}\cdot$, $\cdot\text{I}\cdot$

A diferencia de los líquidos isotrópicos, los cuales poseen un fortuito arreglo de las moléculas, los cristales líquidos son considerablemente ordenados. Los cristales líquidos son clasificados en liotrópicos y termotrópicos dependiendo del camino en el cual la fase mesomórfica es generada. Los líquidos cristalinos liotrópicos son formados por adición de cantidades controladas de disolventes polares a ciertos compuestos anfífilos. Disolventes cristalinos termotrópicos, son obtenidos simplemente con una variación en la temperatura.

Los cristales líquidos son excelentes disolventes para otro tipo de disolventes orgánicos. Moléculas de solutos no mesomórficos pueden ser incorporados en la estructura cristalina del líquido sin destrucción del orden prevaleciente dentro de la matriz del líquido. Las interacciones soluto-disolvente anisotrópicas llevan a una apreciable orientación de la molécula con respecto al eje de orientación del disolvente.

Por otro lado, en los líquidos iónicos^{89,90}; las sales fundidas han incrementado su función como disolventes de reacciones orgánicas e inorgánicas. Una alta estabilidad térmica, buena conductividad eléctrica, baja viscosidad, amplio rango líquido, baja presión de vapor y la posibilidad de trabajar a altas temperaturas, junto con su habilidad de disolver a sales y metales, hacen de ellas un útil medio de reacción. Además, estos sistemas son de importancia tecnológica creciente. Una adicional ventaja de las sales líquidas es su alto calor de conductividad lo cual permite una rápida dispersión del calor de reacción. Un ejemplo, de este tipo de reacciones puede ser cuando el 1,1-dicloroetano es pasado a través de $ZnCl_2 / KCl$ a 330 °C, el cloruro de vinilo es formado en 97 emol/mol por dehidrohalogenación.

5.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DISOLVENTES DE ACUERDO A SU CONSTITUCIÓN FÍSICA:

Las siguientes constantes físicas pueden ser usadas para caracterizar las propiedades de los disolventes:

puntos de fusión y de ebullición, presión de vapor, calor de vaporización, índice de refracción, densidad, viscosidad, tensión superficial, momento dipolo, constante dieléctrica, polarizabilidad, conductividad específica, etc.

Los disolventes pueden ser clasificados en general como de bajo, mediano y alto *punto de ebullición* ($t_{eb} < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t_{eb} > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Similarmente, los líquidos pueden ser clasificados de acuerdo a su *número de evaporación* usando dietil éter como referencia (número de evaporación = 1 a 20°C y 65 cl/l (centilitro/litro) relativo a humedad de aire). Así, baja volatilidad significa números de evaporación < 10 , mediana volatilidad significa de 10...35, y alta volatilidad > 35 . Usando *viscosidad* como criterio, disolventes con baja viscosidad cuando la viscosidad dinámica $< 2\text{ mPa s}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, mediana viscosidad ($2\text{...}10\text{ mPa s}$), y alta viscosidad ($> 10\text{ mPa s}$)⁹¹.

El grado de asociación de moléculas en un líquido puede ser estimado en términos de la constante de Trouton. A una temperatura normal de ebullición, T_{eb} , la vaporización procede con un cambio de entalpía molar estándar, ΔH_{eb}° , y la entropía, ΔS_{eb}° , de acuerdo con la regla de Trouton:

$$\Delta S_{eb}^{\circ} = \frac{\Delta H_{eb}^{\circ}}{T_{eb}} \approx 21\text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ ó } 88\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad 5-1$$

Esta regla trabaja mejor para moléculas apolares y cuasi-esféricas. Grandes desviaciones ocurren cuando:

- la asociación química está involucrada (por ejemplo, ácidos carboxílicos)
- es una molécula dipolar (por ejemplo: dimetil sulfoxido), ó
- es una molécula no esférica (ejemplo: neopentano / n-pentano).

Los disolventes de fuerte asociación (por ejemplo: HF, H₂O, NH₃, alcoholes, ácidos carboxílicos) tienen una constante de Trouton más grande que el valor evaluado de $88\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ encontrado para disolventes no asociados como el dietil éter y el benceno.

En esta conexión otras dos propiedades físicas son importantes: la *presión de cohesión* c (también llamada *densidad de energía de cohesión*) y la *presión interna* π de un disolvente.

La *presión de cohesión* c es una medida de la cohesión molecular total por unidad de volumen, está dada por:

$$c = \frac{\Delta U_v}{V_m} = \frac{\Delta H_v - RT}{V_m} \quad 5-2$$

donde ΔU_v y ΔH_v son respectivamente la energía y la entalpía de vaporización del disolvente a un gas a presión de cero, y V_m es el volumen molar del disolvente. Cuando se evapora un disolvente se rompen todas las interacciones disolvente-disolvente. Por lo tanto, c representa el total de fuerzas intermoleculares entre los disolventes. La presión de cohesión tiene un alto valor para disolventes de alta polaridad y bajos valores para disolventes no polares. Los puentes de hidrógeno intermoleculares entre disolventes incrementan la presión de cohesión. La presión de cohesión está relacionada con la energía requerida para crear cavidades en un líquido y acomodar las moléculas del soluto durante el proceso de dilución.

Por otro lado, la *presión interna* π^{92} está definida como el cambio en la energía interna de un disolvente, es decir, como si este sufriera una pequeña expansión isotérmica, lo cual se aprecia en la siguiente ecuación:

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V_m} \right) \quad 5-3$$

(U = energía molar interna, V_m = volumen molar; T = temperatura absoluta). Esta pequeña expansión no interrumpe necesariamente todas las interacciones disolvente-disolvente.

Aunque pareciera que existe una relación entre la presión de cohesión y la presión interna, no es así. Se ha asumido que π es principalmente una reflexión de la dispersión e interacciones dipolo-dipolo con el disolvente, mientras c adicionalmente incluye específicas interacciones disolvente-disolvente como puentes de hidrógeno. Los puentes de hidrógeno entre disolventes incrementan la presión de cohesión, mientras que la presión interna es comparable en disolventes sin puentes de hidrógeno. Así la presión originada por los puentes de hidrógeno pueden ser estimada por la diferencia entre c y π . Los valores de π solamente se acercan a c para disolventes de baja polaridad con una constante dieléctrica menor que 7×10^{-30} C m (coulombio-metro) y sin específicas interacciones disolvente-disolvente.

El parámetro c ha sido llamado *parámetro de solubilidad* δ por Hildebrand y Scott porque su valor está relacionado con la solvencia de disolventes para solutos no-electrolitos. La *solvencia* está definida como la habilidad del disolvente para disolver un compuesto. Godfrey ha establecido el número de miscibilidad como otro parámetro para definir la solubilidad y se ha encontrado que tiene relación con el *parámetro de solubilidad* δ .

El *momento dipolar*⁹³ permanente de una molécula aislada depende de la carga y de la distancia que separa las cargas positivas y negativas. Se define como:

$$\mu = \left(\sum_i q_i r_i \right) \quad 5-4$$

donde la sumatoria se extiende sobre todas las cargas (electrones y núcleo) de la molécula.

Los valores numéricos del momento dipolar, expresados en el sistema de unidades cgs, están en unidades de debye, D, en donde $1 D = 10^{-18}$ ues de carga por centímetro. El factor de conversión a unidades S.I es:

$$1 D = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C m (coulombio-metro)}$$

Los disolventes cuyas moléculas poseen un permanente momento dipolo son designadas como dipolares, como oposición a apolares ó no-polares, que les falta un momento dipolo. Desafortunadamente, en la literatura los términos "polar", y "apolar" ó "no polar", son usados indiscriminadamente para caracterizar a disolventes con su constante dieléctrica ó con su momento dipolo, aunque estos dos parámetros no están directamente relacionados. Las moléculas que poseen un centro de simetría en todas sus posibles conformaciones, no pueden tener un posible momento dipolo por razones de simetría. Solamente aquellas moléculas que poseen grupos C_1 , C_s , C_n ó C_{nv} pueden tener un permanente momento dipolo. El momento dipolo permanente de disolventes orgánicos varía desde 0 a 18.5×10^{-30} C m (0 a 5.5 D); los valores de momentos dipolos se incrementan constantemente desde disolventes hidrocarbonados a disolventes que contienen grupos dipolares como $C^{\delta+} - O^{\delta-}$, $C^{\delta+} - N^{\delta-}$, $N^{\delta+} - O^{\delta-}$, $S^{\delta+} - O^{\delta-}$ ó $P^{\delta+} - O^{\delta-}$. La orientación de moléculas de disolvente dipolares alrededor de moléculas de soluto en ausencia de específicas interacciones soluto/disolvente está grandemente determinada por el momento dipolar.

No se debe de olvidar que el valor del momento dipolo en solución (μ_s) difiere desde su valor en fase gaseosa (μ_g) y depende de la naturaleza del disolvente.

Dependiendo de la distribución de la carga, existen múltipolos (2^n -polos) como los monopolos ($n=0$, por ejemplo: Na^+ , Cl^-), dipolos ($n=1$; por ejemplo: HF, H_2O), cuadrupolos ($n=2$; por ejem., CO_2 , C_6H_6), octapolos ($n=3$; p. ejem. CH_4 , CCl_4), y hexadecapolos ($n=4$, por ejem, SF_6). De acuerdo con Reisse, solamente especies neutras con una distribución de carga esférica (por ejem. gases raros) pueden ser designados como apolares.

Las constantes dieléctricas⁹³ juegan un particular rol en la caracterización de los disolventes. Su importancia es debida a la simplicidad de los modelos electrostáticos de solvatación y estas han llegado a ser una útil medición de la polaridad del disolvente. Si dos cargas opuestas existen en el vacío, hay una cierta fuerza de atracción entre ellas, como establece la ley de coulomb:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2} \quad 5-5$$

en donde F es la fuerza en newtons, que actúa en cada una de las cargas q_1 y q_2 , r es la distancia entre las cargas, ϵ es la constante dieléctrica del medio entre las placas, ϵ_0 es la permitividad del espacio libre, q_1 y q_2 se expresan en coulombios y r en metros. Si otra sustancia, tal como un disolvente, está en el espacio que separa estas cargas (o iones en la solución), su atracción mutua es menor. La constante dieléctrica es UNA MEDIDA DEL

EFFECTO RELATIVO QUE TIENE UN DISOLVENTE SOBRE LA FUERZA CON LA CUAL DOS PLACAS CON CARGA OPUESTA SE ATRAEN ENTRE SÍ. La constante dieléctrica es un número sin unidades

Las moléculas con dipolos permanentes ó inducidos son forzadas a ordenarse de acuerdo a las cargas de los platos, causando lo que se conoce como polarización. Entre más grande es la polarización, más grande es la baja en la fuerza del campo eléctrico. Por lo tanto, la constante dieléctrica representa la habilidad del disolvente para separar la carga y orientar sus dipolos. La constante dieléctrica varía desde 2 (por ejem. hidrocarburos) hasta cerca de 180 (por ejem. amidas secundarias). Disolventes con una alta constante dieléctrica pueden actuar como disolventes disociantes y son llamados disolventes polares en contraste con los disolventes apolares ó no polares con baja constante dieléctrica.

Constantes dieléctricas a 20 °C de mezclas agua-etanol¹²⁷.

% en peso de agua	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Constantes dieléctricas	25.00	29.03	33.89	39.14	44.67	50.38	56.49	62.63	68.66	74.60	80.37

Se ha recomendado que los disolventes orgánicos pueden ser clasificados de acuerdo a el *factor electrostático EF* (definido como el producto de la constante dieléctrica ϵ_r y el momento dipolo μ). Considerando los valores de EF y la estructura de los disolventes una clasificación de los disolventes orgánicos ha sido establecida:

- a) Hidrocarburos (EF 0... 7×10^{-30})
- b) Electro-donadores (EF 7..... 70×10^{-30})
- c) Hidroxilicos (EF 50..... 170×10^{-30})
- d) Dipolar no-HBD (EF $\geq 170 \times 10^{-30}$).

La polaridad no se ha definido totalmente y algunas personas la pueden entender como:

- a) el momento dipolo
- b) la constante dieléctrica
- c) la suma de todas aquellas propiedades moleculares responsables de todas las fuerzas de interacción entre el soluto y el disolvente (Por ejemplo, Coulómbica, direccional, inductiva, dispersión, puentes de hidrógeno, interacciones de fuerzas EPD/EPA).

Se debe notar, que todas las interacciones que ocasionan un cambio químico del soluto son excluidas de esta definición (por ejem. protonación, oxidación, reducción y coordinación).

5.2 INTERACCIONES SOLUTO-DISOLVENTE

5.2.1 FUERZAS INTERMOLECULARES

Las fuerzas intermoleculares son las que pueden ocurrir entre moléculas entrelazadas. Las fuerzas intermoleculares son usualmente clasificadas en dos distintas categorías. La primera categoría comprende las llamadas direccionales; fuerzas de inducción y dispersión las cuales son no específicas. Al segundo grupo pertenecen las fuerzas ocasionadas por la formación de puentes de hidrógeno y las fuerzas de transferencia de carga ó fuerzas donadoras-receptoras de pares de electrones.

5.2.2 FUERZAS ION-DIPOLO^{94,95}

Las moléculas eléctricamente neutras con una distribución de carga asimétrica poseen un momento dipolo permanente μ . Si la magnitud de las dos cargas opuestas e iguales de la molécula dipolar es denotada por q , y la distancia de separación por l , el momento dipolo está dado por $\mu=ql$. Cuando nos colocamos en un campo eléctrico provocado por un ion, el dipolo se orientará de acuerdo a este. La energía potencial de las interacciones ion-dipolo está dada por:

$$U_{\text{ion-dipolo}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z e \mu \cos \theta}{r^2} \quad 5-6$$

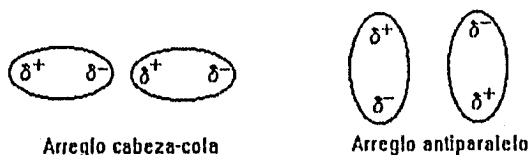
donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, $z e$ es la carga del ion, r es la distancia desde el ion al centro del dipolo, y θ es el ángulo del dipolo con respecto a la línea r que va del ion al centro del dipolo.

Solamente las moléculas que poseen un momento dipolo permanente pueden ser llamadas moléculas dipolares. A excepción de algunos hidrocarburos (*n*-hexano, ciclohexano y benceno) y algunos compuestos simétricos (dioxano, disulfuro de carbono, tetraclorometano, y tetracloroetano) casi todos los disolventes orgánicos poseen un momento dipolo permanente entre 0 y $18 \times 10^{-30}\text{Cm}$.

Las fuerzas ión-dipolo son importantes para soluciones de compuestos iónicos en disolventes dipolares los cuales solvatan a las especies disueltas como $\text{eNa}(\text{OH}_2)_m^+$ y $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_m^-$ para una solución de NaCl en agua. Para el caso de algunos iones metálicos estas especies solvatadas pueden ser suficientemente estables para ser consideradas como especies coordinadas. Por ejemplo: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ó $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_{2-4}$.

5.2.3 FUERZAS DIPOLO-DIPOLO⁹⁶:

Las fuerzas dipolo-dipolo dependen de la interacción electrostática entre moléculas que poseen un momento dipolo permanente μ debido a una distribución asimétrica de la carga. Cuando dos moléculas dipolares están óptimamente orientadas, como se muestra en la siguiente figura, a una distancia r , la fuerza de atracción es proporcional a $1/r^3$.



Cuando las moléculas son muy voluminosas el segundo arreglo es el más estable. La energía térmica normalmente impide la orientación óptima de los dipolos. La influencia de la temperatura sobre la energía potencial de las interacciones dipolo-dipolo es mostrada en la siguiente fórmula:

$$U_{\text{dipolo-dipolo}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3k_B T r^6} \quad 5.7$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Entre las fuerzas de interacción, las interacciones dipolo-dipolo son las principales responsables de la asociación de disolventes orgánicos dipolares como el dimetilsulfóxido ó la N,N-dimetilformamida.

5.2.4 FUERZAS DIPOLO-DIPOLO INDUCIDO⁹⁷:

El dipolo eléctrico de una molécula que posee un momento dipolo permanente μ puede inducir un momento dipolo en las moléculas vecinas. Este momento inducido se encuentra en la dirección del dipolo inducido. Así, la atracción siempre existe entre dos moléculas, la cual es independiente de la temperatura. El momento dipolo inducido puede ser más grande que la polarizabilidad α de una molécula apolar cuando experimenta la inducción de un dipolo permanente. La energía de interacción promedio está dada por la siguiente fórmula:

$$U_{\text{dipolo-dipolo inducido}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{r^6} \quad 5.8$$

De igual manera, un ion puede crear una distorsión en una molécula apolar induciendo un dipolo. La energía de cada interacción está dada por:

$$U_{\text{ion-dipolo inducido}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z^2 e^2 \alpha}{2r^4} \quad 5-9$$

La importancia de ambas interacciones está limitada a situaciones como soluciones de compuestos dipolares ó iónicos en disolventes no polares.

5.2.5 FUERZAS DIPOLO INSTANTÁNEO-DIPOLO INDUCIDO⁹⁸⁻¹⁰⁰

Cuando átomos y moléculas no poseen un momento dipolo permanente, los continuos momentos electrónicos resultantes en pequeños momentos μ que pueden fluctualmente polarizar el sistema electrónico de átomos ó moléculas. La energía llamada interacciones de dispersión puede ser expresada como:

$$U_{\text{dispersión}} = -\frac{3\alpha_1 \alpha_2}{2r^6} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad 5-10$$

donde α_1 y α_2 son las polarizabilidades y I_1 y I_2 los potenciales de ionización de las dos moléculas que están interaccionando. Cuando se aplica a dos moléculas de la misma sustancia:

$$U_{\text{dispersión}} = -\frac{3 \alpha^2 I}{4r^6} \quad 5-11$$

Como resultado del término α^2 las fuerzas de dispersión se incrementan rápidamente con el volumen molecular y el número de electrones polarizables. La polarizabilidad está conectada con la refracción molecular y el índice de refracción. Así, disolventes con alto índice de refracción y por lo tanto, alta polarizabilidad óptica, pueden ser capaces de tener altas fuerzas de dispersión. Los compuestos aromáticos poseen un alto índice de refracción debido a la polarizabilidad α de los electrones por ejemplo: quinolina ($n=1.6273$), anilina ($n=1.5863$).

Los disolventes con alta polarizabilidad son buenos solvadores de aniones los cuales también poseen alta polarizabilidad.

5.2.6 PUENTES DE HIDRÓGENO^{101,102}

Líquidos que poseen grupos hidroxilos u otros grupos con un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo X son fuertemente asociados y tienen altos puntos de ebullición. Una general definición de puentes de hidrógeno es: cuando un enlace covalente de un átomo de hidrógeno forma una segunda ligadura con otro átomo, la segunda ligadura es referida como puente de hidrógeno. Lo anterior se puede representar como:

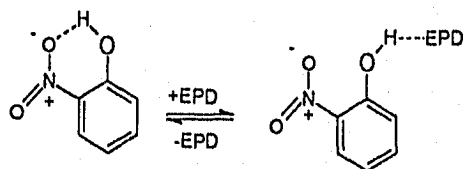


Donde R-X-H tiene un protón donador y :Y-R' puede aprovechar un par de electrones para formar un puente de hidrógeno. Así, el puente de hidrógeno puede ser considerado como una etapa preliminar en una reacción ácido-base que provoca un producto de reacción dipolar R-X⁺ · · · H-Y⁻ - R'. X y Y son átomos de más alta electronegatividad que el hidrógeno (por ejemplo: C,N,P,O,S,F,Cl,Br,I).

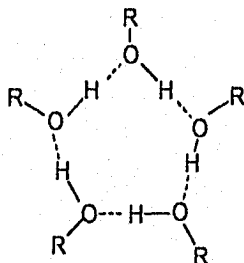
Los más importantes donadores de pares de electrones (aceptores de hidrógeno) son los átomos de oxígeno en alcoholes, compuestos carbonílicos, así también los átomos de nitrógeno en aminas y N-heterociclos. Los más importantes grupos donadores de protones son los grupos hidroxil-, amino-, carboxil- y amida. Los puentes de hidrógeno fuertes son formados por pares de O-H⁺···O, O-H⁺···N, y N-H⁺···O, débiles por N-H⁺···N, y los más débiles por Cl₂C-H⁺···O y Cl₂C-H⁺···N. Los sistemas de electrones -π de compuestos aromáticos, alquenos y alquinos también pueden ser débiles aceptores de hidrógeno.

Cuando dos ó más moléculas del mismo tipo se asocian, es formado el llamado puente de hidrógeno homo-intermolecular. La asociación de moléculas diferentes da como resultado puentes de hidrógeno hetero-intermolecular. Los puentes de hidrógeno homo- y heteromoleculares son llamados también homo- y heteroconjugados.

Los puentes de hidrógeno pueden ser inter e intramoleculares cuando X y Y pertenecen a la misma molécula. Este puente se puede ver afectado por la presencia de disolventes donadores de electrones (EPD) como se observa en la siguiente figura:



También es posible la formación de puentes de hidrógeno circulares como se observa en la siguiente figura:



La entalpia de disociación de enlace para puentes de hidrógeno normales 13...42 kJ/mol (3...10 kcal/mol). Por comparación, un enlace covalente simple tiene una entalpia de

disociación de 210...420 kJ/mol (50...100 kcal/mol). Así, un puente de hidrógeno es aproximadamente diez veces más débil que un enlace covalente simple, pero también es 10 veces más fuerte que una fuerza de interacción intermolecular no específica. El puente de hidrógeno puede ser descrito en términos de una interacción dipolo-dipolo o de resonancia.

Los disolventes que contienen grupos donadores de protones son llamados disolventes *próticos*¹⁰³ o disolventes HBD¹⁰⁴. Los disolventes que contienen grupos aceptores de protones son llamados disolventes HBA¹⁰⁴. Las abreviaturas HBD (hydrogen-bond donador) y HBA (hydrogen-bond acceptor) se refiere a la donación y aceptación de protones.

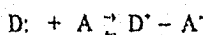
Los disolventes sin grupos donadores de protones son designados como disolventes *apróticos* (por ejem. CH₃SOCH₃, CH₃NO₂ etc.).

Ejemplos típicos de disolventes HBD son el agua, amonio, alcoholes, ácidos carboxílicos y aminas primarias. Disolventes HBA son las aminas, éteres, cetonas y sulfónicos. Los disolventes *anfipróticos* son los que tienen las propiedades de los disolventes HBD y HBA, como por ejemplo: el agua, alcoholes y amidas.

5.2.7 INTERACCIONES DONADOR-ACEPTOR DE PARES DE ELECTRONES^{105,106}

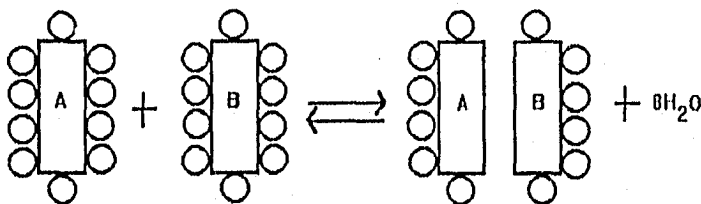
Cuando soluciones en CCl₄ de cloranil de color amarillo y soluciones menos coloridas de hexametilbenzoceno son mezcladas, es formada una intensa solución roja⁵⁰ ($\lambda_{\text{max}}=517$ nm). Esto es debido a la formación de complejos entre los dos componentes, y son un ejemplo de un gran número de complejos llamados donadores-aceptores de pares de electrones (complejos EPD/EPA). Es generalmente aceptado que la amplia gama de absorción de estos complejos está asociada con la transferencia de electrones de una molécula donadora a una molécula aceptora. Millikan llamó a estas absorciones "absorciones de transferencia de carga".

Una condición necesaria para la formación de una ligadura adicional entre dos moléculas de valencia saturada es la presencia de un orbital molecular ocupado de alta energía en las moléculas EPD, y la presencia de un orbital suficientemente bajo no ocupado en la molécula EPA. La diferencia principal entre un enlace químico ordinario y el formado por la interacción EPD/EPA es que en el primero cada molécula contribuye con un electrón, mientras que en el segundo caso una sola molécula contribuye con un par de electrones. Todas las moléculas EPD pueden dividirse en tres grupos, de acuerdo al tipo de orbital involucrado en las interacciones de enlace: n - σ - y π -EPD. Similarmente las moléculas EPA pueden dividirse en tres grupos v - σ - y π -EPA. Así, las interacciones EPD/EPA pueden ser descritas como interacción ácido/base de Lewis como lo muestra la siguiente figura:



5.2.8 INTERACCIONES SOLVOFÓBICAS^{107,108}:

Los hidrocarburos se disuelven muy poco en agua. Esto se explica dado que la energía de Gibbs aumenta en el sistema $\Delta G > 0$. Sin embargo ΔH puede ser menor que cero; entonces de acuerdo a la siguiente ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, la razón de que ΔG aumente se debe a la disminución de ΔS . Lo anterior es consecuencia del alto orden de las moléculas de agua alrededor de las moléculas del hidrocarburo. Si en la solución acuosa dos moléculas de hidrocarburo son mezcladas, los dos hidrocarburos pueden formar un agregado con una simultánea reconstrucción parcial de la original estructura de agua. Esto es mostrado en la siguiente figura:



Debido a el contacto entre A y B, pocas moléculas de agua están en contacto directo con las moléculas de hidrocarburo. Así, la influencia de las moléculas hidrofóbicas puede ser disminuida e incrementar la entropía ($\Delta S > 0$). Aunque la energía térmica requerida para destruir la hidratación alrededor de A y B es mayor que cero, la energía libre disminuye y el $\Delta G < 0$. Este fenómeno es conocido como interacción hidrofóbica. Así algunas moléculas como polipéptidos pueden ser estabilizados en agua por este tipo de interacción.

5.3 SOLVATACIÓN^{109,110}

El término solvatación se refiere al rodeo de cada molécula ó ion disuelto por una molécula de disolvente como resultado de las fuerzas intermoleculares soluto-disolvente. Para soluciones acuosas el término usado es hidratación. Las interacciones intermoleculares entre iones y moléculas del disolvente son particularmente importantes en soluciones de electrolitos.

La energía de solvatación es considerada como el cambio en la energía de Gibbs cuando un ion o molécula es transferida desde el vacío (o fase gaseosa) al interior del disolvente. La energía de Gibbs de solvatación, $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}$, es una medida de la habilidad del solvatación para un disolvente en particular, y es el resultado de 4 factores de diferente naturaleza:

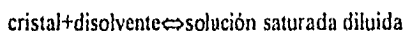
- Energía de cavitación, la cual está vinculada con el "hoyo" que la molécula disuelta o ion produce en el disolvente.
- Energía de orientación, que corresponde al fenómeno de particular orientación de las moléculas del disolvente dipolar debido a la solvatación.

- c) Energía de interacción isotrópica, correspondiente a fuerzas intermoleculares no específicas a lo largo del radio de actividad de las moléculas del disolvente (energía electrostática, polarización y dispersión);
- d) Energía de interacción anisotrópica, resultante de formaciones específicas de puentes de hidrógeno ó ligaduras del tipo EPD/EPA.

La descripción de la solvatación de mezclas de disolventes resulta complicada. Se ha encontrado que en algunos casos se forma una solvatación selectiva entre las moléculas de soluto y las de los disolventes ocasionada por la constante dieléctrica y la formación de puentes de hidrógeno e interacciones del tipo EPD/EPD.

6. EFECTOS DE LOS DISOLVENTES SOBRE EL EQUILIBRIO TAUTOMÉRICO¹¹¹⁻¹¹⁶:

La influencias de disolventes sobre el equilibrio tautomérico se ha tratado de relacionar con la solubilidad de ambos tautómeros. Formalmente, la disolución de un soluto se puede expresar de la siguiente forma:



La energía de la fase sólida es independiente del disolvente, y así la diferencia de solubilidad de un disolvente a otro puede ser medida por el efecto del disolvente sobre la energía de Gibbs del compuesto disuelto.

La ecuación de van't-Hoff-Dimroth relaciona la K_t con las distintas solubilidades S en un disolvente.

$$K_t = \frac{[\text{enol}]}{[\text{diceto}]} = G \frac{S_{\text{enol}}}{S_{\text{diceto}}} \quad 6-2$$

donde G es una constante de proporcionalidad independiente del disolvente. Esta ecuación es válida para soluciones diluidas ya que en soluciones concentradas son dadas interacciones de las moléculas entre sí.

Desde el punto de vista termodinámico, el equilibrio ceto/enol está determinado por un cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG° , el cual comprende de la entalpía ΔH° y la ΔS° de enolización; por lo tanto, la posición del equilibrio en solución está determinado por las diferencias del $\Delta H_{\text{solv}}^\circ$ y $\Delta G_{\text{solv}}^\circ$ entre las formas ceto y enol, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{\text{ceto-enol}}^\circ = \Delta H_{\text{ceto-enol}}^\circ + \Delta H_{\text{solv}}^\circ - T\Delta S_{\text{ceto-enol}}^\circ - T\Delta S_{\text{solv}}^\circ \quad 6.3$$

Los valores del $\Delta H_{\text{ceto-enol}}$ y del $T\Delta S_{\text{ceto-enol}}$ puede ser determinado considerando la dependencia del equilibrio con respecto a la temperatura en fase gaseosa. Sin embargo, la magnitud y signos de los términos de solvatación no son bien conocidos. El $\Delta H_{\text{solv}}^\circ$ puede ser positivo ó negativo dependiendo de la polaridad del disolvente. El cambio resultante de un equilibrio puede ser compensado por el correspondiente cambio en entropía. En un disolvente no polar, una fuerte solvatación lleva a un alto grado de orden para las moléculas del disolvente, y por lo tanto decrece la entropía. En contraste, las moléculas de disolventes polares muestran un alto grado de orden en ausencia de un soluto dipolar.

Puesto que existen complicaciones que han impedido una estimación cuantitativa de las entalpías y entropías de las formas ceto y enol en diferentes disolventes, no ha sido posible obtener una relación cuantitativa del ΔG ó la K_T con la habilidad de solvatación ó

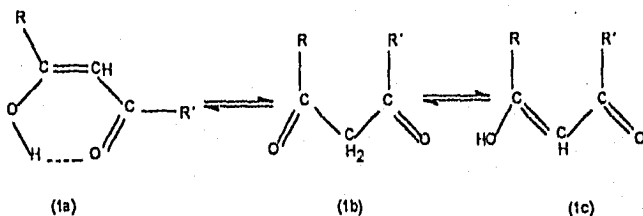
polaridad del disolvente (expresado en características físicas como la constante dieléctrica ϵ_r , el momento dipolo μ , el índice de refracción n , etc.).

La ecuación de Kirkwood es aplicable para solamente interacciones electrostáticas entre moléculas del disolvente y el soluto, (donde ϵ_r es la constante dieléctrica, r y μ , son los radios y el momento dipolo de las moléculas del soluto, respectivamente)

$$\Delta G^\circ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu^2}{r^3} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \quad 6-4$$

Ejemplos específicos sobre la influencia de los disolventes sobre algunos equilibrios tautoméricos:

En general, los compuestos 1,3-dicarbonílicos, los cuales incluyen β -dialdehídos, β -cetoaldehídos, β -dicetonas, y β -cetoésteres, pueden existir en disolución como compuestos puros en tres formas tautoméricas: la forma dicarbonílica (1b), la forma cis-enólica (1a), y la forma trans-enólica (1c):



La forma trans-enólica (1c) solamente es vista en raros casos, cuando esta forma ha sido excluida el equilibrio tautomérico está dado por:

$$K_t = \frac{[\text{enol}]}{[\text{diceto}]} \quad 6-1$$

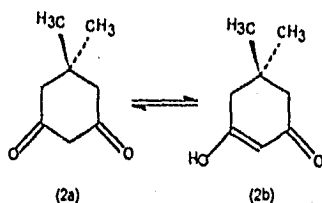
En disolución los compuestos, 1,3-dicarbonílicos se encuentran prácticamente como la forma cis-enólica (1a), ya que es estabilizada por la formación del puente intramolecular. En contraste, compuestos cíclicos 1,3-dicarbonílicos, pueden dar la forma trans-enólica (para anillos pequeños) o cis-enólica (para anillos grandes). Como la forma diceto usualmente es más dipolar que la forma cis-enólica, la relación ceto/enol depende de la polaridad del disolvente.

Determinación de constantes por H^1 -RMN, indica que la forma (1a) se encuentra en mayor cantidad en disolventes apolares apróticos que en dipolar prótico ó aprótico. Así en disolventes de baja polaridad predomina la forma (1a) y en disolventes de alta polaridad la forma (1b).

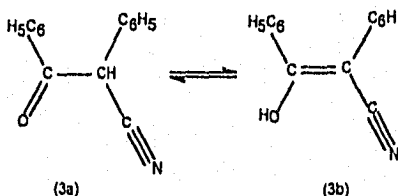
Aunque sorprenda que el aumento de polaridad disminuya el contenido enólico, esta forma es la menos polar de las dos porque, el puente de hidrógeno intramolecular ayuda a reducir las repulsiones dipolo-dipolo de los grupos carbonílicos, lo cual no ocurre en la forma diceto (1b). Adicionalmente, la estabilización de la forma enólica es debida a que el puente de hidrógeno intramolecular de la molécula no compite con la formación de ningún puente intermolecular con el disolvente.

De acuerdo con lo anterior, el contenido enólico depende fuertemente de la concentración inicial de los compuestos 1,3-dicarbonílicos:

- La forma (1a) aumenta si es diluida en disolventes apolares y la forma (1b) en diluciones de disolventes dipolares apróticos.
- Compuestos cíclicos donde el impedimento estérico evite la formación de un puente de hidrógeno la dependencia de la polaridad se invierte. Así, la 5,5-dimetil-1,3-ciclohexadiona (2a,b) está 95 % enolizada en disoluciones acuosas y solamente 7% en una solución de tolueno que es un disolvente apolar:



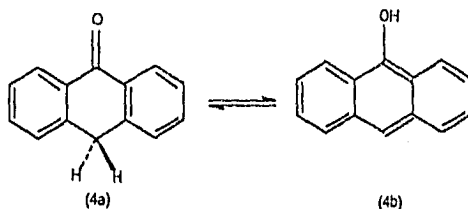
Otro ejemplo, es el β -cetonitrilo (3a, 3b), en el cual debido a la geometría del grupo ciano no es posible formar puente de hidrógeno, por lo que se ha encontrado mayor contenido de la forma enólica (3b) en disolventes polares que en disolventes apolares.



En general, para los pares protómeros donde no es posible formar puentes de hidrógeno intramoleculares, como en (1b) \rightleftharpoons (1c), el equilibrio tautomérico se ve controlado casi exclusivamente por la capacidad del disolvente (base de Lewis) de aceptar un hidrógeno.

En pares protoméricos como (1a) \rightleftharpoons (1b), en el cual el puente de hidrógeno intramolecular es posible, el efecto soluto / disolvente es debido a interacciones dipolo dominan, aunque se produce una estabilización diferencial por la formación de puentes de hidrógeno con el disolvente. Si existen una sustancial diferencia en el momento dipolo de ambos tautómeros, y ambos tautómeros pueden donar un hidrógeno al medio, las interacciones dipolo-dipolo dominan para establecer el equilibrio.

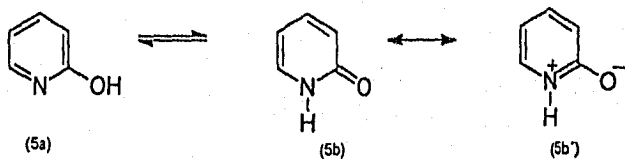
En el caso de la tautomerización entre la 9-antrona (4a) y el 9-antranol (4b), el equilibrio se desplaza casi completamente del lado de la forma ceto (4a) en fase gaseosa y en disolventes inertes como el octano y benceno; por ejemplo: en benceno el contenido enol es 0.25 cmol/mol.



Incrementos en las cantidades de trietilamina para una solución de benceno de (4a), realiza un cambio en el equilibrio hacia la forma enol (4b). Esto puede ser interpretado en términos de la formación de un puente de hidrógeno entre el 9-antranol y la trietilamina. Efectos semejantes suceden con la piridina, N,N-dimetilformamida entre otros.

Otros efectos de disolventes similares pueden ser descritos para otros equilibrios tautoméricos, por ejemplo: lactama/lactima, azo/hidrazona; algunas peculiaridades se pueden presentar con algunos ejemplos:

Un clásico ejemplo del tautomerismo lactama/lactima, es el determinado por el equilibrio de la 2-hidroxipiridina (5a) \rightleftharpoons 2-piridona (5b):

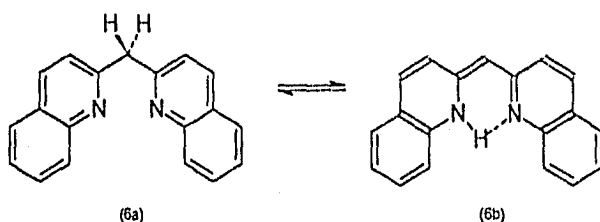


Mediciones en IR, UV/Vis, espectrometría de masas revelan que la 2- y 4-hidroxipiridina existe en fase gaseosa en la forma (5a)¹³⁰. Esto es contrario a la situación en solución, en donde en la mayoría de los disolventes predomina la forma (5b), la constante tautomérica depende de la polaridad del disolvente; esta diferencia se debe a la influencia de la solvatación sobre la estabilidad relativa de la molécula.

Considerando el equilibrio (5a) \rightleftharpoons (5b) en disolventes, variando la polaridad, se ha encontrado que un incremento en la polaridad del disolvente desplaza el equilibrio hacia la forma piridona (5b). Esto es debido, a la contribución de la forma de carga mesomérica (5b'). Adicionalmente, la habilidad del disolvente para formar enlaces con el hidrógeno juega un papel importante; aquellos que son donadores de hidrógeno estabilizan la forma (11a), mientras que los disolventes aceptores de hidrógeno estabilizan la forma (5b).

La determinación precisa del equilibrio tautomérico (5a) \leftrightarrow (5b), es más difícil de explicar en disolventes no polares como el ciclohexano debido a que el compuesto se asocia entre sí mismo.

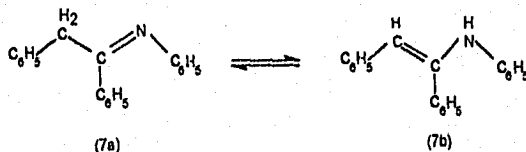
Las formas Di-(2-quinolil)metano muestran una dependencia entre el disolvente y el equilibrio tautomérico entre la forma menos colorida (6a) y la más colorida, que tiene un puente de hidrógeno intramolecular (6b):



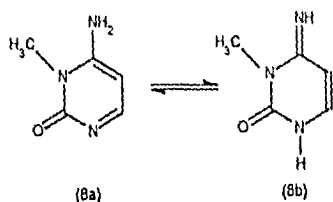
Un disolvente donador de hidrógenos (prótico) como el etanol y el cloroformo desplazan el equilibrio tautomérico hacia la forma menos colorida (6a), esto es obvio dada la formación de un puente de hidrógeno intermolecular entre esta forma y el disolvente. En disolventes apróticos, el ΔH° es negativo y la reacción es exotérmica; sin embargo el valor de ΔG° es positivo, ya que el valor negativo de la entalpía puede ser compensado por el valor positivo de la entropía, ΔS° .

Un decremento en la entropía puede ser dado por la fijación de la molécula (6b) al planarizarse por formar un puente de hidrógeno intramolecular, mientras que la forma (6a) tiene libre rotación de la ligadura central C-C. En disolventes próticos la forma estabilizada es la (6a) por la formación de un puente de hidrógeno intermolecular. Por lo tanto, el valor del ΔG° es más grande en estos disolventes y el ΔH° es más positivo.

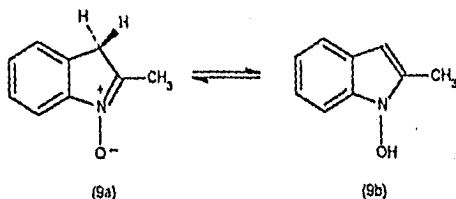
La cetimina (7a), también lleva a cabo la formación de un equilibrio tautomérico imina-enamina afectado por el tipo de disolvente a donde se encuentra disuelta. Disolventes aceptores de hidrógeno favorecen la forma enamina (7b), debido a la formación de un puente de hidrógeno con el disolvente, mientras que los disolventes menos polares o apolares desplazan el equilibrio hacia la forma imina (7a):



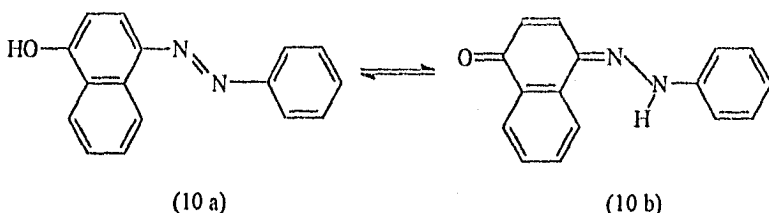
Otros compuestos capaces de tener este tipo de equilibrios son la 3-metilcitosina (8a,b) y las 1-alkiladeninas. La forma imino (8b) predomina en disolventes no polares. La forma amino (8a) se incrementa con la polaridad del disolvente:



Un caso extremo, para observar la influencia del disolvente lo representa, el 2-metilindolenina-N-óxido (9a) y el 2-metil-N-hidroxiindolina (9b). La posición del equilibrio depende fuertemente de la capacidad aceptora ó donadora de hidrógenos del disolvente, en piridina y acetonitrilo existe 0 cmol/mol de la forma (9a), 33 cmol/mol en CCl_4 , y 100 cmol/mol en fenol.

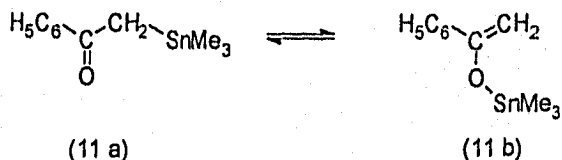


Debido a que los azo compuestos tienen importancia comercial como materiales de coloración, el tautomerismo azo-hidrazona de compuestos azo hidroxil-sustituídos han sido intensamente estudiados. En el caso del 1-fenilazo-4-naftol (10a) un incremento en la polaridad del disolvente desplaza al equilibrio hacia la forma tautomérica más dipolar, es decir la forma quinonahidrazona (10b). Los grupos NH y OH de ambos tautómeros son capaces de formar puentes de hidrógeno, sin embargo estos serán de distinta fuerza debido a la capacidad donadora del grupo OH. Así, la formación de puentes de hidrógeno con disolventes HBA como la piridina pueden estabilizar principalmente la forma Azo, mientras que el grupo imino de la forma hidrazona puede ser estabilizado en disolventes HBD como cloroformo ó ácido acético. De acuerdo a mediciones de UV-Vis se han encontrado las siguientes fracciones mol en cmol/mol: piridina (15)<acetona (30)<etanol (31)<metanol (40) <benceno (56)<cloroformo(79)<ácido acético (89). Esto es, la forma Azo (10a) es estabilizada en piridina, acetona, etanol y metanol, mientras que la forma H domina en cloroformo y ácido acético. En soluciones de N,N-dimetilformamida y dimetil sulfoxido, el azo compuesto es convertido a su anión mesomérico, debido a la alta basicidad y la alta constante dieléctrica de estos disolventes. Similares resultados han sido obtenidos con 1-arilazo-4-naftol. Calculos cuánticos muestran que la forma azo (10a) puede ser el isómero más estable en fase gaseosa.



La posición del equilibrio tautomérico metalotrópico puede tener una fuerte influencia de la polaridad del disolvente. Transformaciones metalotrópicas del tipo- σ,σ están relacionadas con un equilibrio tautomérico mediante el cual un átomo de hidrógeno es reemplazado por un grupo organometálico. Las reacciones metalotrópicas también incluyen transiciones π,π y π,σ dependiendo de la naturaleza de la ligadura formada por el metal.

Un ejemplo lo constituye la metalotrópica transición $C \rightarrow O$ del grupo trimetilestanil del líquido trimetilsfenaciltin (11 a) a su isómero (11 b) que tiene relación con la polaridad del disolvente.



Finalmente cabe aclarar que no solamente los equilibrios tautoméricos con materia de considerables efectos ocasionados por los disolventes. Otros equilibrios como son los rotacionales y conformacionales, de isomerización (E/Z), ionización, disociación y asociación, de coordinación, ácido-base etc. están altamente influenciados por el medio.

7. RELACIÓN DE LOS EQUILIBRIOS TAUTOMÉRICOS CON LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO BASE:

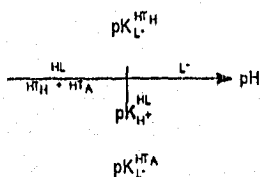
En trabajos anteriores⁸³, fué puesta en evidencia la presencia de más equilibrios ácido-base, que los que tradicionalmente están reportados en la literatura.

La naturaleza de dichos equilibrios está relacionada con la existencia de especies tautoméricas, las cuales permiten establecer nuevos equilibrios de acidez, que a su vez implican la definición de constantes de acidez microscópicas que pueden ser calculadas a partir de los valores de las constantes tautoméricas (K_T).

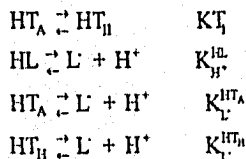
A continuación son deducidas las constantes microscópicas a partir de los equilibrios tautoméricos y para un sistema ácido-base monodonador, bidonador y tridonador.

7.1 EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS DEL SISTEMA HL/L⁻/H⁺ CONSIDERANDO DOS TAUTÓMEROS HT_H Y HT_A:

En el siguiente esquema se muestra una escala de pH para un ácido monoprotico, en donde para valores de pH menores que la constante de acidez $pK_{H^+}^{HL}$, predomina la especie ácido-base HL, y para valores de pH mayores predomina la especie ácido-base L⁻. La especie HL presenta dos formas tautoméricas HT_H y HT_A.



De lo anterior, es posible definir nuevos equilibrios microscópicos ácido-base que involucren las especies tautoméricas:



donde:

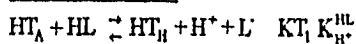
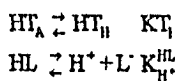
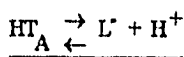
HL y L⁻, son las especies ácido-base de un sistema monodonador, que definen los equilibrios de acidez macroscópicos.

HT_A y HT_H, son las formas tautoméricas azo y quinonahidrazona de la especie HL, de las cuales se deducen nuevos equilibrios de acidez microscópicos.

$K_L^{HT_A}$ y $K_L^{HT_H}$, son las constantes de acidez microscópicas.

CONSTANTES MICROSCÓPICAS:

Los valores de las constantes microscópicas pueden ser calculados a partir de los equilibrios que involucran la constante tautomérica y la constante de acidez macroscópica como se muestra a continuación:



$$KT_1 K_{H^+}^{HL} = \frac{[HT_H][L^-][H^+]}{[HL][HT_A]}$$

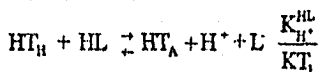
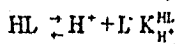
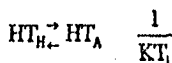
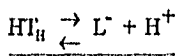
$$KT_1 K_{H^+}^{HL} = \frac{[HT_H]K_{L^-}^{HT_A}}{[HL]}$$

$$KT_1 K_{H^+}^{HL} = \frac{[HT_H]K_{L^-}^{HT_A}}{[HT_A + HT_H]}$$

Multiplicando entre HT_A/HT_A :

$$KT_1 K_{H^+}^{HL} = \frac{[KT_1]K_{L^-}^{HT_A}}{[1 + KT_1]}$$

$$K_{L^-}^{HT_A} = K_{H^+}^{HL} [1 + KT_1]$$



$$\frac{K_{H^+}^{HL}}{KT_1} = \frac{[HT_A][L^-][H^+]}{[HL][HT_H]}$$

$$\frac{K_{H^+}^{HL}}{KT_1} = \frac{[HT_A]K_{L^-}^{HT_H}}{[HL]}$$

$$\frac{K_{H^+}^{HL}}{KT_1} = \frac{[HT_A]K_{L^-}^{HT_H}}{[HT_A + HT_H]}$$

Multiplicando por HT_A/HT_A :

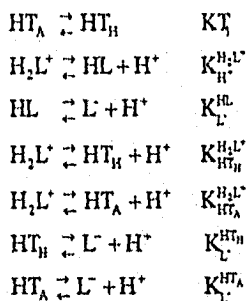
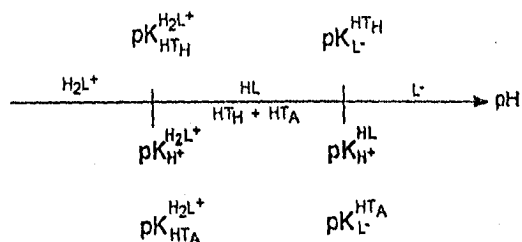
$$\frac{K_{H^+}^{HL}}{KT_1} = \frac{K_{L^-}^{HT_H}}{[1 + KT_1]}$$

$$K_{L^-}^{HT_H} = \frac{[1 + KT_1]K_{H^+}^{HL}}{KT_1}$$

$$K_{L^-}^{HT_H} = \left[\frac{1}{KT_1} + 1 \right] K_{H^+}^{HL}$$

De igual forma se pueden definir constantes de acidez microscópicas para sistemas dipróticos y tripróticos.

7.2 EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS DEL SISTEMA $H_2L^+/HL/L^-$ CONSIDERANDO DOS TAUTÓMEROS HT_H Y HT_A :

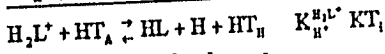
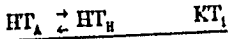
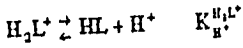
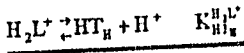


donde:

H_2L , HL y L^- , son las especies ácido-base de un sistema bidonador, que definen los equilibrios de acidez macroscópicos.

HT_A y HT_H , son las formas tautoméricas azo y quinonahidrazona de la especie HL , de las cuales se deducen nuevos equilibrios de acidez microscópicos.

CONSTANTES MICROSCÓPICAS:



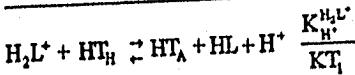
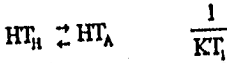
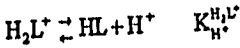
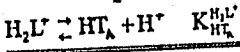
$$K_{H_2L^+}^{HL} \cdot KT_1 = \frac{[HL][H^+][HT_H]}{[HT_A][H_2L^+]}$$

$$K_{H_2L^+}^{HL} \cdot KT_1 = \frac{[HT_A + HT_H] K_{H_2L^+}^{HL}}{[HT_A]}$$

Multiplicando por HT_A/HT_A :

$$K_{H_2L^+}^{HL} \cdot KT_1 = [1 + KT_1] K_{H_2L^+}^{HL}$$

$$K_{H_2L^+}^{HL} = K_{H_2L^+}^{HL} \left[\frac{KT_1}{1 + KT_1} \right]$$



$$\frac{K_{H_2L^+}^{HL}}{KT_1} = \frac{[HT_A][HL][H^+]}{[H_2L^+][HT_H]}$$

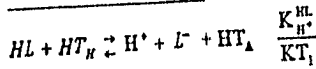
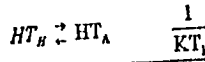
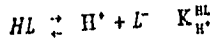
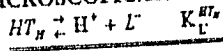
$$\frac{K_{H_2L^+}^{HL}}{KT_1} = \frac{[HL] K_{H_2L^+}^{HL}}{[HT_H]}$$

$$\frac{K_{H_2L^+}^{HL}}{KT_1} = \frac{[HT_A + HT_H] K_{H_2L^+}^{HL}}{[HT_H]}$$

Multiplicando por HT_A/HT_A :

$$\frac{K_{H_2L^+}^{HL}}{KT_1} = \frac{[1 + KT_1] K_{H_2L^+}^{HL}}{[KT_1]}$$

$$K_{H_2L^+}^{HL} = \frac{K_{H_2L^+}^{HL}}{[1 + KT_1]}$$



$$\frac{K_{HL}^{HL}}{KT_1} = \frac{[HT_A][L^-][H^+]}{[HL][HT_H]}$$

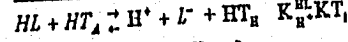
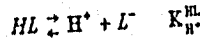
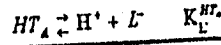
$$\frac{K_{HL}^{HL}}{KT_1} = \frac{[HT_A] K_L^{HT_H}}{[HL]}$$

$$\frac{K_{HL}^{HL}}{KT_1} = \frac{[HT_A] K_L^{HT_H}}{[HT_A + HT_H]}$$

Multiplicando por HT_A/HT_A :

$$\frac{K_{HL}^{HL}}{KT_1} = \frac{K_L^{HT_H}}{[1 + KT_1]}$$

$$K_L^{HT_H} = \frac{[1 + KT_1] K_{HL}^{HL}}{KT_1}$$



$$K_{HL}^{HL} \cdot KT_1 = \frac{[HT_H][L^-][H^+]}{[HL][HT_A]}$$

$$K_{HL}^{HL} \cdot KT_1 = \frac{[HT_H] K_L^{HT_A}}{[HL]}$$

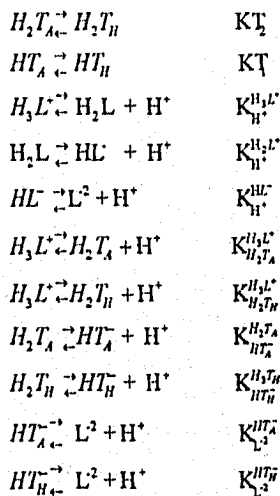
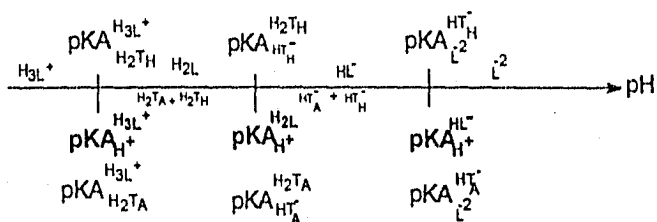
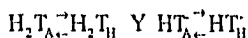
$$K_{HL}^{HL} \cdot KT_1 = \frac{[HT_H] K_L^{HT_A}}{[HT_H + HT_A]}$$

Multiplicando por HT_A/HT_A :

$$K_{HL}^{HL} \cdot KT_1 = \frac{[KT_1] K_L^{HT_A}}{[1 + KT_1]}$$

$$K_L^{HT_A} = [1 + KT_1] K_{HL}^{HL}$$

**7.3 EQUILIBRIOS REPRESENTATIVOS DEL SISTEMA
H₃L⁺/H₂L/HL⁻/L²⁻ CONSIDERANDO LOS TAUTÓMEROS**

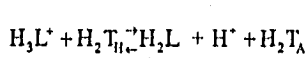
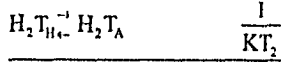
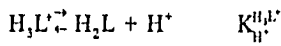
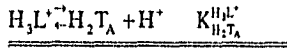


donde:

H₃L⁺, H₂L, HL⁻ y L²⁻, son las especies ácido-base de un sistema tridonador, que definen los equilibrios de acidez macroscópicos.

H₂T_A y H₂T_H, HT_A⁻ y HT_H⁻, son las formas tautoméricas azo y quinonahidrazona de las especie H₂L y HL⁻, de las cuales se deducen nuevos equilibrios de acidez microscópicos.

CONSTANTES MICROSCÓPICAS:



$$\frac{K_{H_2L}^{H_3L^+}}{KT_2} = \frac{[H_2L][H^+][H_2T_A]}{[H_3L^+][H_2T_{II}]}$$

$$\frac{K_{H_2L}^{H_3L^+}}{KT_2} = \frac{[H_2L]K_{H_2T_A}^{H_3L^+}}{[H_2T_{II}]}$$

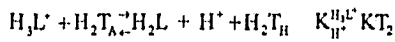
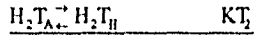
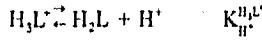
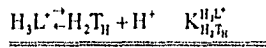
$$\frac{K_{H_2L}^{H_3L^+}}{KT_2} = \frac{[H_2T_A + H_2T_{II}]K_{H_2T_A}^{H_3L^+}}{[H_2T_{II}]}$$

$$\frac{K_{H_2L}^{H_3L^+}}{KT_2} = \frac{[H_2T_A + H_2T_{II}]K_{H_2T_A}^{H_3L^+}}{[H_2T_{II}]}$$

Multiplicando por H_2T_A/H_2T_A :

$$\frac{K_{H_2L}^{H_3L^+}}{KT_2} = \frac{[1+KT_2]K_{H_2T_A}^{H_3L^+}}{[KT_2]}$$

$$K_{H_2T_A}^{H_3L^+} = \frac{K_{H_2L}^{H_3L^+}}{[1+KT_2]}$$



$$\frac{K_{H_3L}^{H_3L^+}}{KT_2} K_{H_2T_{II}}^{H_3L^+} KT_2 = \frac{[H_3L][H^+][H_2T_{II}]}{[H_3L^+][H_2T_A]}$$

$$K_{H_3L}^{H_3L^+} KT_2 = \frac{[H_3L]K_{H_2T_{II}}^{H_3L^+}}{[H_2T_A]}$$

$$K_{H_3L}^{H_3L^+} KT_2 = \frac{[H_2T_A + H_2T_{II}]K_{H_2T_{II}}^{H_3L^+}}{[H_2T_A]}$$

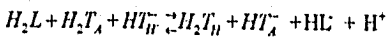
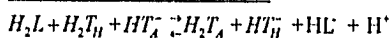
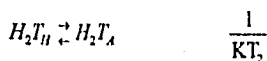
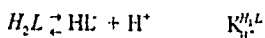
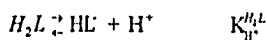
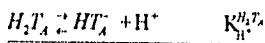
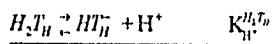
$$K_{H_3L}^{H_3L^+} KT_2 = \frac{[H_2T_A + H_2T_{II}]K_{H_2T_{II}}^{H_3L^+}}{[H_2T_A]}$$

Multiplicando por H_2T_A/H_2T_A :

$$K_{H_3L}^{H_3L^+} KT_2 = [1+KT_2]K_{H_2T_{II}}^{H_3L^+}$$

$$K_{H_2T_{II}}^{H_3L^+} = \frac{K_{H_3L}^{H_3L^+} KT_2}{[1+KT_2]}$$

CONSTANTES MICROSCÓPICAS:



$$\frac{K_H^{H_2L} [KT_1]}{KT_2} = \frac{[H_2T_A][HL][HT_H^-][H^+]}{[H_2L][H_2T_H][HT_A^-]}$$

$$\frac{K_H^{H_2L} [KT_2]}{KT_1} = \frac{[H_2T_H][HL][HT_A^-][H^+]}{[H_2L][H_2T_A][HT_H^-]}$$

$$\frac{K_H^{H_2L} [KT_1]}{KT_2} = \frac{[H_2T_A][HL]K_H^{H_2T_H}}{[H_2L][HT_A^-]}$$

$$\frac{K_H^{H_2L} [KT_2]}{KT_1} = \frac{[H_2T_H][HL]K_H^{H_2T_A}}{[H_2L][HT_H^-]}$$

$$\frac{K_H^{H_2L} [KT_1]}{KT_2} = \frac{[H_2T_A][HT_A^- + HT_H^-]K_H^{H_2T_H}}{[H_2T_A + H_2T_H][HT_A^-]}$$

$$\frac{K_H^{H_2L} [KT_2]}{KT_1} = \frac{[H_2T_H][HT_A^- + HT_H^-]K_H^{H_2T_A}}{[H_2T_A + H_2T_H][HT_H^-]}$$

Multiplicando por H_2T_A/H_2T_A y por HT_A^-/HT_A^-

Multiplicando por H_2T_H/H_2T_H y por HT_H^-/HT_H^-

$$\frac{K_H^{H_2L} [KT_1]}{KT_2} = \frac{[1 + KT_1]K_H^{H_2T_H}}{[1 + KT_2]}$$

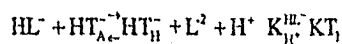
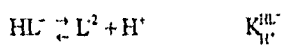
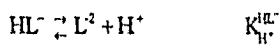
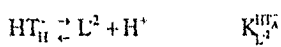
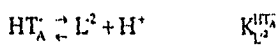
$$\frac{K_H^{H_2L} [KT_2]}{KT_1} = \frac{[1/KT_1 + 1]K_H^{H_2T_A}}{[1/KT_2 + 1]}$$

$$K_H^{H_2T_H} = \frac{K_H^{H_2L} [KT_1][1 + KT_2]}{[KT_2][1 + KT_1]}$$

$$K_H^{H_2T_A} = \frac{K_H^{H_2L} [KT_2][1/KT_2 + 1]}{[KT_1][1/KT_1 + 1]}$$

$$K_H^{H_2T_A} = \frac{K_H^{H_2L} [1 + KT_2]}{[1 + KT_1]}$$

CONSTANTES MICROSCÓPICAS:



$$K_{H^+}^{HL^-} K_T = \frac{[HT_H^-][L^2][H^+]}{[HL^-][HT_A^-]}$$

$$\frac{K_{H^+}^{HL^-}}{K_T} = \frac{[HT_A^-][L^2][H^+]}{[HL^-][HT_H^-]}$$

$$K_{H^+}^{HL^-} K_T = \frac{[HT_H^-][L^2][H^+]}{[HL^-][HT_A^-]}$$

$$\frac{K_{H^+}^{HL^-}}{K_T} = \frac{[HT_A^-]K_{L^2}^{HT_H^-}}{[HL^-]}$$

$$K_{H^+}^{HL^-} K_T = \frac{[HT_H^-]K_{L^2}^{HT_A^-}}{[HL^-]}$$

$$\frac{K_{H^+}^{HL^-}}{K_T} = \frac{[HT_A^-]K_{L^2}^{HT_H^-}}{[HT_H^- + HT_A^-]}$$

$$K_{H^+}^{HL^-} K_T = \frac{[HT_H^-]K_{L^2}^{HT_A^-}}{[HT_H^- + HT_A^-]}$$

$$\text{Multiplicando por } HT_A^-/HT_H^-:$$

Multiplicando por HT_H^-/HT_H^- :

Multiplicando por HT_A^-/HT_A^- :

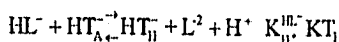
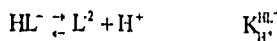
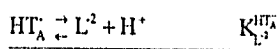
$$K_{H^+}^{HL^-} K_T = \frac{K_{L^2}^{HT_A^-}}{[1 + 1/K_T]}$$

$$\frac{K_{H^+}^{HL^-}}{K_T} = \frac{K_{L^2}^{HT_H^-}}{[K_T + 1]}$$

$$K_{L^2}^{HT_A^-} = K_{H^+}^{HL^-} [K_T + 1]$$

$$K_{L^2}^{HT_H^-} = \frac{K_{H^+}^{HL^-} [K_T + 1]}{K_T}$$

CONSTANTES MICROSCÓPICAS:



$$K_{H^+}^{HL^-} \cdot KT_1 = \frac{[HT_H][L^2][H^+]}{[HL^-][HT_A]}$$

$$K_{H^+}^{HL^-} \cdot KT_1 = \frac{[HT_H][L^2][H^+]}{[HL^-][HT_A]}$$

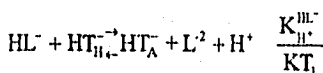
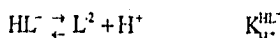
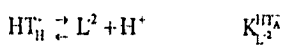
$$K_{H^+}^{HL^-} \cdot KT_1 = \frac{[HT_H] K_{L^2}^{HT_A}}{[HL^-]}$$

$$K_{H^+}^{HL^-} \cdot KT_1 = \frac{[HT_H] K_{L^2}^{HT_A}}{[HT_H + HT_A]}$$

Multiplicando por HT_H/HT_H :

$$K_{H^+}^{HL^-} \cdot KT_1 = \frac{K_{L^2}^{HT_A}}{[1 + 1/KT_1]}$$

$$K_{L^2}^{HT_A} = K_{H^+}^{HL^-} [KT_1 + 1]$$



$$\frac{K_{H^+}^{HL^-}}{KT_1} = \frac{[HT_A][L^2][H^+]}{[HL^-][HT_H]}$$

$$\frac{K_{H^+}^{HL^-}}{KT_1} = \frac{[HT_A] K_{L^2}^{HT_H}}{[HL^-]}$$

$$\frac{K_{H^+}^{HL^-}}{KT_1} = \frac{[HT_A] K_{L^2}^{HT_H}}{[HT_H + HT_A]}$$

Multiplicando por HT_A/HT_A :

$$\frac{K_{H^+}^{HL^-}}{KT_1} = \frac{K_{L^2}^{HT_H}}{[KT_1 + 1]}$$

$$K_{L^2}^{HT_H} = \frac{K_{H^+}^{HL^-} [KT_1 + 1]}{KT_1}$$

8. ESTUDIO DEL EQUILIBRIO TAUTOMÉRICO:

8.1 MÉTODO I:

La posibilidad de un equilibrio tautomérico azo(A)-quinonahidrazona(H) en el caso del 1-fenilazo-4-naftol fué mostrado por primera vez por Zince & Bindenwald³³ hace más de 100 años. Este fenómeno es aún materia de varias investigaciones usando varios métodos físicos y químicos^{33,34}.

El conocimiento de cual de las estructuras tautoméricas predomina bajo ciertas condiciones, es importante con respecto al color y a las propiedades tecnológicas de los colorantes.

Alrededor del 50% de las estructuras comerciales de los colorantes contienen un anillo naftol y tienen una potencial estructura tautomérica³⁵, pero sorprendentemente no hay datos cuantitativos acerca del equilibrio tautomérico.

8.1.1 LIMITACIONES DE LA ECUACIÓN DE OSPENSON:

Usualmente son usadas, varias aproximaciones semicuantitativas para determinar K_T basadas en suposiciones y aproximaciones. En algunos casos, sin embargo, existen resultados contradictorios, debido a la imposibilidad de determinar directamente a partir de los espectros de absorción, las absorptividades molares de las formas tautoméricas puras³⁷⁻⁴⁵. La más conocida ecuación usada para la determinación del porcentaje de estas formas tautoméricas, es la de Ospeenson:

$$H(\%) = D_H / (D_A + D_H) \times 100 \quad 8.1$$

$$A(\%) = D_A / (D_A + D_H) \times 100 \quad 8.2$$

donde D_A y D_H son las absorbancias de los compuestos de investigación a una máxima absorción de las formas azo (A) e hidrazona (H). Similares ecuaciones fueron usadas por Sawicki⁴⁶⁻⁴⁷ y por Burawoy et al.⁴⁸. Se puede notar que estas ecuaciones son válidas solo en los casos en los que se cumplen las siguientes condiciones:

a) La forma A no absorbe en la máxima absorbancia de la forma H y viceversa, es decir las absorptividades molares ϵ_A^{λ} y ϵ_H^{λ} sean iguales a cero.

b) Las absorptividades molares de las dos formas tautoméricas en su máxima absorción son iguales, los $\epsilon_H^{\lambda} = \epsilon_A^{\lambda}$.

Algunos autores⁴⁸⁻⁴⁹ han usado modelos para determinar las formas A y H determinando los valores de ϵ_A^{λ} y ϵ_H^{λ} y "mejorando" la ecuación (8.1 y 8.2).

La transferencia de estos valores a un sistema real tautomérico conduce a algunas incertidumbres, debido a la posible no coplanaridad del modelo de la forma H, lo cual da como resultado un significativo decremento del valor de ϵ_H^{λ} y una gran discrepancia de los valores publicados^{48,52-54}.

8.1.2 GENERALIZACIÓN DEL ALGORITMO: METODOLOGÍA DESARROLLADA POR STOYANOV - ANTONOV

St. Stoyanov y L. Antonov⁵⁵ desarrollan y aplican una aproximación cuantitativa en la determinación de las constantes de tautomerismo K_T y un análisis de los espectros de absorción de los compuestos tautoméricos conocidos 1-fenilazo-4-naftol y sus derivados (4'-cloro, 4'-metil, 4'-metoxi, 4'-acetil, 3'-acetonamida y 4'-nitro). Los preparan por el usual método de diazotización y acoplamiento, cuidadosamente purificando desde su posible o-isómero y confirmando su pureza por cromatografía de capa fina y el p. de fusión. Los espectros son obtenidos a través de un espectrofotómetro "Specord UV-VIS" y se usa un programa escrito en BASIC.

El método cuantitativo desarrollado está basado en una aproximación general del análisis de una mezcla cerrada de dos componentes cuyas absorptividades molares no son conocidas. Cada sistema puede ser analizado si existen las áreas de absorción individual de cada forma tautomérica. La parte esencial del método adoptado consiste en el siguiente procedimiento:

- Se selecciona un par apropiado de solventes que dé una diferencia en la posición del equilibrio tautomérico, lo cual se manifiesta en el espectro de Absorbancia vs longitud de onda por la presencia de dos bandas que fluctúan de tamaño de acuerdo a la relación de solventes usados.
- Se miden alrededor de 5 a 10 espectros de absorción, de soluciones isomolares, donde los solventes se usan en diferentes relaciones pero la concentración total C_0 es constante.
- Se realiza un análisis computacional de los datos experimentales.

Los valores de absorción $D_i^{\nu_j}$ son usados como datos de entrada, donde i es el número de la solución isomolar y ν_j es el número de onda en $\text{cm}^{-1} = 10^7 / \lambda$ la longitud de onda en nm, donde las dos especies tautoméricas tienen la diferencia más grande en la absorción (rango de 330-600 nm). En el caso general $\nu_j - \nu_{j+1} = 500 \text{ cm}^{-1}$. Las áreas de absorción individual de las formas A y H son determinadas usando la ecuación (8.3), la cual es válida para una mezcla cerrada de dos componentes:

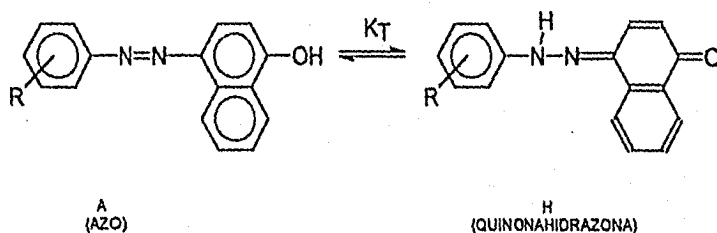
$$\frac{D_1^{\nu_j}}{(\epsilon_A^{\nu_j} \epsilon_H^{\nu_k} - \epsilon_A^{\nu_k} \epsilon_H^{\nu_j})} + \frac{D_1^{\nu_k}}{(\epsilon_A^{\nu_j} \epsilon_H^{\nu_k} - \epsilon_A^{\nu_k} \epsilon_H^{\nu_j})} = C_0 l \quad 8.3$$

$$\frac{\epsilon_H^{\nu_k} - \epsilon_A^{\nu_k}}{\epsilon_H^{\nu_j} - \epsilon_A^{\nu_j}}$$

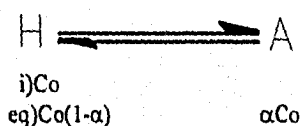
donde ν_j y ν_k son dos números de onda en el rango de medición, C_0 es la concentración total de los componentes en las soluciones y l es la longitud del paso óptico.

La ecuación anterior se deduce de establecer los siguientes conceptos y parámetros:

1.- Representamos el equilibrio tautomérico siendo (H) la forma Hidrazona y (A) la forma azo:



2.- Las concentraciones al equilibrio considerando una concentración constante $C_0 = C_H + C_A$ son:



Así: $C_H = C_0(1-\alpha)$ y $C_A = \alpha C_0$.

3.- Se considerará un coeficiente de absorptividad aparente el cual varía en cada longitud de onda por el efecto de la relación del par de disolventes empleados que provocan la variación de α , así se explica que aunque varíe cada coeficiente de absorptividad aparente, los coeficientes de absorptividad de las especies tautoméricas puras sean constantes en cada longitud de onda.

Por lo tanto la absorbancia leída de cada sistema de relación de disolventes (i) a un número de onda ν_j es igual a :

$$A_i^{\nu_j} = (\epsilon_H^{\nu_j} (1-\alpha) + \epsilon_A^{\nu_j} (\alpha)) C_0 l$$

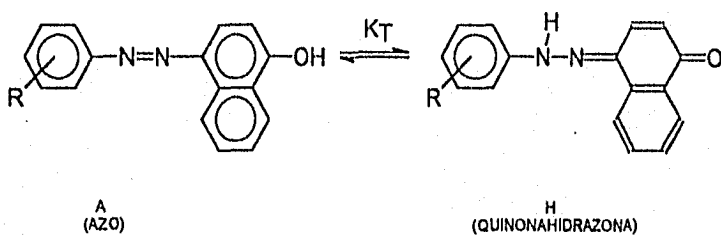
$$\frac{D_i^{v_j}}{(\epsilon_A^{v_j} \epsilon_H^{v_k} - \epsilon_A^{v_k} \epsilon_H^{v_j})} + \frac{D_i^{v_k}}{(\epsilon_A^{v_j} \epsilon_H^{v_k} - \epsilon_A^{v_k} \epsilon_H^{v_j})} = C_0 l \quad 8.3$$

$$\frac{\epsilon_H^{v_k} - \epsilon_A^{v_k}}{\epsilon_H^{v_j} - \epsilon_A^{v_j}}$$

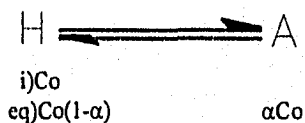
donde v_j y v_k son dos números de onda en el rango de medición, C_0 es la concentración total de los componentes en las soluciones y l es la longitud del paso óptico.

La ecuación anterior se deduce de establecer los siguientes conceptos y parámetros:

1.- Representamos el equilibrio tautomérico siendo (H) la forma Hidrazona y (A) la forma azo:



2.- Las concentraciones al equilibrio considerando una concentración constante $C_0 = C_H + C_A$ son:



Así: $C_H = C_0(1-\alpha)$ y $C_A = \alpha C_0$.

3.- Se considerará un coeficiente de absorvividad aparente el cual varía en cada longitud de onda por el efecto de la relación del par de disolventes empleados que provocan la variación de α , así se explica que aunque varíe cada coeficiente de absorvividad aparente, los coeficientes de absorvividad de las especies tautoméricas puras sean constantes en cada longitud de onda.

Por lo tanto la absorvancia leída de cada sistema de relación de disolventes (i) a un número de onda v_j es igual a :

$$A_i^{v_j} = (\epsilon_H^{v_j}(1-\alpha) + \epsilon_A^{v_j}(\alpha)) C_0 l$$

donde el coeficiente de absorptividad aparente es:

$$\epsilon_j^{v_j} = \epsilon_H^{v_j}(1 - \alpha) + \epsilon_A^{v_j}(\alpha)$$

y los coeficientes de cada especie tautomérica pura :

$$\epsilon_H^{v_j} \text{ y } \epsilon_A^{v_j}$$

son constantes en el número de onda v_j .

4.- Si al coeficiente de absorptividad aparente se le resta el coeficiente de absorptividad de la forma pura H se tiene:

$$\begin{aligned} \epsilon_H^{v_j}(1 - \alpha) + \epsilon_A^{v_j}(\alpha) - \epsilon_H^{v_j} &= \\ \epsilon_A^{v_j}(\alpha) - \epsilon_H^{v_j}(\alpha) &= \\ (\epsilon_A^{v_j} - \epsilon_H^{v_j}) & \end{aligned}$$

Dividiendo entre:

$$\epsilon_A^{v_j} - \epsilon_H^{v_j}$$

finalmente queda:

$$\frac{\alpha(\epsilon_A^{v_j} - \epsilon_H^{v_j})}{\epsilon_A^{v_j} - \epsilon_H^{v_j}} = \alpha$$

si se multiplica por C_0 del resultado anterior se obtiene la C_A y por consiguiente:

$$\frac{C_0(\epsilon_A^{v_j} - \epsilon_H^{v_j})}{\epsilon_A^{v_j} - \epsilon_H^{v_j}} = C_A$$

Realizando el procedimiento anterior pero restando el coeficiente de absorptividad de la forma A pura para otro número de onda v_k [2]:

$$\begin{aligned} \epsilon_H^{v_k}(1 - \alpha) + \epsilon_A^{v_k}(\alpha) - \epsilon_A^{v_k} &= \\ \epsilon_H^{v_k}(1 - \alpha) - \epsilon_A^{v_k}(1 - \alpha) &= \\ (1 - \alpha)(\epsilon_H^{v_k} - \epsilon_A^{v_k}) & \end{aligned}$$

[2] En el siguiente desarrollo se asumirá que v_j se encuentra en la región de absorptividad de A y v_k en la región de absorptividad de H.

dividiendo entre :

$$\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}}$$

finalmente queda:

$$\frac{(1-\alpha)(\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}})}{\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}}} = 1 - \alpha$$

si se multiplica por C_0 del resultado anterior se obtiene la C_{H} y por lo tanto:

$$\frac{C_0(\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}})}{\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}}} = C_{\text{H}}$$

5.- Así, mediante el siguiente desarrollo es posible llegar a la ecuación (8.3):

$$C_{\text{H}} + C_{\text{A}} = C_0$$

y se multiplica por l (longitud de paso óptico) se tiene:

$$\frac{(\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}})C_0 l}{\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}}} + \frac{(\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}})C_0 l}{\varepsilon_{\text{A}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}}} = C_0 l$$

Reordenando términos:

$$\varepsilon_{\text{A}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}}(\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}})C_0 l + \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vj}}(\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}})C_0 l = (\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}})(\varepsilon_{\text{A}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}})C_0 l$$

Y dado que:

$$D_{\text{H}}^{\text{vk}} = \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}}C_0 l \quad D_{\text{H}}^{\text{vj}} = \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}}C_0 l$$

tenemos:

$$\varepsilon_{\text{A}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}}(D_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}}C_0 l) + \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vj}}(D_{\text{H}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}}C_0 l) = (\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}})(\varepsilon_{\text{A}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}})C_0 l$$

Después de multiplicar, ordenar y eliminar términos se tiene:

$$(\varepsilon_{\text{A}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}})D_{\text{H}}^{\text{vk}} + (\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}})D_{\text{H}}^{\text{vj}} = (\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vk}}\varepsilon_{\text{A}}^{\text{vj}} - \varepsilon_{\text{A}}^{\text{vk}}\varepsilon_{\text{H}}^{\text{vj}})C_0 l$$

Despejando C_0 y agrupando términos finalmente se llega a la ecuación (8.3). Apartir de la cual se observa que es necesario contar con por lo menos 8 absorbancias a 2 números de onda, para usar 2 absorbancias por cada ecuación y así tener 4 ecuaciones para resolver las 4 incógnitas que son:

$$\epsilon_A^{v_j}, \epsilon_H^{v_j}, \epsilon_A^{v_k} \text{ y } \epsilon_H^{v_k}$$

conociendo el valor de estos números de onda es posible calcular las C_H y C_A , y por consecuencia el valor de la constante de tautomerismo K_T ya que:

$$K_T = C_H / C_A \quad 8.4$$

La evaluación estadística de K_T da un error estandar que usualmente es menor del 1%.

Se considera recomendable calcular la C_H utilizando coeficientes de absortividad en v_j y v_k máxima, por las siguientes razones:

1.- Existe una mayor sensibilidad.

2.- La $d\epsilon/dv$ es cero, y se favorece la monocromaticidad de la luz.

Por lo que:

$$\epsilon_A^{v_j} = \epsilon_A^{v_k}, \epsilon_H^{v_j} = \epsilon_H^{v_k}, \epsilon_H^{v_k} = \epsilon_H^{v_j}, \epsilon_A^{v_k} = \epsilon_A^{v_j}$$

$\epsilon_i^{v_j}$ y $\epsilon_i^{v_k}$ pertenecen a las máximas longitudes de onda v_j y v_k .

$$C_H(\%) = \frac{\frac{(\epsilon_i^{v_k} - \epsilon_A^{v_H})}{(\epsilon_H^{v_j} - \epsilon_A^{v_H})}}{\frac{(\epsilon_i^{v_k} - \epsilon_A^{v_H})}{\epsilon_H^{v_j} - \epsilon_A^{v_H}} + \frac{(\epsilon_i^{v_j} - \epsilon_A^{v_A})}{\epsilon_A^{v_A} - \epsilon_H^{v_A}}} \times 100 \quad 8.5$$

lo que es equivalente a tener:

$$C_H(\%) = (1-\alpha)/(\alpha+1-\alpha) = 1-\alpha$$

De igual forma se obtiene la C_A .

De la ecuación (8.5) es posible observar que si se cumple lo siguiente:

$$a) \quad \varepsilon_A^{V_A} = \varepsilon_H^{V_H}$$

$$b) \quad \varepsilon_A^{V_H} = 0$$

$$\varepsilon_H^{V_A} = 0$$

es posible llegar a la ecuación (8.1) de Ospenson:

$$C_H(\%) = \frac{\varepsilon_i^{V_k}}{\varepsilon_i^{V_k} + \varepsilon_j^{V_j}}$$

8.2 MÉTODO 2: DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE TAUTOMERISMO A TRAVÉS DE LA RESOLUCIÓN DE BANDAS TRASLAPADAS (CROAB).

Actuales técnicas espectroscópicas permiten obtener espectros electrónicos sin la mayor dificultad. Usualmente una curva espectral consiste en varias bandas individuales traslapadas en mayor ó menor grado. Conmutmente las representaciones hechas del total de las bandas es demasiada compleja, dependiendo de la intensidad relativa y la posición de las bandas de absorción traslapadas.

La resolución de un espectro de absorción en la región del UV-VIS consiste en encontrar los parámetros básicos de esta y caracterizar las bandas individuales, utilizando un apropiado procedimiento computacional^{29,56-58}.

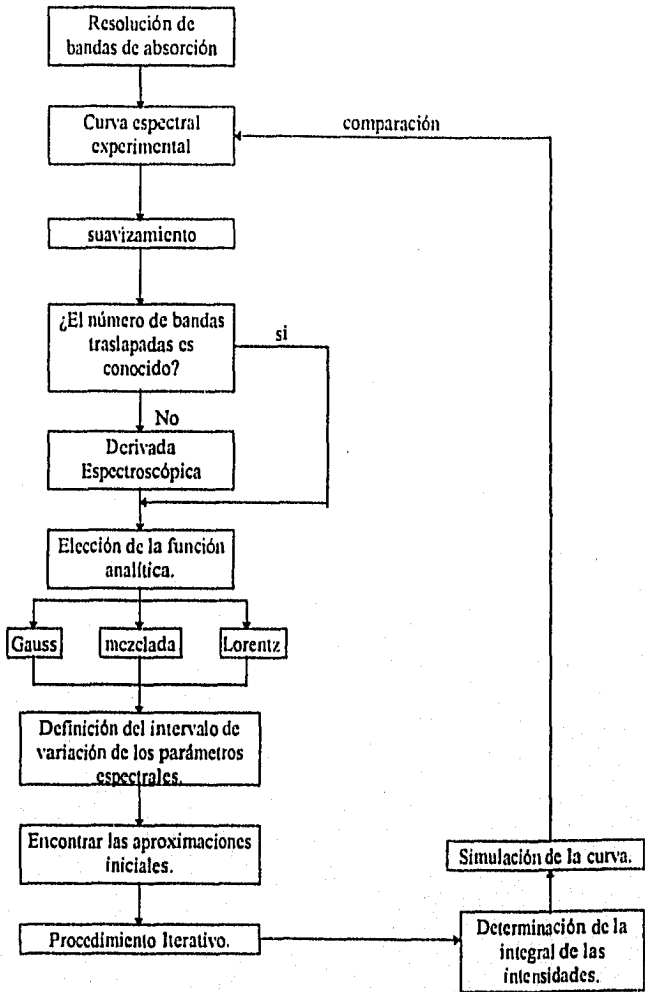
La solución de las bandas requiere la solución de tres problemas básicos:

1. Seleccionar una adecuada función analítica para describir las bandas espectrales individuales.
2. Evaluación del número de bandas traslapadas.
3. Una rápida convergencia por medio de un procedimiento computacional.

La esencia del algoritmo propuesto para la resolución de bandas traslapadas puede ser resumido en las siguientes etapas:

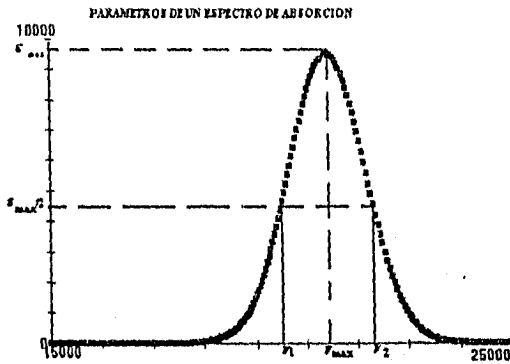
1. *Suavizamiento de la curva espectral con un filtro polinomial.*
2. *Determinación del número de bandas traslapadas usando la derivada espectroscópica.*
3. *Selección de una función analítica.*
4. *Definición del intervalo de alteración de los parámetros espectrales usados.*
5. *Encontrar las aproximaciones iniciales para los parámetros espectrales usando el método de Nelder y Mead⁶²*
6. *Optimizar la ecuación 18 usando el procedimiento iterativo de Levenberg^{60,78}*
7. *Determinar la intensidad de la integral para cada banda.*

Lo anterior se puede esquematizar en el diagrama de Flujo del programa CROAB, empleado para la resolución de bandas traslapadas:



8.2.1 PARÁMETROS DE UN ESPECTRO DE ABSORCIÓN

Los parámetros básicos que caracterizan alguna banda de absorción son mostrados a continuación:



donde:

$\nu_{m\acute{a}x}$ es la posición de la máxima absorción en ν (número de onda cm^{-1}) = $10^7 / \lambda$ (longitud de onda nm).

$A_{m\acute{a}x}$ (en unidades de absorción) o $\epsilon_{m\acute{a}x}$ (en $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) es la intensidad de la banda de absorción máxima.

$\Delta\nu_{1/2}$ es la mitad de ancho de banda (en cm^{-1}) determinado por la ecuación:

$$\Delta\nu_{1/2} = \nu_1 - \nu_2$$

El factor de asimetría, ρ , es determinado por:

$$\rho = \frac{\nu_{m\acute{a}x} - \nu_2}{\nu_1 - \nu_{m\acute{a}x}} \quad 8.6$$

I es la integral de la intensidad, la cual representa el área localizada entre la curva espectral y la base abscisa, es determinada por:

$$I = \int_0^{\infty} \epsilon(\nu) \quad 8.7$$

La posición de la banda de absorción y su integral de intensidad son los parámetros más importantes, éstos guardan una relación importante con la energía de las transiciones electrónicas y su probabilidad.

8.2.2 LA FUNCIÓN GAUSSIANA

La función analítica gaussiana se utiliza para describir dichas bandas, en frecuencia ϵ (ν) ó $\epsilon(\lambda)$ es la siguiente:

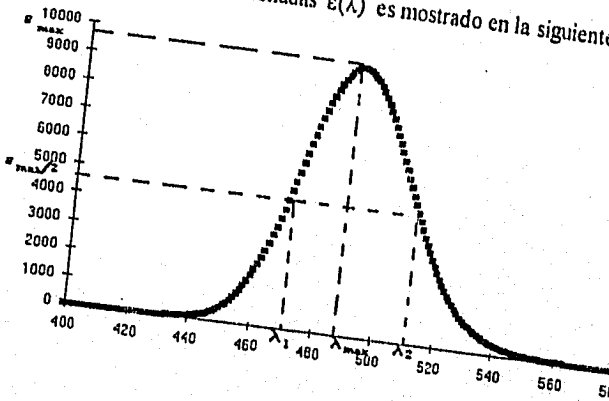
$$\epsilon(\nu) = \epsilon_{máx} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{\nu_{máx} - \nu}{\Delta\nu_{1/2}}\right)^2\right)$$

8.8

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon_{máx} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{\lambda_{máx} - \lambda}{\Delta\lambda_{1/2}}\right)^2\right)$$

8.9

Un pico gaussiano simulado en coordenadas $\epsilon(\lambda)$ es mostrado en la siguiente figura:



El factor de asimetría ρ de una banda individual en coordenadas $\epsilon(\nu)$, la observada asimetría ρ' de la misma banda en coordenadas $\epsilon(\lambda)$ y su interrelación entre ellas están dadas por las siguientes fórmulas:

$$\rho = \frac{\nu_1 - \nu_{máx}}{\nu_{máx} - \nu_2}$$

8.10

$$\rho' = \frac{\lambda_1 - \lambda_{máx}}{\lambda_{máx} - \lambda_2}$$

8.11

$$\rho' = \rho \frac{2 \bar{v}_{\max} - \Delta \bar{v}/2}{2 \bar{v}_{\max} + \Delta \bar{v}/2}$$

8.12

Evidentemente la conversión de la banda simétrica de coordenadas $\epsilon(\nu)$ a $\epsilon(\lambda)$ lleva a su deformación ($\rho' \neq 1$). La observada simetría de la banda gaussiana ($\rho=1$) depende de la "mitad de ancho de banda" y su posición.

De la ecuación (8.12) se puede apreciar que las expresiones (8.8) y (8.9) no son idénticas; además la ecuación (8.8) tiene significado físico debido a que el número de onda ν es directamente proporcional a la energía y a la probabilidad de la transición electrónica específica⁵⁹.

Hay dos posibilidades para resolver un espectro de bandas:

1.- En coordenadas $\epsilon(\lambda)$ usando el modelo de la siguiente función analítica en un procedimiento computacional:

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon_{\text{máx}} \exp \left(-4 \ln 2 \left(\frac{a/\lambda_{\text{máx}} - a/\lambda}{\Delta \nu_{1/2}} \right)^2 \right) \quad 8.13$$

donde $a = 10^7$.

2.- Transformar el espectro de absorción en coordenadas $\epsilon(\nu)$ y usar la función analítica (8.8).

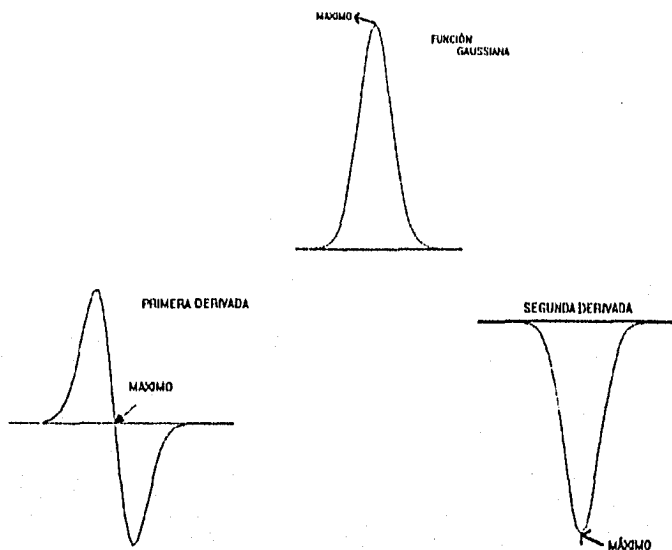
La segunda forma es más complicada por las siguientes razones:

1. La conversión en coordenadas espectrales $\epsilon(\nu)$ está irregularmente distribuida, lo cual lleva a una baja precisión en la descripción de las bandas individuales en una corta región de longitud de onda y consecuentemente a más etapas en el programa computacional.

2. La inicial curva espectral $\epsilon(\lambda)$ después de su transformación está descrita por dos series de datos - $\epsilon(\nu)$ y $\nu(\lambda)$ - lo cual lleva al uso de más memoria computacional. Además la primera forma es más aconsejable en el análisis de espectros de absorción UV-Vis recorridos en longitud de onda.

8.2.3 Uso de la derivada espectroscópica en la determinación del número de bandas traslapadas:

Es conocido, que el máximo de una curva gaussiana, se puede obtener a través de la derivación n-ésima de la función como lo ilustran las siguientes figuras:



Así, por medio de la primera ó segunda derivada se pueden determinar los máximos de la función gaussiana, que son las $\lambda_{\text{máx}}$ de las bandas individuales que conforman un espectro de absorción y por lo tanto es posible saber el número de bandas del espectro.

Es razonable esperar que la diferencia entre las curvas espectrales en coordenadas $\epsilon(\nu)$ y $\epsilon(\lambda)$ lleva a una diferencia en la forma de sus derivadas $d^n \epsilon(\nu) / d\nu^n$ y $d^n \epsilon(\lambda) / d\lambda^n$ obtenidas por cálculos numéricos.

Evidentemente las dos derivadas no son iguales y la atenuación de $d^n \epsilon(\lambda) / d\lambda^n$ puede llevar a pérdida de información en algunos casos.

La ecuación 8.14 y 8.16 son la primera derivada de la ecuación 8.8 y 8.9, mientras que la 8.15 y 8.17 son la segunda derivada:

$$d\epsilon(\tilde{\nu}) / d\tilde{\nu} = -b \epsilon(\tilde{\nu}) (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\text{max}}) / \Delta \tilde{\nu}_{1/2}^2 \quad 8.14$$

$$d^2 \varepsilon(\tilde{\nu}) / d\tilde{\nu}^2 = -b(1-b(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\max})^2 / \Delta\tilde{\nu}_{1/2}^2) \varepsilon(\tilde{\nu}) / \Delta\tilde{\nu}_{1/2}^2 \quad 8.15$$

$$d\varepsilon(\lambda) / d\lambda = a b \varepsilon(\lambda) (a/\lambda - a/\lambda_{\max}) / (\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^2 \lambda^2) \quad 8.16$$

$$d^2 \varepsilon(\lambda) / d\lambda^2 = -a b (a/\lambda - a/\lambda_{\max})^2 / (\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^2 \lambda^2) + 2(a/\lambda - a/\lambda_{\max}) \varepsilon(\lambda) / (\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^2 \lambda^2) \quad 8.17$$

donde $b = 8 \text{ Ln}(2)$

De las ecuaciones anteriores es fácil deducir las siguientes ecuaciones 8.18 y 8.19:

$$d\varepsilon/d\lambda = -d\varepsilon/d\nu a \lambda^2 \quad 8.18$$

$$d^2 \varepsilon/d\lambda^2 = d^2 \varepsilon/d\nu^2 a^2 \lambda^{-4} + d\varepsilon/d\nu 2a \lambda^{-3} \quad 8.19$$

Hay dos posibilidades para obtener la segunda derivada $d^2 \varepsilon/d\nu^2$ en un espectro de absorción en coordenadas $\varepsilon(\nu)$:

1. Transformación de $d^2 \varepsilon/d\lambda^2$ en $d^2 \varepsilon/d\nu^2$ usando la ecuación 8.19;
2. Transformación del espectro de $\varepsilon(\lambda)$ a $\varepsilon(\nu)$ y el cálculo numérico de $d^2 \varepsilon/d\nu^2$

Formalmente ambos aprovechamientos llevan al mismo resultado, aunque en el primero se disminuye el nivel de ruido de $d^2 \varepsilon/d\nu^2$, en el segundo caso las coordenadas $\varepsilon(\nu)$ están irregularmente distribuidas.

La determinación del número de bandas traslapadas es un factor decisivo para la veracidad de los resultados obtenidos. Es conocido⁵⁶ que cada curva espectral puede ser descrita muy bien con un alto número de bandas, sin tomar en cuenta los factores físicos y químicos que determinan su número real. Las siguientes reglas empíricas pueden ayudar en ese respecto:

- A. El número de bandas individuales deberá corresponder a las características físicas y químicas de los sistemas analizados.
- B. El número de bandas deberá ser determinado sobre la base de procesos experimentales si existe una posibilidad de evaluación visual.
- C. Cuando existe dificultad para calcular experimentalmente el número exacto de bandas individuales, el mínimo valor de n, asegura un valor de S comparable a la razón señal-ruido, deberá ser seleccionado.
- D. Si el valor de $\Delta\nu_{1/2}$ para alguna de las bandas individuales excede de 7000 cm^{-1} , existe una indicación de que la evaluación del número de bandas traslapadas es irreal.

Los métodos usados más frecuentemente para un procesamiento experimental de las curvas espectrales son la técnica de deconvolución^{60,61,62-65}, análisis de factores⁶⁶⁻⁶⁸ y la derivada espectroscópica⁶⁹⁻⁷¹

La deconvolución espectral es muy usada en espectroscopia RAMAN e IR para la determinación de la posición y la integral de la intensidad de las bandas traslapadas, pero los requerimientos específicos (simetría de Lorentz, la función producto o suma Lorentz-Gauss, y valores aproximadamente iguales de $\Delta\nu_{1/2}$) hace su aplicación en espectroscopia UV-VIS más difícil.

El análisis de factores puede ser usado para la evaluación del número de bandas, pero no para su aproximada posición. Los requerimientos específicos de este aprovechamiento lo hacen principalmente aplicable para el análisis cuantitativo de multicomponentes.

Los modernos espectrofotómetros de UV-VIS proveen la posibilidad de una rápida y fácil obtención de la derivada espectroscópica, mediante la cual es posible encontrar con cierta facilidad el número y la posición de las bandas. El uso de las derivadas (segunda y cuarta) es preferible ya que da mejor resolución y sensibilidad.

8.2.4 EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS (MÉTODO ITERATIVO DE LEVENBERG).

Algunos métodos existen para la resolución de las bandas^{10,72-77} pero la mayoría usan varias modificaciones del método de Levenberg⁷⁸⁻⁸⁰. El algoritmo usado por Stoyanov utiliza este método por las siguientes razones:

- 1.- Tiene una simple e ilustrativa presentación matemática.
- 2.- No hay restricciones sobre el número de bandas traslapadas y el tipo de contorno descritas por ellas.
- 3.- Hay una rápida conversión en el área del mínimo.

Este método se basa en el aprovechamiento de los mínimos cuadrados, minimizando la suma de los cuadrados de las desviaciones S entre los espectros de absorción experimentales y simulados:

$$S = \sum_{i=1}^m (\epsilon_i^{\text{real}}(\nu_i) - \epsilon_i^{\text{calculado}}(\nu_i))^2 \equiv \min \quad 8.20$$

donde:

$$\epsilon_i^{\text{calculado}}(\nu_i) = \sum_{j=1}^n \epsilon_j^*(P_j, \nu_i)$$

donde m es el número de puntos experimentales, n es el número de bandas traslapadas; ϵ_j^* es el coeficiente de absorción relativo descrito para la curva j th y P_j es el vector de los parámetros espectrales, caracterizando la curva j th.

El propósito de este procedimiento es encontrar estos vectores de los parámetros espectrales de cada banda que aseguren un mínimo valor en la optimización de la función ⁵⁶. La ecuación (8.20) es confiable solamente si se definen límites físicos de los parámetros espectrales:

1.- $0 \leq A_{\text{máx}} \leq A_{\text{máx}}^0$ donde $A_{\text{máx}}^0$ es el mayor valor de absorción en la región espectral investigada.

2.- $\Delta \leq \Delta \nu_{1/2} \leq 10,000 \text{ cm}^{-1}$, donde Δ es la diferencia entre dos valores espectrales en cm^{-1} . El valor de $\Delta \nu_{1/2}$ en espectroscopía UV-VIS no excede de $6000\text{-}7000 \text{ cm}^{-1}$, así que el valor de $10,000 \text{ cm}^{-1}$ es completamente de confianza.

El exitoso uso del método de Levenberg está determinado por la resolución de tres importantes problemas:

- 1.- La evaluación del número de bandas traslapadas.
- 2.- Elección de una apropiada función analítica que describa estas bandas.
- 3.- Una rápida convergencia del procedimiento computacional.

Otro importante problema es la selección de la función analítica que describe el entorno de las bandas individuales. El procedimiento para el análisis de las bandas está basado en un alternativo uso de una función gaussiana, de Lorentz ó una combinación lineal de ellas.⁶⁰

La aplicación de estas funciones analíticas está determinada por su distinta significancia física y la simetría de la forma.

El mayor problema en usar el procedimiento computacional iterativo⁸¹ es como alcanzar una rápida convergencia. Primero que todo, el ruido del espectro de absorción, el cual es después una causa de la baja eficacia en la optimización del proceso.

El más importante, factor para una rápida convergencia del proceso iterativo, es tener "buenas" aproximaciones iniciales para la optimización de parámetros, por ejemplo: la intensidad relativa, posición y $\Delta\nu_{1/2}$ para cada banda. Aproximaciones iniciales de la posición de cada banda pueden ser obtenidas por la derivada espectroscópica, mientras que para las intensidades relativas y valores de $\Delta\nu_{1/2}$ es prácticamente imposible definir sus valores numéricos, especialmente donde un fuerte traslapamiento en las bandas es observado.

8.2.5. ÁREA DE LA FUNCIÓN ANALÍTICA:

La intensidad de la integral para cada banda se calcula usando las siguientes ecuaciones :

a) Para una curva gaussiana:

$$I_G = \int_0^{\infty} \epsilon_G(v) dv = 1.063 \epsilon_{\max} \Delta v_{1/2} \quad 8.21$$

b) Para una curva de Lorentz

$$I_L = \int_0^{\infty} \epsilon_L(v) dv = \frac{\epsilon_{\max} \pi \left(1 - \frac{\Delta v_{1/2}^2}{8v_{\max}^2}\right)}{\left(1 - \frac{\Delta v_{1/2}^2}{16v_{\max}^2}\right)^{1/2}} \quad 8.22$$

c) Mixta:

$$I_m = \mu I_G + (1-\mu) I_L \quad 8.23$$

La elección de la función empleada para calcular el área, gaussiana, Lorentz ó mixta depende del tipo de espectro que se está analizando; en el caso de un espectro de absorción UV-VIS la función gaussiana es la apropiada.

Se debe notar que la ecuación 8.21 da el 99.7 % de la actual área de la curva gaussiana, mientras que la ecuación 8.22 da el 89.5 % de la curva de Lorentz con un intervalo de integración igual a $3 \times \Delta v_{1/2}$. La integración numérica es también posible.

8.2.6 ASIGNACIÓN DE BANDAS Y CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE TAUTOMERISMO

Una vez que se ha realizado la resolución de las bandas individuales, se asigna a cada banda la forma tautomérica respectiva, de acuerdo con el siguiente principio:

"El incremento del contenido de una forma tautomérica conduce a un incremento de la integral de la intensidad de la banda individual que compone el espectro de absorción y viceversa."

Los valores de las áreas individuales $I_{T_A}^o$ e $I_{T_H}^o$ de las formas tautoméricas puras está determinado por la siguiente ecuación:

$$\frac{I_{T_A}^i}{I_{T_A}^o} + \frac{I_{T_H}^i}{I_{T_H}^o} = \quad 8.24$$

donde $I_{T_A}^i$ y $I_{T_H}^i$ son las correspondientes áreas de las formas tautoméricas en la respectiva solución "i-ésima".

Los valores de las fracciones molares $X_{T_A}^i$, $X_{T_H}^i$ y K_T (constante de Tautomerismo) son determinados usando las siguientes ecuaciones:

$$X_{T_A}^i = \frac{I_{T_A}^i}{I_{T_A}^o} \quad 8.25$$

$$X_{T_H}^i = \frac{I_{T_H}^i}{I_{T_H}^o} \quad 8.26$$

$$K_T = \frac{X_{T_H}^i}{X_{T_A}^i} \quad 8.27$$

8.2.6.1 EL CONTROL DEL p_{aH} EN EL CÁLCULO DE CONSTANTES TAUTOMÉRICAS:

Cuando se estudia el equilibrio tautomérico de un azo compuesto, es necesario que solamente una especie ácido-base predomine, para que al realizar modificaciones en los factores del sistema (polaridad del solvente, temperatura, etc.), sea posible apreciar los cambios debidos a un equilibrio tautomérico y no a una mezcla de equilibrios. Para ello, es necesario amortiguar al sistema y controlar el p_{aH} [3], en el caso de moléculas que cuente con varias constantes de acidez.

Así, por ejemplo, se considera que existe un equilibrio tautomérico para una relación porcentual de disolvente y una especie ácido-base dada.

El estudio del equilibrio tautomérico realizado por St. Stoyanov, muestra que el 1-Fenilazo-4-Naftol tiene un $pK_a = 9.18$. Así, al variar las relaciones agua-etanol, el p_{aH} , dado por el medio no genera un cambio de acidez en la especie HL, debido a la lejanía de esta constante de acidez.

[3] DeLigny¹²³ definió la función p_{aH}^* como el equivalente de p_{aH} en medios no acuosos:

$$p_{aH}^* = -\text{Log } a_{H^+} = -\text{Log } m_{H^+} \gamma_{H^+}$$

donde a_{H^+} , m_{H^+} y γ_{H^+} representan la actividad molal, la molalidad y el coeficiente de actividad respectivamente, para el ion hidrógeno solvatado en el disolvente especificado, las cantidades con asterisco están referidas a un estado estándar no acuoso. Dado que la cantidad p_{aH} no se puede medir con exactitud para la mayoría de las disoluciones, DeLigny y su equipo determinaron de manera rigurosa los valores de p_{aH} de soluciones amortiguadas estándar en forma análoga al método aplicado National Bureau of Standards para disoluciones acuosas. Experimentalmente¹²⁴, el valor de pH^* de una disolución problema (pH_X^*) se determina en la forma habitual, por comparación del potencial medido (E_X^*) con el que se obtiene de una disolución amortiguadora estándar (E_S^*), de pH_S^* conocido en una composición de disolvente idéntica, es decir, a 25°C:

$$pH_X^* = pH_S^* + \frac{E_X^* - E_S^*}{0.05916}$$

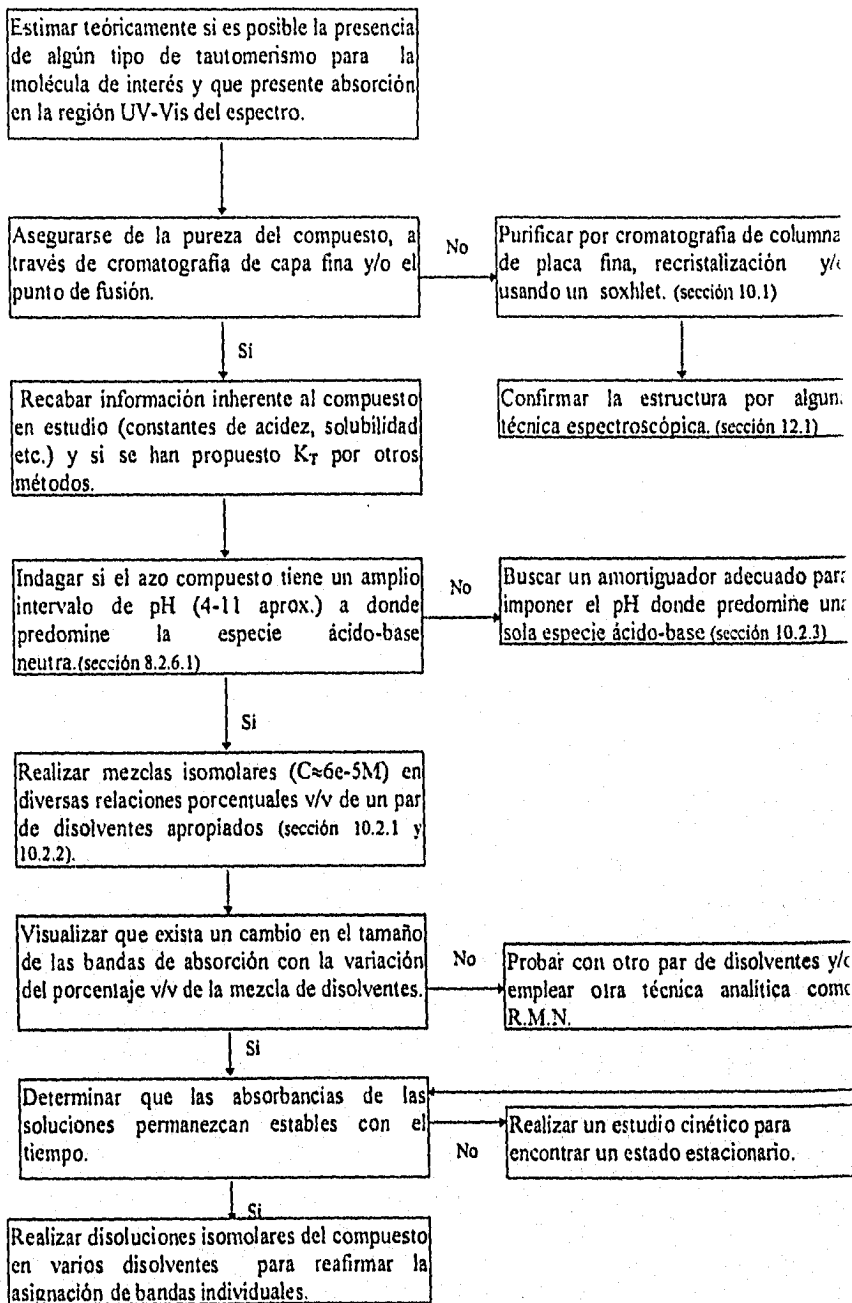
Los valores de pH^* obtenidos de esta forma, utilizando un electrodo de referencia saturado con un solvente no acuoso y un electrodo de vidrio, son reproducibles y se aproximan a los valores de p_{aH}^* tanto como el valor de pH acuoso se aproxima a p_{aH} .

Otra forma de determinar el p_{aH}^* es midiendo el pH operacional, correspondiente a la lectura tomada del pH -metro y restando un factor δ :

$$p_{aH}^* = pH_{\text{operacional}} - \delta$$

en donde los valores de δ , son constantes e independientes del pH ¹²⁵.

8.3 METODOLOGÍA GENERAL PARA LA DETERMINACIÓN DE K_T DE UN COMPUESTO DADO, A PARTIR DEL MANEJO DE DATOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS POR MÉTODOS COMPUTACIONALES:



Resolver los espectros en bandas individuales a través de la segunda derivada y el método iterativo de Levenberg usando CROAB. Los principios de este programa quedaron explicados en el Método II (sección 8.2)

Probar la asignación de $\lambda_{\text{máx}}$ y $\Delta\nu_{1,2}$ hasta que de una buena resolución con un cuadrado de desviación $s \approx 10^{-3}$ ó 10^{-4} , y obedeciendo las indicaciones de la pág. 53.

Graficar $I_{\tau_A}^i$ vs $I_{\tau_B}^i$ para encontrar el área de las formas tautoméricas puras y por consiguiente las $X_{\tau_A}^i$, $X_{\tau_B}^i$ y las KT de cada mezcla isomolar. Si los datos graficados no dan una buena regresión lineal, refinarlos con una nueva iteración.

Usar las áreas de las formas tautoméricas puras para calcular las K_T en varios disolventes.

Determinar los espectros de las formas tautoméricas puras a través de la suma de las áreas individuales y si se cuenta con los valores de constantes de acidez macroscópicas de una mezcla dada, calcular las constantes de acidez microscópicas (sección 7.0 y 11.2.4).

Verificar el número y tipo de especies tautoméricas propuestas a través de otros programas computacionales anexos. (sección 9).

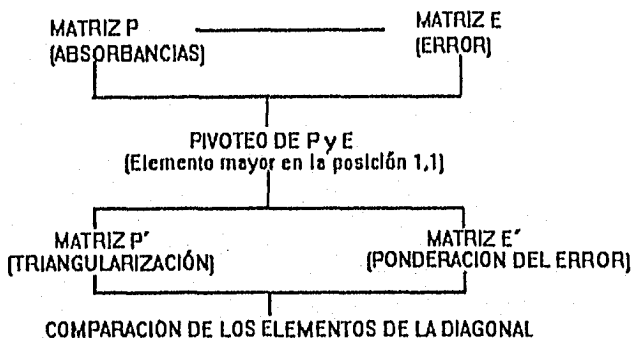
9. TRIANG, SIBYLA Y NÉMESIS:

Durante la elaboración de esta tesis se emplearon algunos programas computacionales adicionales a CROAB para corroborar ó tratar de explicar el comportamiento de los sistemas estudiados. Triang y Sibyla se utilizaron para encontrar el número de especies absorbentes en los espectros espectrofotométricos, mientras que Nemesis se empleo para encontrar la estabilidad y momento dipolo de las especies tautoméricas propuestas. A continuación se realiza una breve descripción de los mismos:

9.1 DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA COMPUTACIONAL TRIANG

Triang¹¹⁷ es un programa computacional escrito en lenguaje FORTRAN. Estima el número de especies que absorben radiación electromagnética en el sistema, a partir de los valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda para distintas soluciones, y considerando el error en las lecturas de transmitancia (ΔT).

La forma de establecer si una especie química absorbe radiación electromagnética involucra una comparación entre valores de absorbancia y los errores asociados a las mismas, suponiendo el cumplimiento de la Ley de Beer y la de aditividades, de acuerdo al siguiente algoritmo:



TRIANG calcula los elementos de una matriz de error, considerando el valor de ΔT , la ecuación del error en absorbancia y la teoría de propagación del error.

El error en las lecturas de transmitancia (ΔT) es igual a:

$$\Delta T = [\text{Error}_{\text{instrumental}}^2 + \text{Error}_{\text{volumétrico}}^2]$$

El error instrumental es igual al error que se comete en las lecturas de absorbancia y es función directa del espectrofotómetro empleado.

El error volumétrico está asociado fundamentalmente al material utilizado en el experimento para la manipulación y medición de líquidos. Se debe tener cuidado en este valor de ΔT y considerar que la información obtenida a través de Triang no es concluyente.

Para datos espectrofotométricos obtenidos experimentalmente el valor de ΔT debe encontrarse en el intervalo $0.003 \leq \Delta T \leq 0.010$.

9.2 DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA COMPUTACIONAL SYBILA:

SIBYLA¹¹⁸ está escrito en BASIC y en FORTRAN, los métodos usados por el programa son el análisis de factor y el teorema de la convolución de Fourier. El principal componente de análisis (PCA) es la técnica básica estadística multivariante del factor de análisis. Las técnicas de PCA y FA tienen que ver con el análisis de los datos $m \times n$ de una matriz A. Se tendrían m espectros (ó cualquier otra observación) cada una con valores para n canales (variables). Cada "espectro" puede ser representado como un punto en un espacio dimensional. FA y técnicas de PCA están relacionadas con encontrar un subespacio de p dimensiones ($p < n$) en el cual el espectro puede ser aproximadamente representado.

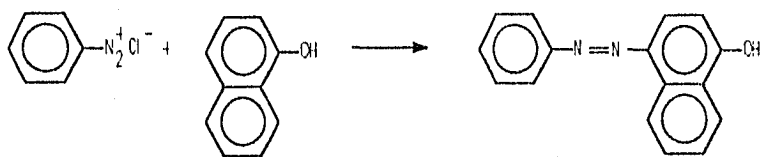
9.3 DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA COMPUTACIONAL NEMESIS:

Nemesis¹¹⁹ es una versión del programa computacional PIMMS, apta para usarse en computadoras 486. Pimms hace cálculos de energía, optimización de estructura, mecánica molecular, cargas parciales y formas moleculares. Este programa está basado en parte en el programa Pimms (el cual utiliza el método de Hückel para el cálculo de orbitales moleculares), desarrollado por el Dr. David Ricketts (1987) y por el Dr. Graham Richard de la Universidad de Oxford. El campo de fuerzas COSMIC y las rutinas de minimización de energía fueron desarrolladas por el Dr. Andy Vinter et al, y éstas han sido mejoradas por el equipo del doctor Jackson de la Universidad de Nottingham. La programa para la obtención de la carga fue desarrollado por el profesor Ray Abraham de la Universidad de Liverpool. El campo de fuerzas Eureka, energía de minimización y rutinas de dinámica molecular usadas en Pimms fueron desarrolladas por el Dr. David Osguthorpe de la Universidad de Bath.

10 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

10.1 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN¹²²

10.1.1 1-FENILAZO-4-NAFTOL:



REACTIVOS:

Anilina
HCl
NaNO₂
α-naftol
NaOH

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Se disolvieron 5.0 g (4.9 ml 0.054 moles) de anilina en 16 ml de HCl concentrado y 16 ml de agua en un vaso de precipitado para formar la sal de diazonio por la adición de una disolución de 4.0 g (0.058 moles) de nitrito de sodio en 20 ml de agua inmersos en un baño de hielo, acto seguido se adicionó la disolución de nitrito de sodio en pequeños volúmenes (2-3 ml a la vez) a la solución de anilina fría, se agitó (fue necesario agregar hielo a la reacción y mantener en baño de hielo con sal para que la temperatura de reacción estuviera entre 0 y 5°C). El último 5% de la disolución de NaNO₂ se adicionó lentamente con agitación de 3 ó 4 minutos.

Por otro lado se preparó una solución de 7.8 g (0.054 moles) de α-naftol en 45 ml de disolución al 10% de NaOH en un vaso de precipitado de 250 ml. Fue enfriada la disolución por inmersión en baño de hielo, además de adición directa de 25 g de hielo. Se agitó la disolución de naftol vigorosamente y se adicionó la sal de diazonio muy lentamente: un sólido café fuerte abundante aparece.

PURIFICACION:

1a. PARTE:

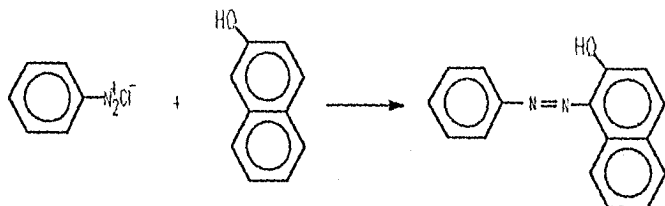
Al eluir una cromatografía en capa fina, en un sistema de n-hexano/Acetato de etilo 9:1, se observaron dos manchas una roja (1) y una morada (2) arriba de esta. Se procedió a hacer una cromatografía en columna para separar a estos dos compuestos, pero aunque eluía primero el colorante que producía una mancha morada, al final teníamos una mayoría del colorante que producía una mancha roja pero aún tenía un poco del compuesto 2.

Posteriormente se hicieron cromatografías en placa fina y así después de varias placas fué posible obtener un poco del compuesto puro 1, cuyas características físicas y espectroscópicas coincidían con el 1-fenilazo-4-naftol.

2a. PARTE:

Dado que por el resultado anterior se obtenía un rendimiento mínimo, se procedió a buscar otro método de purificación; así se realizó un reflujo mediante un soxhlet con etanol para tratar de eliminar el compuesto (2), lo cual se logró sólo parcialmente después de estar 3 días en reflujo. Se recrystalizó en metanol, pero aún se tenían los dos compuestos; así finalmente se recrystalizó en ácido acético, y la parte que no se disolvió en éste, tenía al compuesto (1) puro. En eter etílico se disolvía el compuesto (2) y dando una mancha más roja pero con el mismo r_f de la mancha morada (2). Es importante hacer notar que los sistemas de las placas cromatográficas para seguir los procesos eran 3:7 acetato de etilo/n-hexano) y que el 1-fenilazo-4-naftol al ser disuelto en acetato de etilo daba dos manchas bien marcadas cuestión que no sucedía al disolverlo en etanol.

10.1.2 1-FENILAZO-2-NAFTOL:



REACTIVOS:

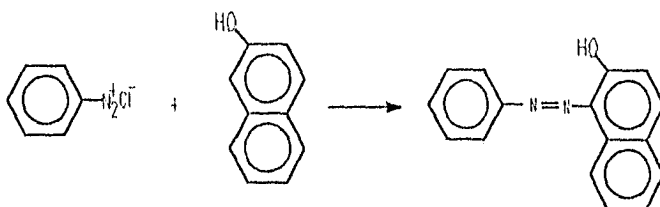
Anilina
HCl
NaNO₂
 β -naftol
NaOH
Acido Acético

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Se disolvieron 5.0 g (4.9 ml 0.054 moles) de anilina en 16 ml de HCl concentrado y 16 ml de agua en un vaso de precipitado para formar la sal de diazonio por la adición de una solución de 4.0 g (0.058 moles) de nitrito de sodio en 20 ml de agua inmersos en un baño de hielo, se adicionó la disolución de nitrito de sodio en pequeños volúmenes (2-3 ml a la vez) a la disolución de anilina fría, se agitó (fue necesario agregar hielo a la reacción y mantener en baño de hielo con sal para que la temperatura de reacción estuviera entre 0 y 5°C). El último 5% de la solución de NaNO₂ se adicionó lentamente con agitación de 3 ó 4 minutos.

Por otro lado se preparó una solución de 7.8 g (0.054 moles) de β -naftol en 45 ml de de NaOH al 10% en un vaso de precipitado de 250 ml. Fue enfriada la solución por inmersión en baño de hielo, además de adición directa de 25 g de hielo. Se formó un precipitado rojo que fue recristalizado en ácido acético que mostraba una sola mancha naranja al eluir una cromatografía en capa fina acetato de etilo/n-hexano 3:7.

10.1.2 1-FENILAZO-2-NAFTOL:



REACTIVOS:

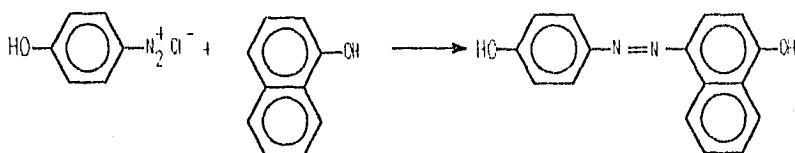
Anilina
HCl
NaNO₂
β-naftol
NaOH
Acido Acético

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Se disolvieron 5.0 g (4.9 ml 0.054 moles) de anilina en 16 ml de HCl concentrado y 16 ml de agua en un vaso de precipitado para formar la sal de diazonio por la adición de una solución de 4.0 g (0.058 moles) de nitrito de sodio en 20 ml de agua inmersos en un baño de hielo, se adicionó la disolución de nitrito de sodio en pequeños volúmenes (2-3 ml a la vez) a la disolución de anilina fría, se agitó (fué necesario agregar hielo a la reacción y mantener en baño de hielo con sal para que la temperatura de reacción estuviera entre 0 y 5°C). El último 5% de la solución de NaNO₂ se adicionó lentamente con agitación de 3 ó 4 minutos.

Por otro lado se preparó una solución de 7.8 g (0.054 moles) de β-naftol en 45 ml de de NaOH al 10% en un vaso de precipitado de 250 ml. Fué enfriada la solución por inmersión en baño de hielo, además de adición directa de 25 g de hielo. Se formó un precipitado rojo que fue recristalizado en ácido acético que mostraba una sola mancha naranja al eluir una cromatografía en capa fina acetato de etilo/n-hexano 3:7.

1-FENOLAZO-4-NAFTOL:



REACTIVOS:

p-aminofenol

HCl

NaNO₂

α-naftol

NaOH

Etanol

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Se disolvieron 5.0 g (4.9 ml 0.054 moles) de p-aminofenol en 16 ml de HCl concentrado y 16 ml de agua en un vaso de precipitado para formar la sal de diazonio por la adición de una solución de 4.0 g (0.058 moles) de nitrito de sodio en 20 ml de agua inmersos en un baño de hielo, se adicionó la solución de nitrito de sodio en pequeños volúmenes (2-3 ml a la vez) a la solución de anilina fría, se agitó (fué necesario agregar hielo a la reacción y mantener en baño de hielo con sal para que la temperatura de reacción estuviera entre 0 y 5 °C). El último 5% de la solución de NaNO₂ se adicionó lentamente con agitación de 3 ó 4 minutos.

Por otro lado se preparó una solución de 7.8 g (0.054 moles) de α-naftol en 45 ml de solución al 10% de NaOH en un vaso de precipitado de 250 ml. Fué enfriada la solución por inmersión en baño de hielo, además de adición directa de 25 g de hielo. Se agitó la solución de naftol vigorosamente y se adicionó la sal de diazonio muy lentamente: un sólido verde abundante aparece.

PURIFICACION:

Se usó un soxhlet, sometiendo a reflujo con etanol y así la parte que se disolvió en este daba una mancha roja pura por cromatografía de capa fina en sistema acetato de etilo/hexano 3:7. Al evaporar el disolvente en el rotavapor el colorante tomó un color verde oscuro.

10.1.4 2,4-DIHIIDROXI-4'-NITROAZOBENCENO (MAGNESON I):



REACTIVOS:

p-nitroanilina

HCl

NaNO₂

resorcinol

NaOH

Etanol

Metanol

Se disolvieron 5.0 g (0.036 moles) de *p*-nitroanilina en una mezcla caliente de 13 ml de HCl concentrado y 13 ml de agua contenidos en un vaso de precipitados de 250 ml, pasando a un baño de hielo con sal y enfriando a 0-5°C agitando vigorosamente, el cloruro de *p*-nitroanilina, se separó por formación de cristales. Posteriormente se adicionó la solución fría de Nitrito de sodio 3.7 g (0.054 moles) en 8 ml. de agua, lentamente agitando sin dejar que la temperatura fuera mayor de 8°C. Se disolvieron 3.96 g (0.036 moles) de resorcinol en 7 g de NaOH en 25 ml de agua, enfriando con hielo y adicionando lentamente la solución de la sal de diazonio lentamente con agitación. El color cambió de violeta a café rojizo. El precipitado se filtró.

PURIFICACION:

El Magneson I se colocó a reflujo con etanol en el soxhlet, ya que al correr una placa cromatográfica en un sistema acetato de etilo/*n*-hexano 3:7 se observaron dos manchas amarillas, una abajo(1) de la otra (2). Después de 20 horas de reflujo, el compuesto 1 correspondiente a la mancha inferior(1) quedó en el papel filtró; el compuesto 2 se disolvió en etanol. Posteriormente se recristalizó dos veces en metanol obteniéndose puro el compuesto (1), correspondiente dadas sus características al Magneson I.

10.2 MEDICIONES ESPECTROFOTOMÉTRICAS:

10.2.1 MEZCLAS ISOMOLARES AGUA-ETANOL Y AGUA-DIOXANO

REACTIVOS

- 1-fenilazo-4-naftol ($c=7.0967 \text{ e}^{-5}$)
- 1-fenilazo-2-naftol ($c= 6.9354 \text{ e}^{-5}$)
- 1-fenolazo-4-naftol ($c= 6.9696 \text{ e}^{-5}$)
- 2,4-Dihidroxi-4"-nitroazobenceno (Magneson I) ($c=7.1042\text{e-5}$)
- 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ($c= 6.9900 \text{ e}^{-5}$)
- 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) ($c=6.9216 \text{ e}^{-5}$)
- agua desionizada
- etanol (pureza $\geq 99 \%$)
- dioxano

EQUIPO

Espectrofotometro UV-VIS, BECKMAN DU-60.

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Se prepararon soluciones isomolares (de la misma concentración) de diversas relaciones agua-etanol ó agua-dioxano, para cada uno de los azo compuestos a estudiar:

% de agua	ml. de agua	ml. de etanol	ml. de la sol. azo
0	0	9	1
10	1	8	1
20	2	7	1
30	3	6	1
40	4	5	1
50	5	4	1
60	6	3	1
70	7	2	1
80	8	1	1
90	9	0	1

Los sistemas fueron dejados reposar durante 3 días, la solución azo se preparó el día en que se realizaron las mediciones espectrofotométricas, agregando 1 ml y aforando a 10 ml. con una mezcla de la misma relación agua-etanol ó agua-dioxano empleada.

Mediciones de absorbancia vs. longitud de onda se llevaron acabo tomando como blanco etanol en las mezclas agua-etanol y para el caso de las mezclas agua-dioxano sus relaciones porcentuales correspondientes.

10.2.2 PAN Y PAR EN DIVERSOS DISOLVENTES

A). Disoluciones de 10 ml de $C = 6.990010832 \times 10^{-5}$ de 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) fueron realizadas en disolventes de diversa polaridad y estructura:

Solvente	Pureza
Dioxano	(G.A.)
Hexano	Aldrich (grado HPLC 99.98%)
Heptano	Aldrich (grado HPLC 99.6%)
Benceno	Backer (99%)
Acetonitrilo	Aldrich (grado HPLC 99.9 %)
Cloroformo	Aldrich (grado HPLC 99.8%)
Acetona	Backer (Q.P.)
Butanol	Prod. Quím. Monterrey (99.4 %)
Etanol	Aldrich (grado HPLC 99.9%)
Metanol	Prod. Quím. Monterrey (99.8%)

B) Disoluciones de 10 ml de $C = 6.9216114 \times 10^{-5}$ de 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) fueron elaboradas en los siguientes solventes:

Solvente	Pureza
Dioxano	(G.A.)
Metanol	Aldrich (grado HPLC 99.8 %)
Propanol	Becker (99%)
Agua	desionizada
Acetonitrilo	Aldrich (grado HPLC 99.9 %)
Cloroformo	Aldrich (grado HPLC 99.8%)
Acetato de Et.	Q.P.
Butanol	Prod. Quím. Monterrey (99.4%)
Etanol	Aldrich (grado HPLC 99.9%)

Fueron leídos espectros de absorbancia contra longitud de onda usando como blanco su disolvente correspondiente.

10.2.3 MEZCLAS AMORTIGUADAS AGUA-ETANOL Y AGUA-DIOXANO.

Para tratar de conseguir la presencia de una sola especie ácido-base de la molécula de PAR se emplearon diversas sustancias buffer como :

a) Ftalato de potasio 0.05 M (pH=4.0)

b) Boratos de sodio 0.01 M (pH=9.2)

y HCL para obtener un pH aproximado de 0.

Estos amortiguadores fueron utilizados para formar las relaciones porcentuales agua-etanol (pH=0,4,9) y agua-dioxano (pH=4), considerando el volumen de estas dentro del % de agua.

También se realizaron sistemas de relaciones porcentuales de HCl en agua para la molécula del PAR.

11. RESULTADOS:

11.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS AZO COMPUESTOS SINTETIZADOS:

11.1.1 Propiedades Físicas y organolépticas:

En la siguiente tabla son expuestos los puntos de fusión y las características organolépticas de los compuestos sintetizados:

AZO COMPUESTO	PUNTO DE FUSIÓN EXPERIMENTAL	PUNTO DE FUSIÓN TEÓRICO	CARACTERÍSTICAS.
1-fenilazo-4-naftol	200-204 °C (recristalizado desde ácido acético).	205-206 °C (recristalizado desde benceno)	Polvo café fuerte.
1-fenilazo-2-naftol	131 °C (recristalizado desde ácido acético).	131 °C (recristalizado desde ácido acético).	Polvo brillante rojo.
1-fenilazo-4-naftol	174-176 °C (recristalizado desde etanol)	—	Polvo verde obscuro.
Magneson I	descomposición	199-200 °C	Polvo café.

Adicionalmente se observó que el Magneson I formaba un complejo azul fuerte con el Magnesio y que los espectros del 1-fenilazo-4-naftol y el 1-fenilazo-2-naftol mostraban los espectros de UV-Vis reportados en la literatura con dos máximos en $\lambda \approx 400$ y 500 nm.

11.1.2 Resultados espectroscópicos:

Para corroborar la estructura de los compuestos sintetizados: 1-fenilazo-4-naftol, 1-fenilazo-2-naftol, 2,4-Dihidroxi-4'-nitroazobenceno (magneson 1), adicionalmente a las pruebas de cromatografía en capa fina y a la determinación del punto de fusión, se realizaron estudios espectroscópicos de Resonancia Magnética Nuclear de H^1 , espectrometría de masas e Infrarrojo. Los espectros obtenidos son mostrados en el anexo A.

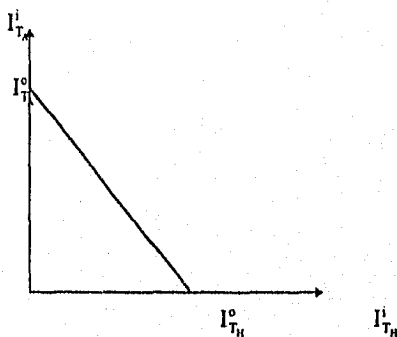
11.2 RESULTADOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS Y COMPUTACIONALES:

El presente trabajo implicó la obtención de datos espectrofotométricos de los 6 azo compuestos estudiados en mezclas isomolares de agua-etanol y agua-dioxano. En los casos en que fue requerido se trataron de amortiguar dichas mezclas para asegurar la presencia de una especie ácido-base.

A continuación, estos datos fueron procesados a través del uso de programas computacionales:

a) Triang y Sybila, se uso para obtener el número de especies absorbentes en los sistemas, las cuales se determinaron para un error experimental aproximado de 0.003-0.01 y un porcentaje $\geq 99.99\%$.

b) Croab, para calcular las constantes tautoméricas; la posición, el número y resolución de las bandas individuales de los espectros UV-Vis fueron calculados usando la segunda derivada y el método iterativo de este programa (Anexo B). Los valores de las áreas individuales de bandas asignadas a una forma tautomérica en particular, fueron sumados y graficados de tal forma que fuera posible obtener las áreas de las formas tautoméricas puras, como lo muestra la siguiente gráfica:

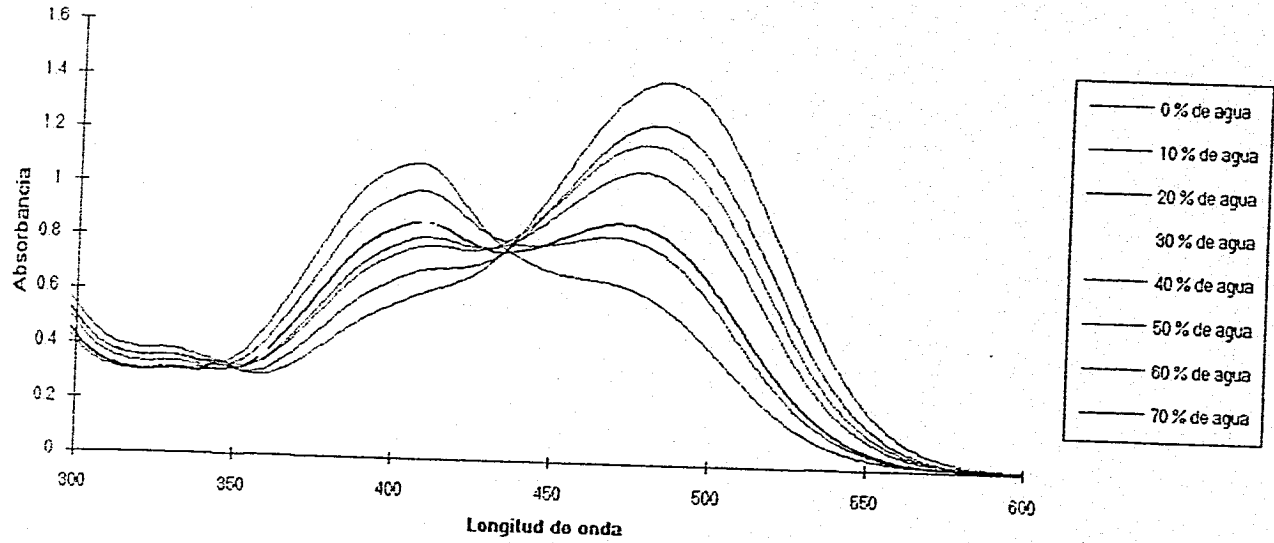


c) Nemesis, para estimar las estructuras moleculares más estables. Las formas tautoméricas calculadas por medio del programa computacional Nemesis se muestran en el Anexo C.

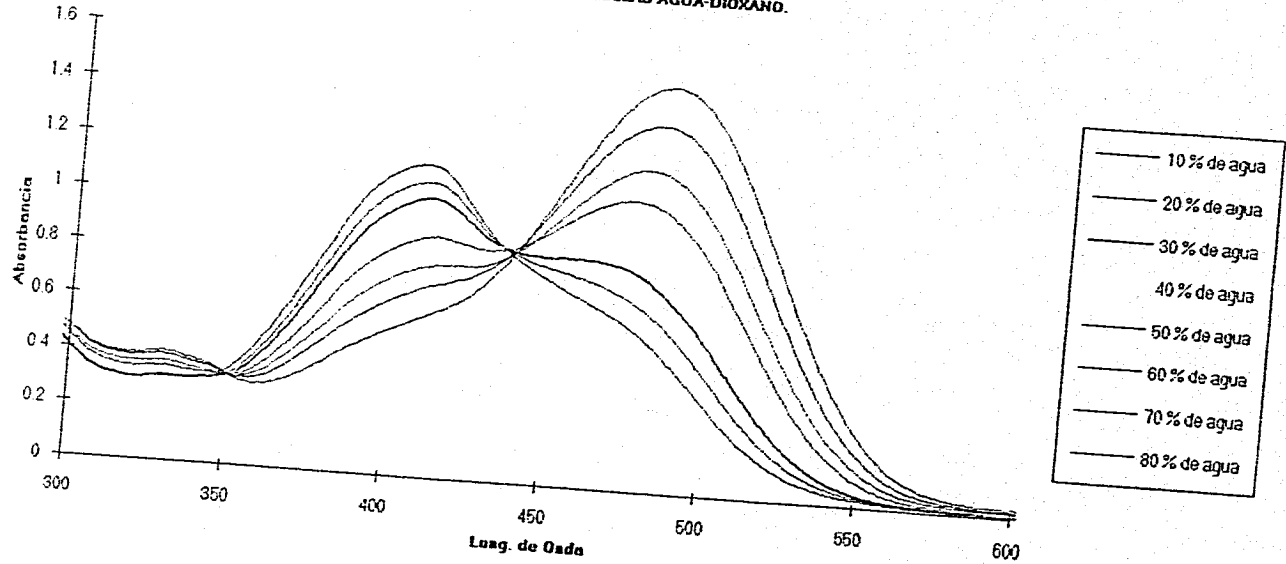
Adicionalmente, fueron calculados los espectros teóricos de las formas tautoméricas puras del 1-(2-piridilazo)-2-Naftol (PAN), usando los resultados de Croab y una hoja de cálculo. Finalmente fueron calculadas las constantes de acidez microscópicas para una relación 75% de agua y 25 % de etanol de este derivado piridilazo, considerando un sistema diprótico y dos tautómeros de la especie ácido-base neutra.

11.2.1 Espectros UV-Vis (absorbancia vs longitud de onda)
de los azo compuestos estudiados:

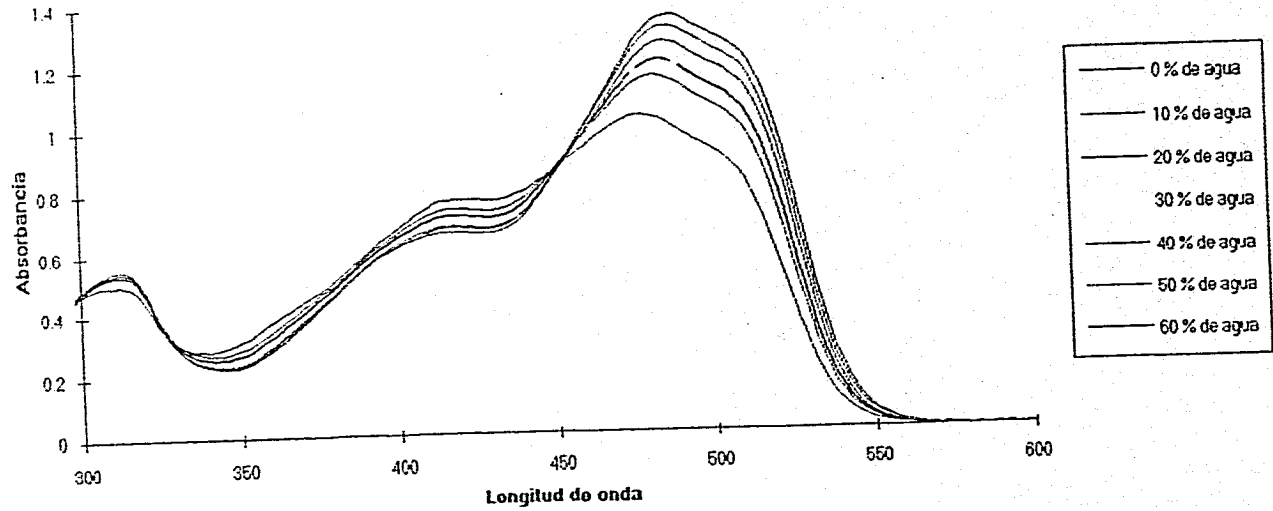
1-FENILAZO-4-NAFTOL EN MEZCLAS AGUA-ETANOL.



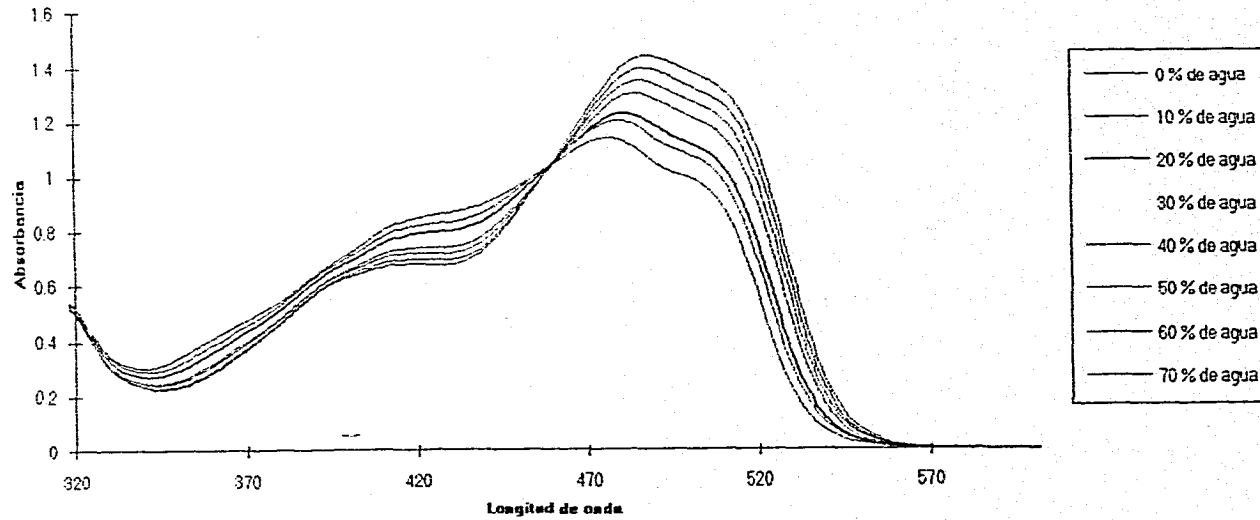
1-FENILAZO-4-NAFTOL EN MEZCLAS AGUA-DIOXANO.



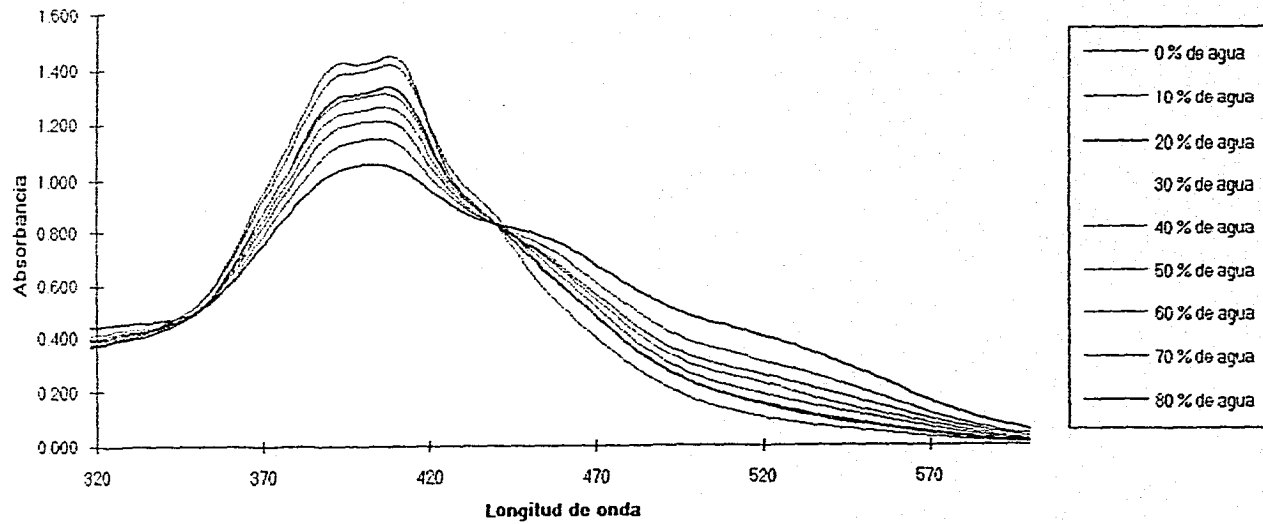
1-FENILAZO-2-NAFTOL EN MEZCLAS AGUA-ETANOL



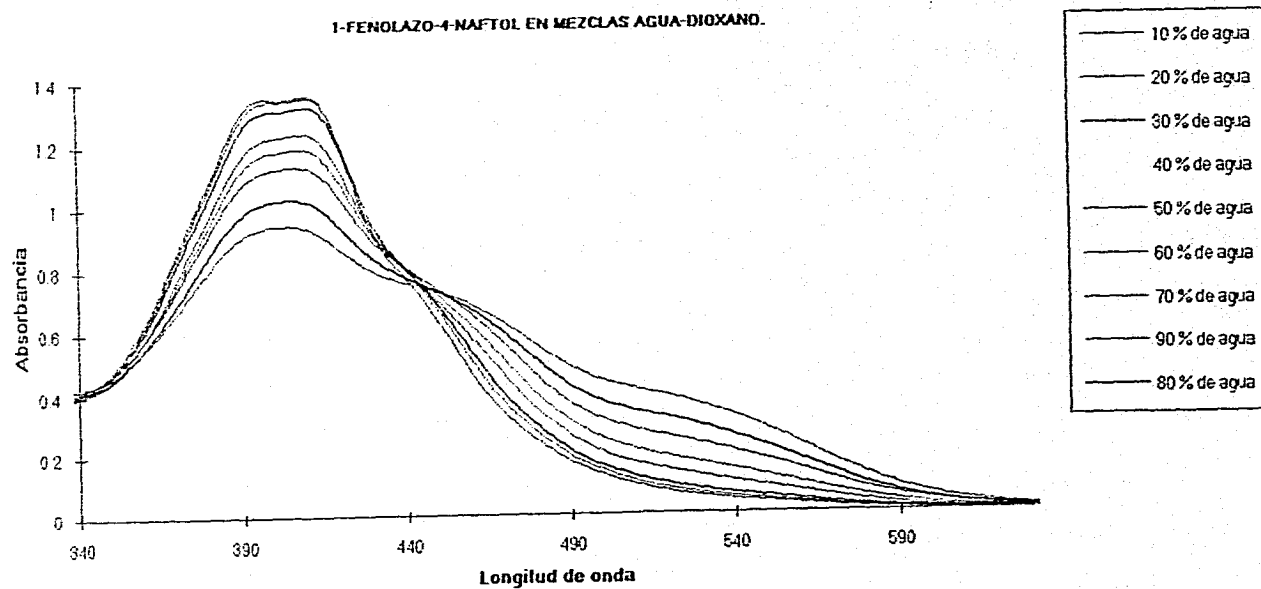
1-FENILAZO-2-NAFTOL EN MEZCLAS AGUA-DIOXANO.



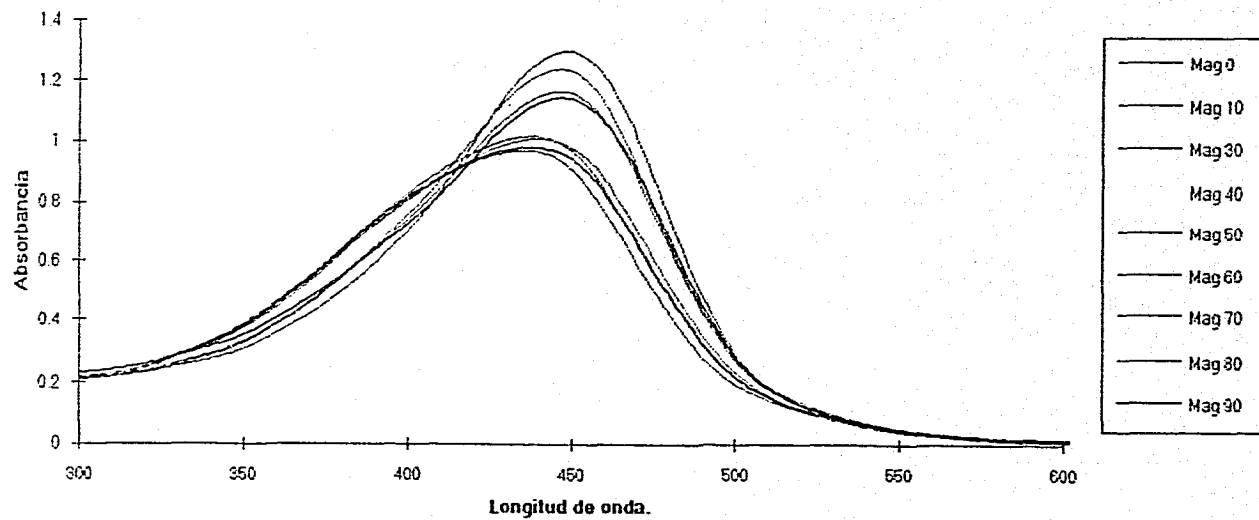
1-FENOLAZO-4-NAFTOL EN MEZCLAS AGUA-ETANOL



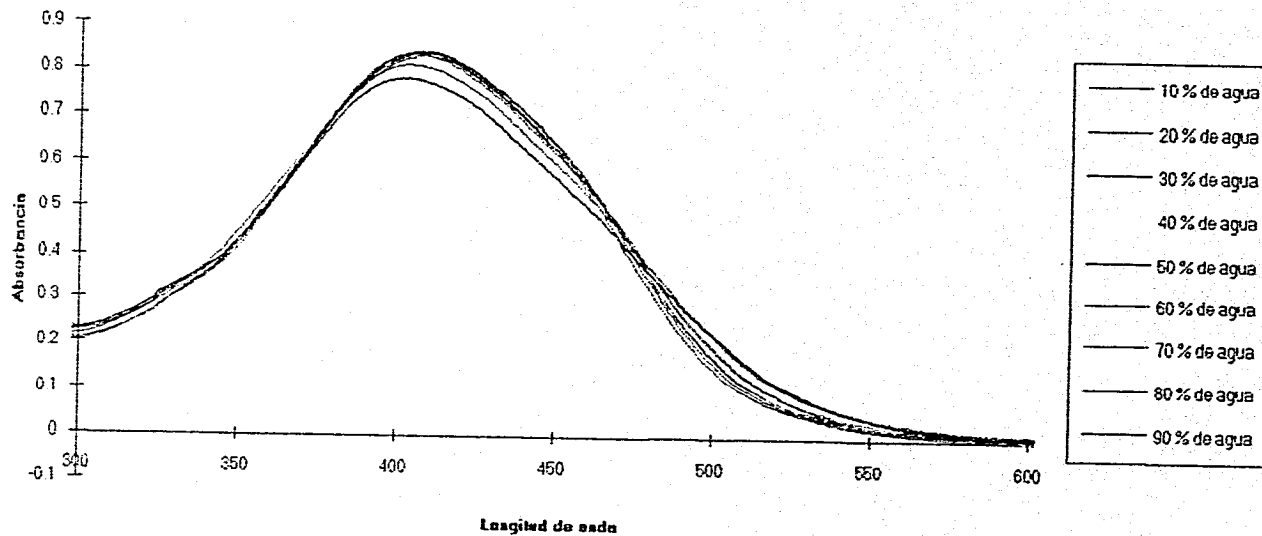
1-FENOLAZO-4-NAFTOL EN MEZCLAS AGUA-DIOXANO.

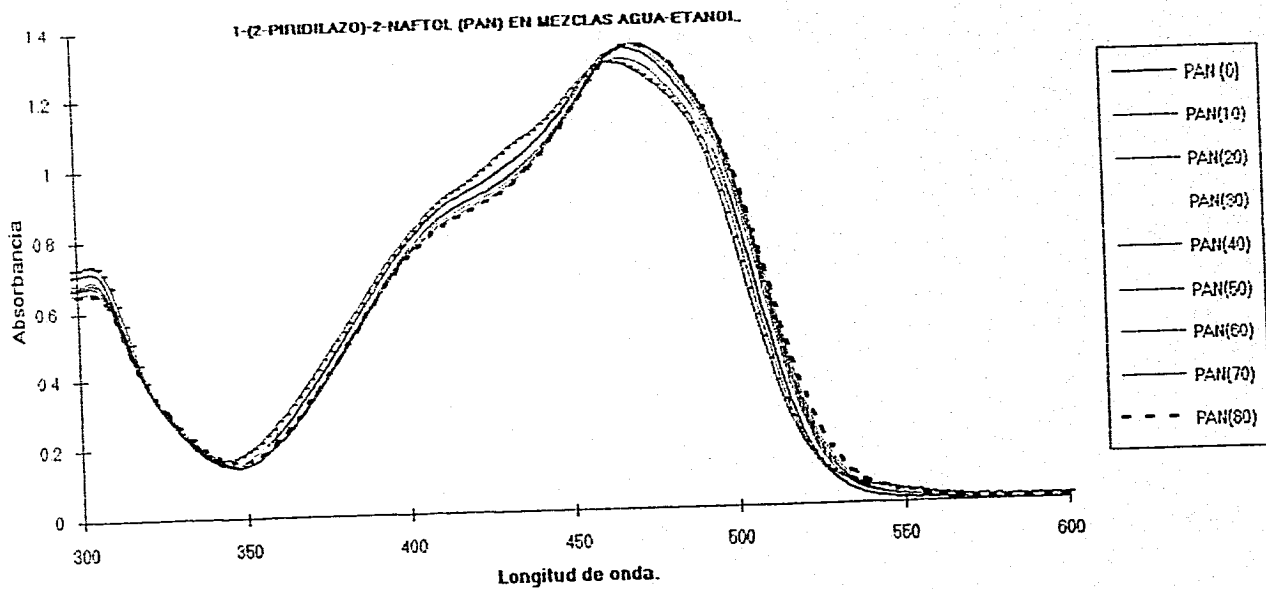


2,4-DIIHIDROXI-4'-NITROAZOBENCENO "MAGNESON I" EN MEZCLAS AGUA-ETANOL

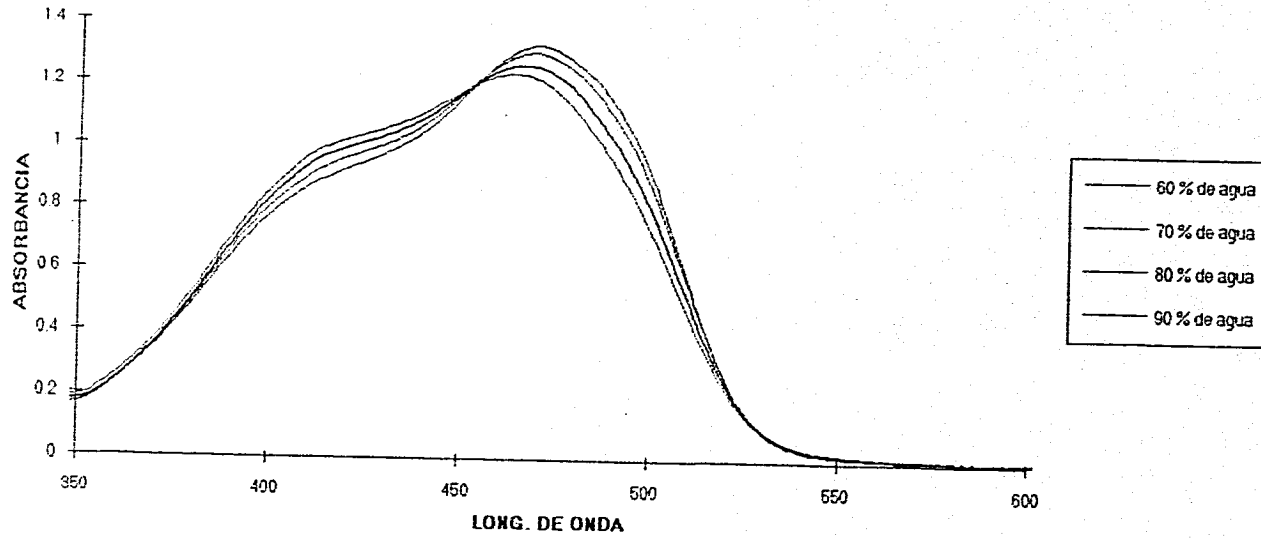


2,4-DIHDROXI-4'-NITROAZOBENCENO EN MEZCLAS AGUA-DIOXANO.

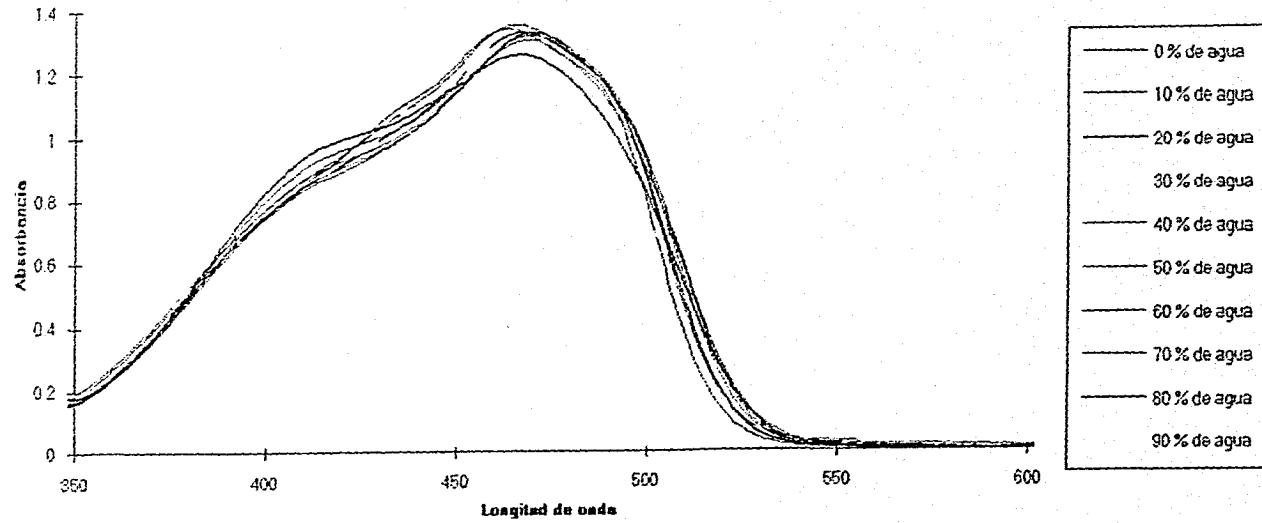




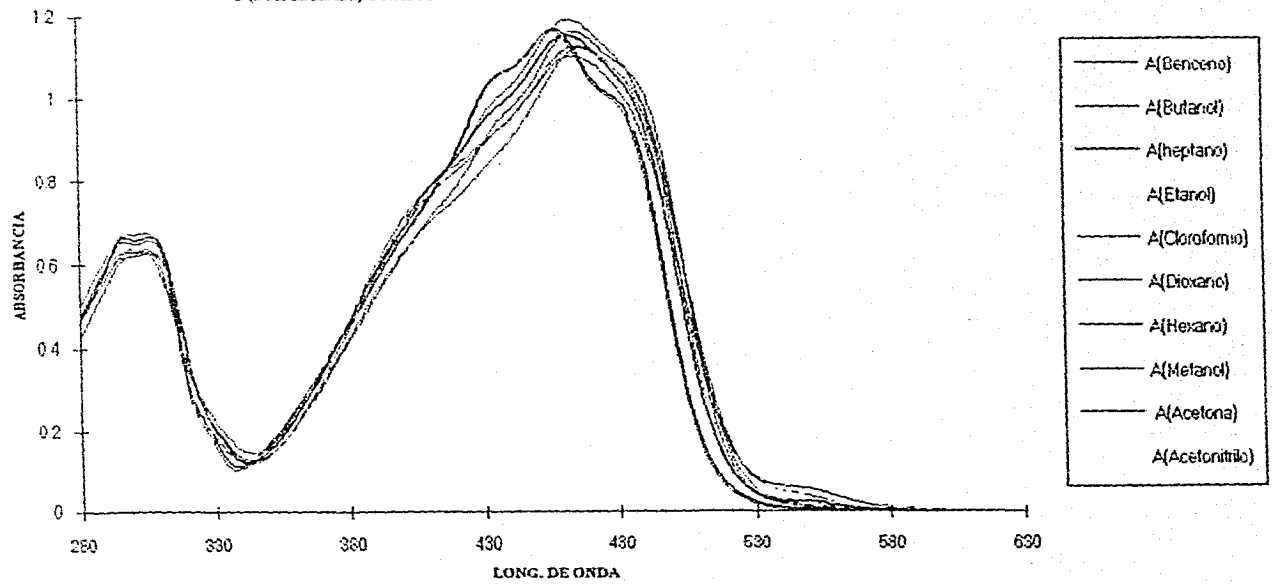
1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN) EN MEZCLAS AGUA-DIOXANO



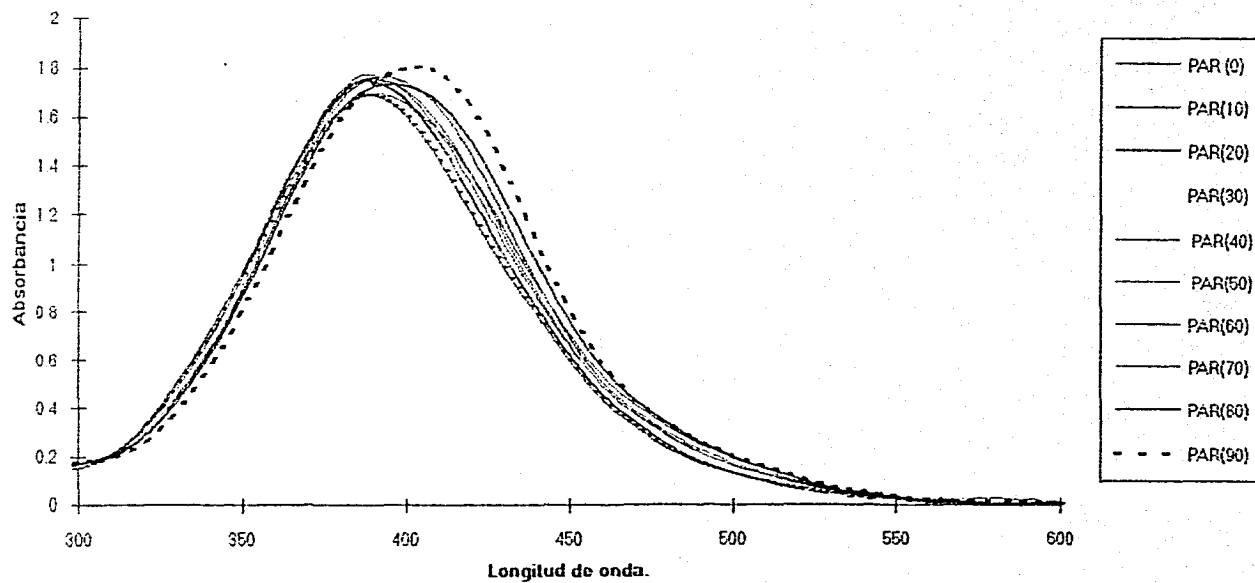
1-(2-PYRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN) EN MEZCLAS AGUA-DIOXANO



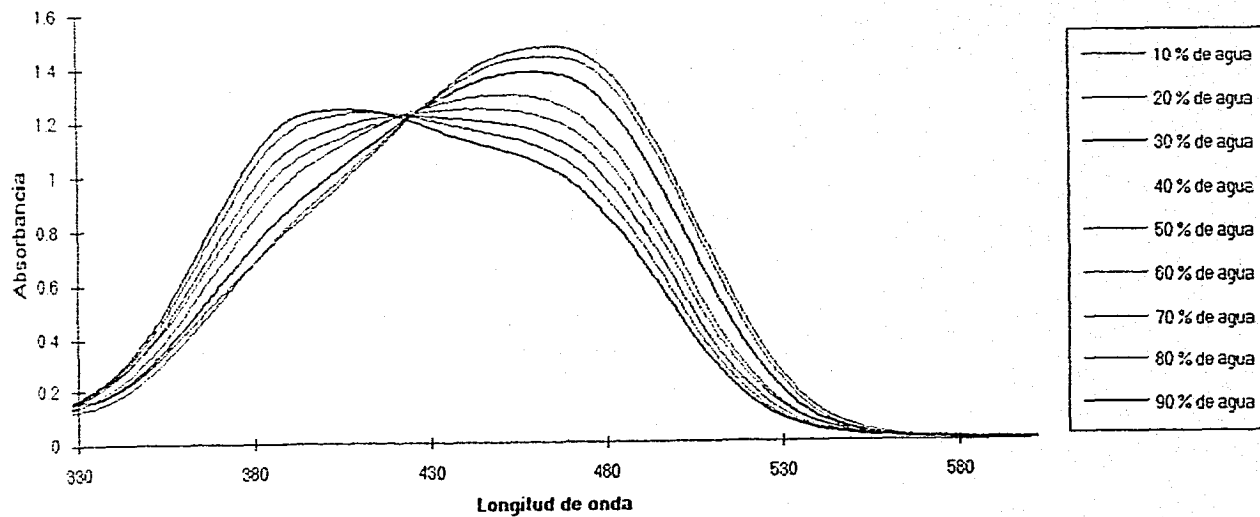
1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL PAN EN VARIOS SOLVENTES.



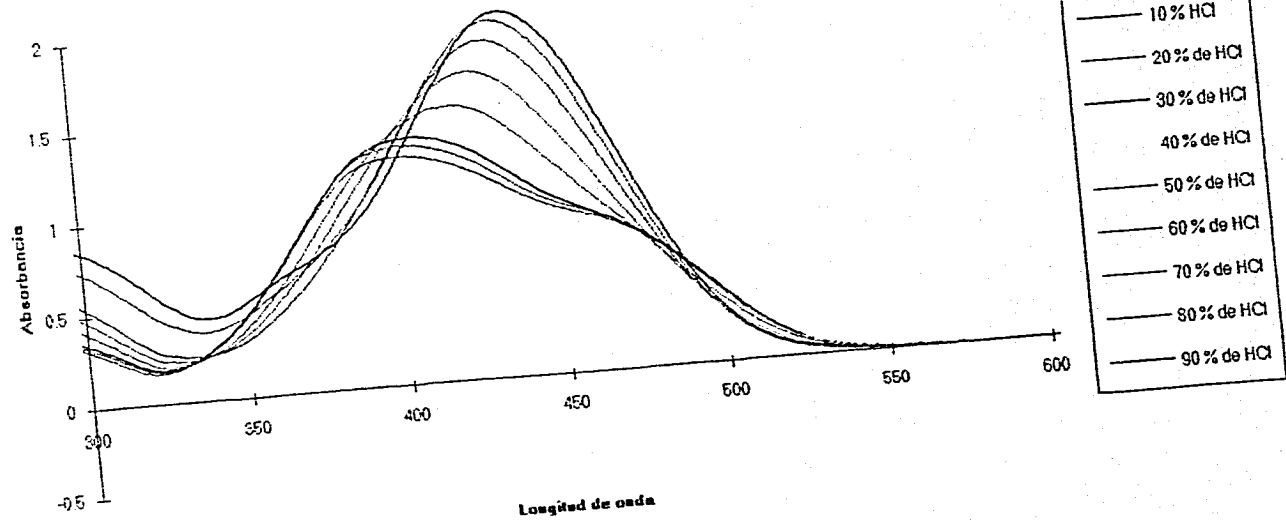
4-(2-PHIDILAZO)-RESORCINOL (PAR) EN MEZCLAS AGUA-ETANOL SIN AMORTIGUAR EL pH.



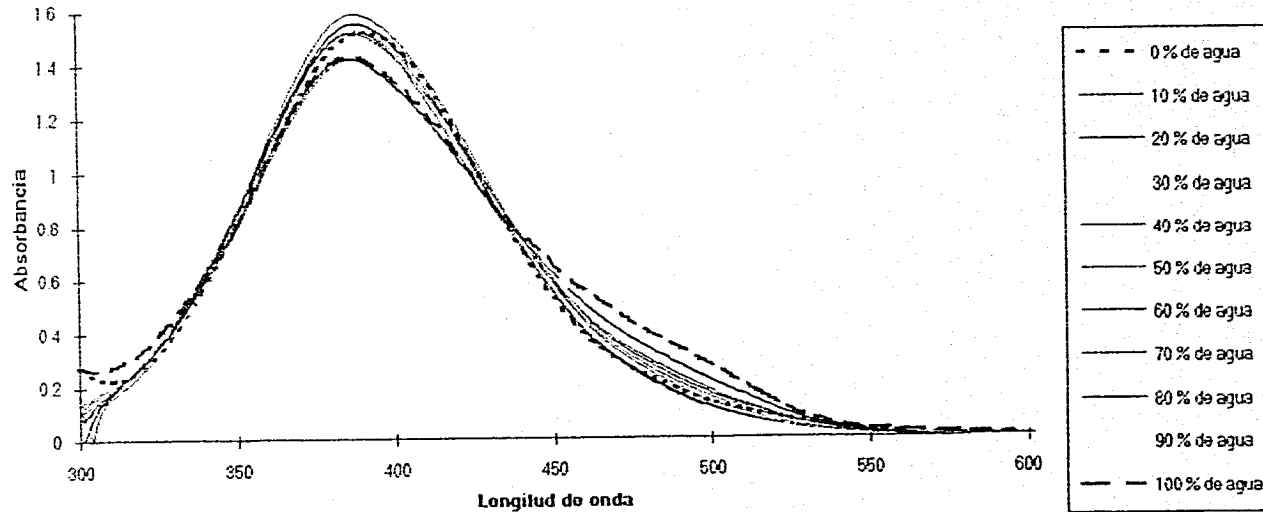
4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR) EN MEZCLAS AGUA-ETANOL pH APROXIMADO DE 0.



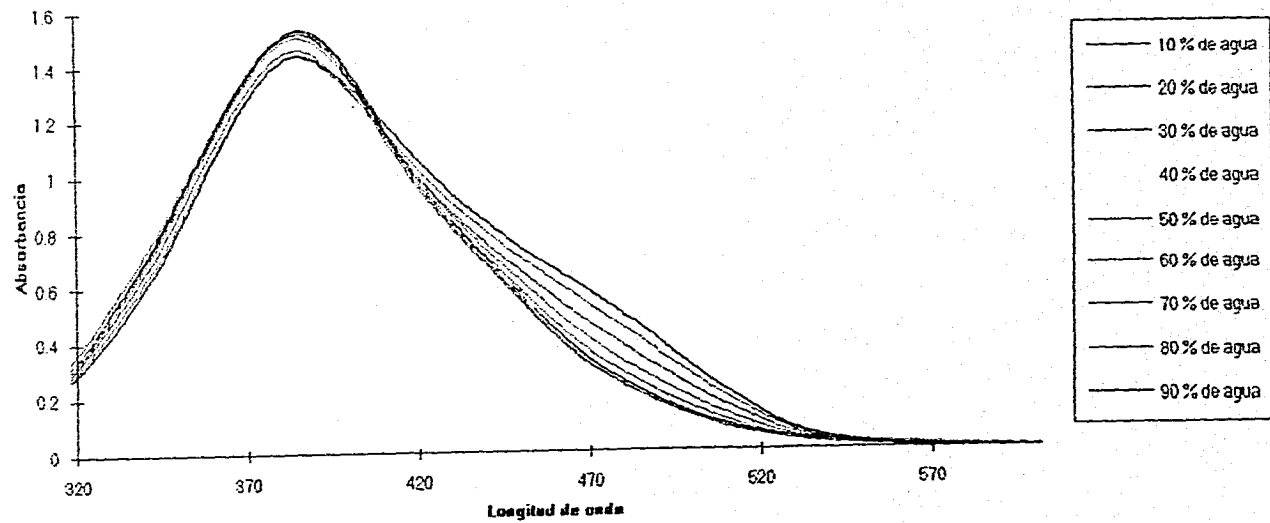
4-(2-PYRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR) EN DIVERSAS RELACIONES DE HCl CONCENTRADO.



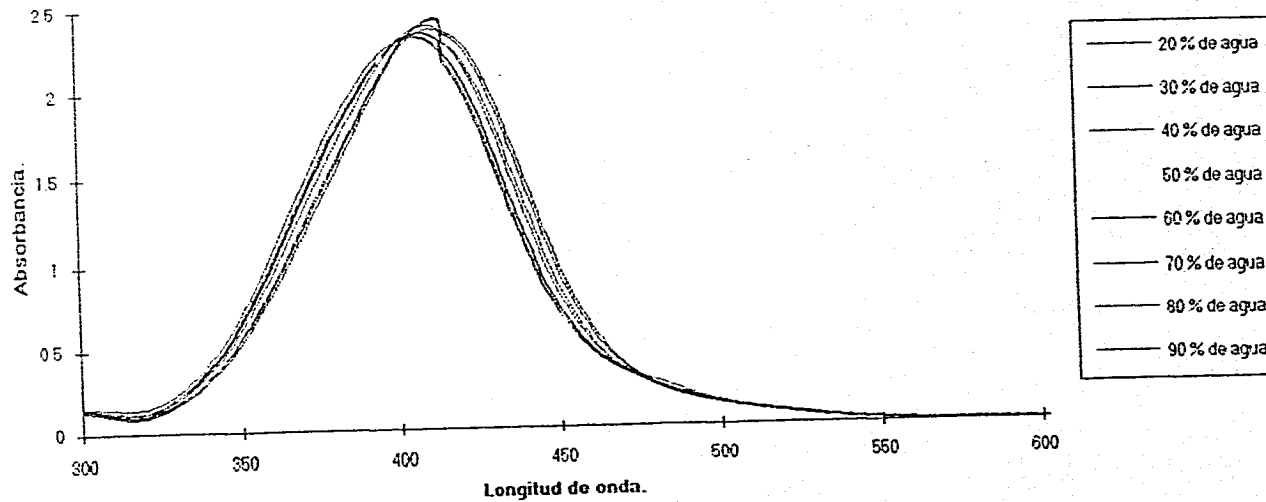
4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR) EN MEZCLAS AGUA-ETANOL, pH APROXIMADO DE 4.



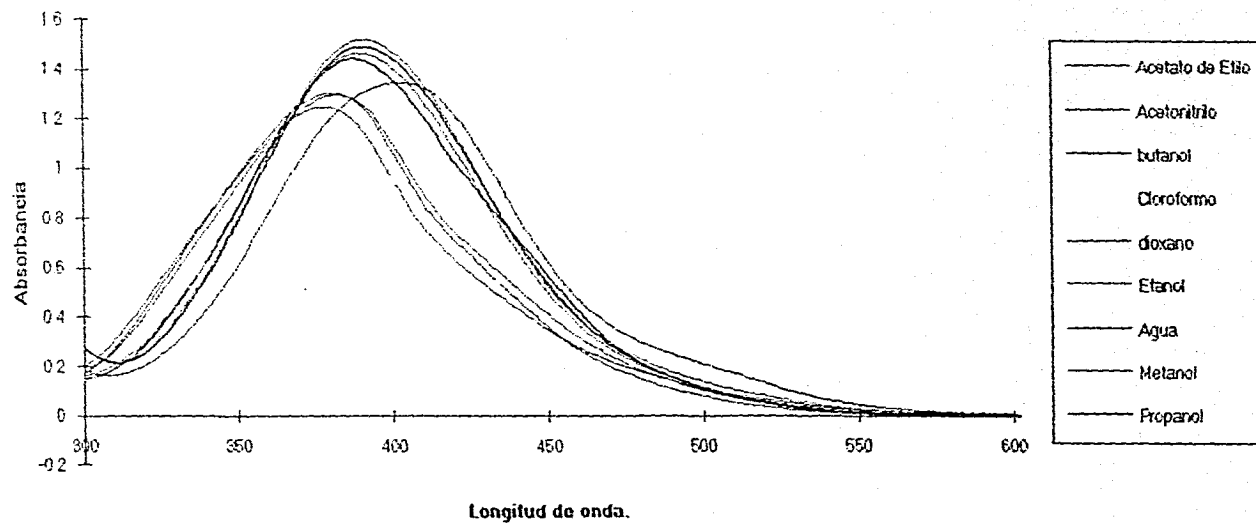
4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR) EN MEZCLAS AGUA-DIOXANO. pH APROXIMADO DE 4.



4-(2-PIRIDILAZO)-2-RESORCINOL (PAR) EN MEZCLAS AGUA-ETANOL, pH APROXIMADO DE 9.



4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR) EN VARIOS SOLVENTES.



11.2.2 RESULTADOS DE TRIANG Y SYBILA.

RESULTADOS DE TRIANG

COMPUESTO	ERROR	NUM. DE ESPECIES	COMPUESTO	ERROR	NUM. DE ESPECIES	COMPUESTO	ERROR	NUM. DE ESPECIES
1-fenilazo-4-naftol	0.003	3	PAR pH=0	0.003	3	1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)	0.001	3
agua-etanol	0.004	3	300-600	0.004	2	agua-dioxano	0.002	3
0-70%	0.005	2	agua-etanol	0.006	2	50-90%	0.003	2
300-600	0.006	2	10-90%	0.010	2	330-600	0.005	2
	0.010	2		0.020	1		0.006	1
	0.020	2		0.030	1		0.003	4
	0.030	2	PAR pH=4	0.001	3	PAN	0.004	4
	0.040	1	320-600	0.002	2	330-600	0.005	4
1-fenilazo-4-naftol	0.003	3	agua/dioxano	0.003	2	agua-dioxano	0.005	4
agua-dioxano	0.004	3		0.006	2	0-90%	0.006	2
10-80%	0.005	2		0.010	2		0.007	2
342-600	0.006	2		0.020	2		0.008	1
	0.020	2		0.030	1		0.009	1
	0.030	2		0.040	0		0.010	1
	0.040	0	PAR pH=9	0.000	5			
1-fenilazo-2-naftol	0.002	3	300-600	0.000	3			
agua-etanol	0.003	2	agua-etanol	0.000	2			
0-70%	0.006	2		0.001	2			
300-600	0.010	2		0.001	2			
	0.020	2		0.002	1			
	0.030	3		0.003	1			
1-fenilazo-2-naftol	0.001	3		0.006	1			
agua-dioxano	0.002	2		0.010	0			
0-70%	0.003	2		0.100	0			
320-600	0.010	2	PAR	0.001	3			
	0.020	1	300-600	0.002	2			
1-fenilazo-4-naftol	0.003	3	soluciones de HCl	0.003	2			
agua-etanol	0.004	2	10-70%	0.006	2			
10-90%	0.005	2		0.010	2			
340-600	0.006	2		0.015	1			
	0.010	2		0.020	0			
	0.020	2	PAR	0.002	3			
	0.030	2	300-600	0.003	3			
	0.040	0	soluciones de HCl	0.004	2			
1-fenilazo-4-naftol	0.003	3	10-90%	0.006	2			
agua-dioxano	0.004	2		0.010	2			
10-90%	0.006	2		0.020	0			
340-600	0.020	2	1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)	0.001	3			
	0.030	2	agua-etanol	0.001	3			
	0.040	0	10-70%	0.001	2			
Magneson 1	0.003	4	320-600	0.001	2			
agua-dioxano	0.004	4		0.003	2			
300-600	0.005	2		0.006	2			
	0.006	2		0.009	2			
	0.010	2		0.010	1			
	0.020	1						
	0.030	1						

RESULTADOS DE SYBILA:

Compuesto	1	2	3	Compuesto	1	2	3
FADS				PANES			
1	94.4026	94.3995	94.4035	1	99.8908	99.8461	99.8452
2	99.9758	99.9812	99.9761	2	99.9831	99.9961	99.9938
3	99.9985	99.9978	99.9987	3	99.9943	99.9994	99.9994
4	99.9998	99.9993	99.9998	4	99.9994	99.9997	99.9998
FANS				PANSS			
1	96.5681	96.2397	96.2644	1	98.8160	99.6086	99.6808
2	99.8647	99.9808	99.9736	2	99.9405	99.9620	99.9551
3	99.9940	99.9985	99.9990	3	99.9809	99.9934	99.9945
4	99.9994	99.9995	99.9996	4	99.9925	99.9964	99.9977
FQDS				PAR4ES			
1	99.4330	99.3012	99.3039	1	99.8762	99.8258	99.8344
2	99.9590	99.9978	99.9964	2	99.9676	99.9690	99.9764
3	99.9920	99.9995	99.9995	3	99.9904	99.9903	99.9873
4	99.9987	99.9997	99.9998	4	99.9982	99.9984	99.9987
FENS				PAR9ES			
1	99.6056	99.5087	99.5068	1	99.7443	99.6760	99.6798
2	99.9700	99.9969	99.9953	2	99.9786	99.9977	99.9971
3	99.9969	99.9988	99.9988	3	99.9942	99.9993	99.9995
4	99.9991	99.9995	99.9996	4	99.9993	99.9997	99.9997
FQDS				PARD4S			
1	98.6581	98.5071	98.4887	1	99.7259	99.6421	99.6398
2	99.9256	99.9853	99.9819	2	99.9723	99.9974	99.9969
3	99.9886	99.9988	99.9993	3	99.9978	99.9992	99.9993
4	99.9996	99.9996	99.9997	4	99.9996	99.9997	99.9998
FONS				PAR1CLS			
1	98.7907	98.7944	98.7905	1	99.0917	98.6396	98.6404
2	99.9966	99.9970	99.9967	2	99.8943	99.9647	99.9648
3	99.9986	99.9989	99.9988	3	99.9888	99.9991	99.9992
4	99.9997	99.9996	99.9997	4	99.9997	99.9998	99.9999
PANDS				PARHCLS2			
1	99.8367	99.8036	99.8042	1	98.0946	97.9087	97.9094
2	99.9916	99.9983	99.9977	2	99.7552	99.8027	99.7935
3	99.9987	99.9997	99.9999	3	99.9667	99.9887	99.9924
4	99.9999	100	100	4	99.9898	99.9977	99.9991
PANDS2				5	99.9995	99.9999	99.9999
1	99.8421	99.8266	99.7958	PARDES			
2	99.9393	99.9558	99.9256	1	98.7162	98.6549	98.6563
3	99.9867	99.9922	99.9999	2	99.9600	99.9875	99.9889
4	99.9959	99.9972	99.9995	3	99.9896	99.9966	99.9979
				4	99.9971	99.9995	99.9996

	Disolvente	Long. de Onda	Relaciones
FADS	agua-dioxano	300-600 (50)	10-80%(8)
FANS	agua-etanol	320-600 (46)	0-70%(8)
FQDS	agua-dioxano	320-600(48)	0-70%(8)
FENS	agua-etanol	300-600 (31)	0-70%(8)
FQDS	agua-dioxano	340-630 (50)	10-90%(9)
FONS	agua-etanol	340-600(45)	10-90%(9)
MADS	agua-dioxano	300-600 (50)	0-80% (9)
PANDS	agua-dioxano	330-600(50)	50-90% (5)
PANDS2	agua-dioxano	330-600(50)	0-80%(10)
PANES	agua-etanol	320-600 (47)	0-80% (9)
PANSS	solventes	332-600 (45)	
PAROES	agua-etanol (pH=0)	300-600 (50)	10-90% (9)
PAR4ES	agua-etanol (pH=4)	300-600 (50)	10-90% (9)
PAR8ES	agua-etanol (pH=8)	300-600 (50)	20-90% (8)
PARD4S	agua-dioxano (pH=4)	320-600 (47)	10-90% (9)
PARHCLS	HCl-agua	300-600 (50)	10-70% (7)
PARHCLS2	HCl-agua	300-600 (50)	10-90%(9)

MADS			
1	99.9170	99.9158	99.9135
2	99.9825	99.9864	99.9825
3	99.9967	99.9968	99.9984
4	99.9981	99.9995	99.9994

11.2.3 CONSTANTES TAUTOMÉRICAS CALCULADAS.

1-fenilazo-4-naftol

Mezclas agua-etanol

% de agua	A(3+4)	H(5+6)	X(A)	X(H)	KT	KT Stoyanov
0	5921.6	1268.3	0.8276	0.1673	0.2022	0.240
10	5454.9	1802.6	0.7624	0.2378	0.3119	0.338
20	4760.2	2087.1	0.6653	0.2753	0.4138	0.420
30	4888.3	2385.2	0.6832	0.3146	0.4605	
40	4516.3	2782.9	0.6312	0.3671	0.5816	0.587
50	4358.6	3121.0	0.6092	0.4117	0.6759	0.655
60	3506.5	3738.8	0.4901	0.4932	1.0064	0.801
70	3220.9	4202.2	0.4502	0.5543	1.2314	1.105

$b = 7580.499658$
 $m = -1.059478196$
 $r = -0.996569973$
 $A_0 = 7154.936921$
 $H_0 = 7580.499658$

1-fenilazo-4-naftol

Mezclas agua-dioxano

% de agua	A(3+4)	H(5+6)	X(A)	X(H)	$K_t = X(H)/X(A)$
10	4449.6	2065.5	0.7661	0.2430	0.3172
20	4247.1	2381.3	0.7312	0.2801	0.3831
30	3700.4	2942.7	0.6371	0.3462	0.5433
40	3517.5	3269.2	0.6056	0.3846	0.6350
50	3115.3	3922.5	0.5364	0.4614	0.8603
60	2840.4	4189.9	0.4890	0.4929	1.0078
70	2691.6	4692.3	0.4634	0.5520	1.1911
80	2222.1	5341.0	0.3826	0.6283	1.6422

$b = 8500.786661$
 $m = -1.463631022$
 $r = -0.994902372$
 $A_0 = 5808.012084$
 $H_0 = 8500.786661$

1-fenilazo-2-naftol

Mezclas agua-etanol

% de agua	A(2+3)	H(4+5+6)	X(A)	X(H)	Kt
0	4502.3	2678.8	0.6841	0.3087	0.4513
10	4193.5	3260.9	0.6372	0.3758	0.5898
20	4114.3	3397.6	0.6251	0.3916	0.6264
30	3877.4	3526.4	0.5891	0.4064	0.6899
40	3839.7	3606.4	0.5834	0.4156	0.7124
50	3652.1	3875.6	0.5549	0.4467	0.8049
60	3494.0	4054.1	0.5309	0.4672	0.8801

b=	8676.92789
m=	-1.31835253
r=	-0.99217756
Ao=	6581.64464
Ho=	8676.92789

1-fenilazo-2-naftol

Mezclas agua-dioxano.

% de agua	A(2+3)	H(4+5+6)	X(A)=A/Ao	X(H)=H/Ho	Kt=X(H)/X(A)
0	5626.0	2502.6	0.6387	0.3605	0.5644
10	5505.5	2668.8	0.6250	0.3844	0.6151
20	5074.9	2917.1	0.5761	0.4202	0.7294
30	4803.9	3073.9	0.5454	0.4428	0.8119
40	4516.8	3335.4	0.5128	0.4805	0.9370
50	4449.2	3463.0	0.5051	0.4988	0.9876
60	4235.6	3671.4	0.4808	0.5289	1.0998
70	4171.2	3805.8	0.4735	0.5482	1.1577

b=	6942.1036
m=	-0.78810371
r=	-0.991133
Ho=	6942.1036
Ao=	8808.61687

1-fenolazo-4-naftol

Mezclas isomolares agua-etanol

% de agua	A(1 + 2 + 3)	H(4 + 5)	X(A) = A/Ao	X(H) = H/Ho	Kt = X(H)/X(A)
10	6445.5	2113.8	0.7942	0.2561	0.3225
20	5978.5	2139.0	0.7366	0.2592	0.3518
30	5892.8	2310.4	0.7261	0.2799	0.3855
40	5865.5	2416.9	0.7227	0.2928	0.4052
50	4905.9	3245.9	0.6045	0.3933	0.6506
60	4872.0	3285.9	0.6003	0.3981	0.6632
70	4565.2	3605.1	0.5625	0.4368	0.7765
80	4480.5	3885.4	0.5521	0.4707	0.8527
90	4279.7	3923.7	0.5273	0.4754	0.9015

b = 8253.84941

m = -1.01700317

r = -0.99907171

Ao = 8115.85414

Ho = 8253.84941

1-fenolazo-4-naftol

Mezclas agua-dioxano.

% de agua	A(1 + 2 + 3 + 4)	H(5 + 6)	X(A) = A/Ao	X(H) = H/Ho	Kt = X(H)/X(A)
10	6265.8	2372.5	0.7337	0.2629	0.3583
20	6105.0	2572.7	0.7148	0.2851	0.3988
30	6090.1	2604.0	0.7131	0.2885	0.4046
40	5823.7	2973.5	0.6819	0.3295	0.4832
50	5483.5	3154.3	0.6421	0.3495	0.5444
60	5459.5	3253.4	0.6393	0.3605	0.5639
70	5441.8	3463.7	0.6372	0.3838	0.6023
80	4853.8	3850.5	0.5683	0.4267	0.7507
90	4255.6	4566.0	0.4983	0.5059	1.0154

b = 9024.67823

m = -1.05669653

r = -0.99720923

Ao = 8540.46355

Ho = 9024.67823

PAN mezclas agua-etanol

% de agua	H (7+6+5)	A(4+3+2)	X(A)	X(H)	Kt = XH/XA
10	1981.1	5254.5	0.7119	0.2752	0.3866
20	2110.6	5280.1	0.7153	0.2932	0.4099
25	2107.6	5252.8	0.7116	0.2928	0.4114
30	2164.2	5147.7	0.6974	0.3007	0.4311
40	2204.0	5104.3	0.6915	0.3062	0.4428
50	2224.6	5102.7	0.6913	0.3090	0.4470
60	2366.8	4937.5	0.6689	0.3288	0.4915
70	2462.9	4807.9	0.6514	0.3422	0.5253
80	3001.5	4331.7	0.5869	0.4170	0.7105

$B = 7381.25985$
 $m = -1.02541932$
 $r = -0.99798$
 $A_o = 7381.25985$
 $H_o = 7198.28436$

PAN Mezclas agua-dioxano.

% de agua	A(2+3+4)	H(5+6+7)	X(A)	X(H)	Kt
60	5679.7	1703.7	0.7751	0.2246	0.2898
70	4953.0	2481.1	0.6759	0.3271	0.4839
80	4904.5	2494.9	0.6693	0.3289	0.4914
90	4830.3	2577.7	0.6592	0.3398	0.5155

$b = 7585.32417$
 $m = -1.03517352$
 $r = -0.99923547$
 $A_o = 7327.58713$
 $H_o = 7585.32417$

PAN EN VARIOS SOLVENTES

A(2+3+4)	H(5+6+7)	X(A)	X(H)	KT	Solventes	Const. Dielec.	omento dipol	EF
4983.0	1518.1	0.6751	0.2109	0.3124	Metanol	32.7	1.70	55.59
4747.9	1717.3	0.6432	0.2386	0.3709	Etanol	24.55	1.69	41.49
4397.6	2087.4	0.5958	0.2900	0.4867	Butanol	17.5	1.66	29.05
4999.7	1561.3	0.6774	0.2169	0.3202	Acetona	20.7	2.88	59.62
4915.1	1639.5	0.6659	0.2278	0.3420	Acetonitrilo	37.5	3.92	147.00
4712.1	1698.1	0.6384	0.2359	0.3695	Benceno	2.275	0	0
4355.3	1821.3	0.5900	0.2530	0.4288	Cloroformo	4.81	1.01	4.86
4869.5	1858.9	0.6597	0.2582	0.3914	Dioxano	2.209	0	0
5305.2	1149.5	0.7187	0.1597	0.2222	Heptano	1.92	0	0
5499.0	910.5	0.7450	0.1265	0.1698	Hexano	1.89	0.10	0.19

Ao= 7381.25985

Ho= 7198.28436

PAR EN MEZCLAS AGUA-ETANOL pH=0

% de agua	T1(1+2)	T2(3+4)	X(T1)	X(T2)	KT
10	4517.1	5158.8	0.4960	0.5148	0.9634
20	4693.5	4782.5	0.5153	0.4773	1.0798
30	4877.1	4598.0	0.5355	0.4588	1.1670
40	5262.6	4248.3	0.5778	0.4240	1.3629
50	5279.2	4175.3	0.5796	0.4167	1.3911
60	5486.9	4122.6	0.6024	0.4114	1.4643
70	5530.1	3918.8	0.6072	0.3911	1.5526
80	5610.2	3902.0	0.6160	0.3894	1.5819
90	5732.0	3720.4	0.6293	0.3713	1.6951

b = 10020.7051
 m = -1.10023038
 r = -0.99259384
 T1o = 9107.82446
 T2o = 10020.7051

PAR EN MEZCLAS AGUA-ETANOL pH=9.

% de agua	A(1+2)	H(3+4)	X(A) = A/Ao	X(H) = H/Ho	Kt = X(H)/X(A)
20	9159.7	3038.3	0.7436	0.2622	0.3526
30	8024.3	3927.5	0.6515	0.3389	0.5203
40	7420.1	4568.3	0.6024	0.3942	0.6545
50	6887.6	5196.5	0.5592	0.4485	0.8020
60	6615.1	5439.1	0.5370	0.4694	0.8740
70	5809.5	5926.9	0.4716	0.5115	1.0845
80	5374.4	6598.4	0.4363	0.5694	1.3051
90	4871.6	7052.0	0.3955	0.6086	1.5388

b = 11587.3237
 m = -0.94072057
 r = -0.99696444
 Ao = 12317.498
 Ho = 11587.3237

PAR EN MEZCLAS AGUA-DIOXANO pH=4.

% de agua	A(1+2)	H(3-4)	X(A) = A/Ao	X(H) = H/Ho	Kt = X(H)/X(A)
10	10068.5	315.4	0.9766	0.0279	0.0286
20	9821.8	543.5	0.9527	0.0481	0.0505
30	9746.6	622.4	0.9454	0.0551	0.0583
40	9500.4	829.0	0.9215	0.0734	0.0797
50	9429.4	948.8	0.9146	0.0840	0.0919
60	9291.1	1126.0	0.9012	0.0997	0.1106
70	8925.8	1439.4	0.8657	0.1274	0.1472
80	8800.5	1638.5	0.8536	0.1451	0.1700
90	8546.6	2022.8	0.8290	0.1791	0.2160

b = 11294.4968
 m = -1.09549393
 r = -0.99580575
 Ao = 10309.9584
 Ho = 11294.4968

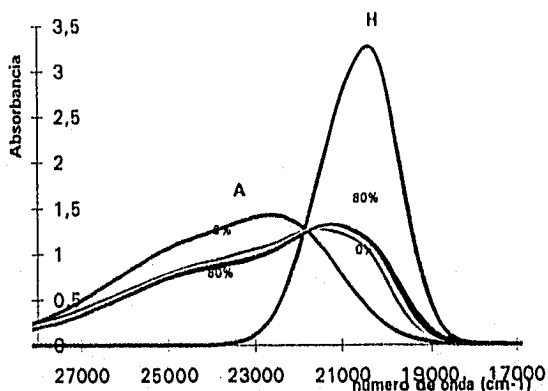
11.2.4 CONSTANTES DE ACIDEZ MICROSCÓPICAS DEL PAN Y ESPECTROS CALCULADOS DE LAS FORMAS TAUTOMÉRICAS PURAS.

Los pKa's microscópicos para una relación 25 % de agua y 75% de etanol fueron calculados para la molécula de PAN, considerando las fórmulas deducidas para un sistema $H_2L^+/HL/L^-$ y dos tautómeros HT_H y HT_A (sección 7.2) y las constantes de tautomerismo y acidez macroscópicas⁸³ de dicha relación porcentual. A continuación se muestran los valores obtenidos:

$pK_{H_2}^{H_2L^+}$	1.397	$pK_{H_1}^{HL}$	11.1754
$pK_{HT_A}^{H_2L^+}$	1.5467	$pK_{L_1^+}^{HT_A}$	11.0257
$pK_{T_H}^{H_2L^+}$	1.9324	$pK_{L_2^+}^{HT_H}$	10.6400

En el caso de un sistema diprótico, es fácil inferir que cuando la K_T tiende a cero, el $pK_{HT_A}^{H_2L^+}$ y el $pK_{L_1^+}^{HT_A}$ se aproximan al $pK_{H_1}^{HL}$ y $pK_{H_1}^{HL}$, respectivamente. De igual forma, cuando la K_T tiende al infinito, el $pK_{T_H}^{H_2L^+}$ y $pK_{L_2^+}^{HT_H}$ se aproximan al $pK_{H_2}^{HL}$ y $pK_{H_1}^{HL}$. Adicionalmente, cuando la $K_T=1$ el $pK_{HT_A}^{H_2L^+} = pK_{T_H}^{H_2L^+}$ y el $pK_{L_1^+}^{HT_A} = pK_{L_2^+}^{HT_H}$.

A continuación son presentados los espectros de Absorción del PAN en diferentes relaciones porcentuales (v/v) de agua-etanol junto con los espectros de absorción calculados para las formas tautoméricas puras A y H:



11. 2.1 OBSERVACIONES

Los sistemas estudiados fueron cinéticamente estables, ya que su coloración y espectros UV-Vis permanecían constantes con el paso del tiempo.

Únicamente las relaciones 80 y 90 % de agua, mostraban precipitado, así como las relaciones de 10 % para los casos de medios amortiguados. Los amortiguadores utilizados no mostraron interacción con el compuesto en estudio.

Las soluciones isomolares de los compuestos: 1-fenilazo-4-naftol, 1-fenolazo-4-naftol, 1-fenilazo-2-naftol, en mezclas agua-etanol y agua-dioxano presentaron un cambio notorio en la coloración que cambiaba de amarillo a naranja ó rojo. Las soluciones de PAR a pH=0 manifestaron un cambio de coloración que iba de rojo a amarillo. Los espectros del PAN y el PAR (pH=4 y pH=9) exhibieron un cambio casi imperceptible en la coloración con el cambio de disolventes.

12. ANÁLISIS y DISCUSIÓN DE RESULTADOS:

12.1 CARACTERÍSTICAS ESPECTRALES:

Los resultados de espectroscopía de masas presentan que existe relación entre el pico base y el peso molecular del compuesto sintetizado, como se observa en la siguiente tabla:

AZO COMPUESTO	PESO MOLECULAR	PICO BASE
1-fenilazo-4-naftol	248	248
1-fenilazo-2-naftol	248	248
1-fenolazo-4-naftol	264	264
Magneson I	259	259

Los espectros de I.R. (realizados con pastillas de KBr) presentan las siguientes bandas características:

AZO COMPUESTO	--N ≡ N--	--C = C--	R - OH	=C _{sp²} -H	-NO ₂
1-fenilazo-4-naftol	1541.519 (BANDA MUY AGUDA)	1597.974 (BANDA MUY AGUDA)	3410.052 (BANDA MEDIANA)	3066.126	—
1-fenilazo-2-naftol	1502.094 (BANDA MUY AGUDA)	1619.578 (BANDA MUY AGUDA Y PEQUEÑA)	3410.052 (BANDA ANCHA)	3030 aprox.	—
1-fenolazo-4-naftol	1511.286 (BANDA MUY AGUDA)	1590.732 (BANDA MUY AGUDA)	3410.502 Y 3305.898 (BANDAS AGUDAS PEQUEÑAS)	3058.205	—
Magneson I	1512.181 (BANDA MUY AGUDA)	1595.080 (BANDA MUY AGUDA)	3399.786 Y 3152 (BANDA ANCHA)	3050.879	1339.217 (BANDA AGUDA Y GRANDE)

Es conocido, que las señales de los hidrógenos aromáticos se presentan entre 6-9 ppm y la de los hidrógenos fenólicos entre 4-7.5 ppm; la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares ó sustituyentes anexos hacen que dicha señal aparezca en campos más bajos. De los resultados de RMN H¹, es posible concluir lo siguiente:

El espectro del 1-fenilazo-2-Naftol presenta la integración de 11 hidrógenos aromáticos en la región de 6.9 -8.6 ppm. La señal del hidrógeno correspondiente al grupo hidroxilo no se aprecian debido a la limitación de la escala (3-8.8 ppm), ya que el hidrógeno al formar un puente de hidrógeno intramolecular presenta una señal desplazada a campos más bajos (12.5-5.5 ppm)¹²⁶.

El espectro del magneson 1, presenta las señales de los hidrógenos aromáticos en un intervalo de 6-9 ppm; entre 8-8.5 ppm, es posible observar dos dupletes correspondientes a los hidrógenos del arilo donde el grupo nitro se encuentra en posición para con el grupo azo.

El espectro del 1-Fenolazo-4-naftol, muestra las señales de 10 hidrógenos aromáticos en el intervalo de 6-9 ppm, y de los dos hidrógenos hidroxílicos entre 10-11 ppm.

12.2 JUSTIFICACIÓN TEÓRICA DE LAS K_T Y ANÁLISIS COMPARATIVO.

El equilibrio tautomérico del 1-fenilazo-4-naftol, 1-fenilazo-2-naftol, 1-fenolazo-4-naftol, PAN y PAR mostró ser sensible en mayor o menor grado, a modificaciones en la naturaleza del disolvente. Debido a lo anterior, los espectros presentaron un incremento ó disminución en las bandas de absorción, lo cual puede ser asociado con un cambio en la concentración de una especie tautomérica en particular. Así, un aumento en el % de agua originaba por lo general un incremento en la concentración de la forma tautomérica quinonahidrazona (H) y la banda derecha del espectro de absorción. Complementariamente, la banda izquierda decrecía debido a la disminución de la concentración de la forma tautomérica azo (A).

12.2.1 1-FENILAZO-4-NAFTOL :

Los valores de constantes tautoméricas obtenidos para este azo compuesto en mezclas agua-etanol son similares a los reportados por S. Stoyanov, encontrándose la mayor diferencia en las últimas dos relaciones. Adicionalmente se reportó la K_T correspondiente a la relación de 30% de agua.

Es posible hacer las siguientes observaciones del 1-fenilazo-4-naftol en las mezclas agua-etanol y agua-dioxano:

a) La forma más estable es la azo [C-1], predominando esta forma hasta el 50% de agua en ambos sistemas; lo cual, es congruente con los resultados del programa computacional Nemesis, ya que la forma A es energéticamente más estable. Por otra parte, la forma H [C-2] es la más polar por lo que en ambos sistemas se ve favorecida con el incremento de agua, dando como resultado un aumento en las K_T .

Comparando ambas mezclas es posible inferir:

a) Para las relaciones porcentuales 10% y 20% de agua se cumple que:

El dioxano al ser un disolvente aceptor de enlaces de hidrógeno, HBA (Hydrogen-bond acceptor) estabiliza la forma tautomérica azo (-OH :O-). Por otra parte, al tener una baja polaridad (momento dipolo de 0 y su constante dieléctrica de 2.209) favorece la presencia de esta forma tautomérica.

El etanol al ser un disolvente donador de enlaces de hidrógeno, HBD (Hydrogen-bond donador) favorece a la forma tautomérica quinonahidrazona (H), dado que estabiliza el grupo básico imino (=N: HO-). Por otro lado es posible decir, que esta es la forma más polar por lo que predominará en este disolvente (un momento dipolo de 1.69 y una constante dieléctrica de 24.55).

Por lo tanto, las K_T son menores en las relaciones de las mezclas agua-dioxano que en las de las mezclas agua-etanol para estos porcentajes.

b) Para las relaciones porcentuales 30 % - 50 % de agua:

La capacidad del dioxano y el agua de formar puentes de hidrógeno queda inhibida por la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares entre ambos disolventes, desestabilizando la forma A.

c) Para las relaciones porcentuales 60 % - 80 % de agua.

En estas relaciones, al tener mayor cantidad de agua en relación con la de dioxano, se minimiza el efecto mencionado en el caso anterior y parece tener más peso el efecto causado por la polaridad del disolvente.

Finalmente, Triang indica que existen dos especies absorbentes para un intervalo de error de 0.005-0.03 para ambas relaciones agua-etanol y agua-dioxano mientras que Sybila indica dos especies para las relaciones agua-etanol y tres especies para las relaciones agua-dioxano.

12.2.2 1-FENILAZO-2-NAFTOL:

En el caso de los tautómeros azo [C-3] y quinonahidrazona [C-4], de este compuesto, dada la posición del grupo hidroxilo del anillo naftólico, es posible la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares con el nitrógeno del grupo azo y el hidrógeno del hidroxilo en la forma tautomérica azo, y entre el hidrógeno del nitrógeno y el oxígeno de la quinona en la forma tautomérica quinonahidrazona (H). Esta posibilidad, confiere estabilidad a ambas formas tautoméricas, lo que es posible constatar si se comparan con las estructuras del 1-fenilazo-4-naftol.

Los resultados de Triang y Sybila indican la presencia de dos especies absorbentes para ambas mezclas de disolventes y en un amplio intervalo de error.

De los resultados de K_T obtenidos para la mezcla agua-etanol se observó que estos valores son menores que los obtenidos por St. Stoyanov, se piensa que esta diferencia se puede deber a que en su trabajo, hizo la resolución de bandas individuales desde una longitud de onda de 240-600 nm y en este trabajo se resolvió de 320-600 nm [Anexo B], ya que no se notó una diferencia significativa en las bandas de 240-320, para poder realizar la asignación de bandas. Además de que el programa computacional CROAB con que se cuenta, resuelve solamente para 10 picos, insuficientes para resolver desde 240 nm. También fue posible observar la presencia de un pico virtual en la resolución realizada por St. Stoyanov. Por las razones antes mencionadas, y porque en las mezclas agua-dioxano, el dioxano interfiere en el espectro a estas longitudes de onda, se piensa que la comparación entre las constantes tautoméricas de las mezclas agua-etanol y agua-dioxano, es más correcta si se realiza con los resultados obtenidos.

Es posible observar, que en todos los casos los valores de las K_T en mezclas agua-dioxano son más grandes que en mezclas agua-etanol, esto se puede explicar por que la formación de puente de hidrógeno intramolecular se desestabiliza por la presencia del

dioxano que funciona como base de Lewis, siendo esto más notorio en la forma Azo dado que el hidrógeno se encuentra más disponible.

12.3 1-FENOLAZO-4-NAFTOL :

De los resultados del Nemesis, es posible observar que existen 2 formas tautoméricas H [C-6.1 y C-6.2] dada la presencia de dos grupos hidroxilo (-OH) que pueden intercambiar un hidrógeno con el grupo azo (-N=N-). Estas dos formas serán englobadas dentro de una sola especie H, siendo estas más polares que la forma tautomérica Azo [C-5].

Los resultados de triang, para mezclas agua-etanol y agua-dioxano indican que existen dos especies para un intervalo de error de 0.004-0.03. Por su parte, los resultados de Sybila muestran que existen dos especies para el 1-fenolazo-4-naftol en agua-etanol y tres especies para las relaciones agua-dioxano.

Es posible analizar lo siguiente:

a) Las mezclas isomolares de 10% - 40% de agua:

Aquí se observa un efecto contrario al ocurrido en las mismas relaciones porcentuales para el 1-fenilazo-4-naftol; ya que, las K_T en mezclas agua-dioxano son más grandes que en las mezclas agua-etanol. Esto tal vez se deba a que en el caso del 1-Fenolazo-4-Naftol la forma tautomérica H tiene todavía la posibilidad de formar un puente de hidrógeno con el dioxano, estabilizando esta forma.

b) Las mezclas isomolares de 50% - 80% de agua:

Se puede inferir, que en estas relaciones predomina el efecto de la polaridad; lo que provoca que las K_T sean mayores en las mezclas agua-etanol, porque favorecen la forma tautomérica H.

12.2.4 MAGNESON I

Se deduce que en este compuesto también es necesario realizar el estudio tautomérico amortiguando el sistema, calculando primero sus constantes de acidez ya que no se encuentran reportadas en la literatura. Por medio del programa Nemesis fue posible observar que existen varias formas tautoméricas H [C-8.1 y C-8.2] y A [C-7] estables, concordando estos resultados concuerdan con los de Sybila. Al realizar las relaciones isomolares en mezclas agua-etanol del Magneson I, no se observó reproducibilidad, ni una relación directa del cambio de las bandas con el % de agua. En los gráficos de absorbancia vs. longitud de onda para las mezclas agua-dioxano presentan un punto isobéptico provocado por un pequeño cambio en las bandas de absorción. Al tratar los datos a través de CROAB, no se encontró linealidad en la gráfica de I_{λ}^1 vs I_{λ}^2 , por lo que no fue posible calcular las K_T .

12.2.5 1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN):

Para el PAN se encontraron dos formas tautoméricas quinonahidrazona posibles [C-10.1 y C-10.2], las que en este estudio se clasificarán dentro de una sola especie H, y una forma tautomérica A [C-9]. Ambos tautómeros presentaron sus respectivos conformeros. Estos resultados concuerdan con los de Triang y Sybilla ya que indican la presencia de dos y tres especies absorbentes en las mezclas agua-etanol y agua-dioxano respectivamente. Los momentos dipolos de las formas tautoméricas quinonahidrazona son más grandes que el momento dipolo de la forma tautomérica azo, esto ayuda a explicar que su comportamiento sea igual que en el caso de los otros azo compuestos, es decir, que la forma tautomérica H aumente con la cantidad de agua.

a) Mezclas agua-etanol y agua-dioxano:

Es posible observar, que los valores de las K_T no varían en demasía salvo en las relaciones 10 y 70%. Posiblemente esto se deba a que en el caso del PAN la presencia del nitrógeno del anillo piridinico aumenta en gran medida la formación de varios puentes de hidrógeno intramoleculares dando como consecuencia la estabilización de ambas formas tautoméricas.

Comparando las estructuras del PAN con las del 1-fenilazo-2-naftol, observamos que la única diferencia es que en el primero existe un anillo piridinico en lugar de benceno. La presencia de este heteroátomo es la que va a determinar las principales diferencias en los valores de K_T entre ambos sistemas. Así pues, vemos que mientras en agua-dioxano las constantes tautoméricas del 1-Fenilazo-2-Naftol son más grandes que en agua-etanol; en el caso del PAN el comportamiento es inverso. Esto tal vez se puede explicar en términos de que el dioxano imprime en las mezclas agua-dioxano menor polaridad y porque el puente de hidrógeno intramolecular se ve desestabilizado por la presencia del dioxano.

b) Varios disolventes:

La forma tautomérica menos polar es la azo, si se considera el momento dipolo, por lo que se favorece con disolventes como el hexano y el heptano, haciendo que las constantes tautoméricas sean más pequeñas con respecto a otros disolventes. No existe una diferencia apreciable entre los espectros del PAN obtenidos en hexano y el heptano. Sin embargo, es posible apreciar que la K_T es ligeramente mayor en heptano, lo que tal vez es posible atribuir a la constante dieléctrica del mismo.

Considerando el benceno y el dioxano, los cuales tienen un momento dipolo de cero, podemos pensar en función del efecto desestabilizador que tiene el dioxano sobre la forma tautomérica A del PAN debido a la competencia que tiene sobre la formación del puente de hidrógeno intramolecular. Esto hace, que predomine la forma tautomérica H y la constante tautomérica sea mayor que en el caso del benceno.

12.2.5 1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN):

Para el PAN se encontraron dos formas tautoméricas quinonahidrazona posibles [C-10.1 y C-10.2], las que en este estudio se clasificarán dentro de una sola especie H, y una forma tautomérica A [C-9]. Ambos tautómeros presentaron sus respectivos conformeros. Estos resultados concuerdan con los de Triang y Sybila ya que indican la presencia de dos y tres especies absorbentes en las mezclas agua-etanol y agua-dioxano respectivamente. Los momentos dipolos de las formas tautoméricas quinonahidrazona son más grandes que el momento dipolo de la forma tautomérica azo, esto ayuda a explicar que su comportamiento sea igual que en el caso de los otros azo compuestos, es decir, que la forma tautomérica H aumente con la cantidad de agua.

a) Mezclas agua-etanol y agua-dioxano:

Es posible observar, que los valores de las K_T no varían en demasía salvo en las relaciones 10 y 70%. Posiblemente esto se deba a que en el caso del PAN la presencia del nitrógeno del anillo piridinico aumenta en gran medida la formación de varios puentes de hidrógeno intramoleculares dando como consecuencia la estabilización de ambas formas tautoméricas.

Comparando las estructuras del PAN con las del 1-fenilazo-2-naftol, observamos que la única diferencia es que en el primero existe un anillo piridinico en lugar de benceno. La presencia de este heteroátomo es la que va a determinar las principales diferencias en los valores de K_T entre ambos sistemas. Así pues, vemos que mientras en agua-dioxano las constantes tautoméricas del 1-Fenilazo-2-Naftol son más grandes que en agua-etanol; en el caso del PAN el comportamiento es inverso. Esto tal vez se puede explicar en términos de que el dioxano imprime en las mezclas agua-dioxano menor polaridad y porque el puente de hidrógeno intramolecular se ve desestabilizado por la presencia del dioxano.

b) Varios disolventes:

La forma tautomérica menos polar es la azo, si se considera el momento dipolo, por lo que se favorece con disolventes como el hexano y el heptano, haciendo que las constantes tautoméricas sean más pequeñas con respecto a otros disolventes. No existe una diferencia apreciable entre los espectros del PAN obtenidos en hexano y el heptano. Sin embargo, es posible apreciar que la K_T es ligeramente mayor en heptano, lo que tal vez es posible atribuir a la constante dieléctrica del mismo.

Considerando el benceno y el dioxano, los cuales tienen un momento dipolo de cero, podemos pensar en función del efecto desestabilizador que tiene el dioxano sobre la forma tautomérica A del PAN debido a la competencia que tiene sobre la formación del puente de hidrógeno intramolecular. Esto hace, que predomine la forma tautomérica H y la constante tautomérica sea mayor que en el caso del benceno.

Comparando a la acetona y el acetonitrilo se puede observar que los dos tienen pares de electrones sin compartir que pueden desestabilizar el puente de hidrógeno intramolecular como en el caso del dioxano, y la diferencia tal vez se establezca debido al factor EF dado que para el acetonitrilo es 147, mientras que para la acetona es 59.616. Lo mencionado, puede ser la causa de que la K_T sea mayor en acetonitrilo. La K_T en cloroformo es grande, esto debido a su polaridad y a que al ser un disolvente HBD estabiliza a la forma tautomérica H. En el caso de los alcoholes metanol, etanol y butanol, se observó que las K_T no tenían relación directa con la polaridad ni con la formación de puentes de hidrógeno, dado que los tres son disolventes HBD. Se considera que tal vez otros efectos puedan afectar este equilibrio, como son la estructura bi- ó tridimensional de solvatación selectiva del disolvente^{120,121}.

12.2.6 4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR):

El PAR puso de manifiesto un equilibrio ácido-base provocado por las mezclas agua-etanol, esto es visible, dado que la longitud de onda máxima para la especie H_2L 383 nm, y la HL en 415 nm⁸⁴, se presentaron en los espectros de absorción. La especie HL predomina en la mezcla con 90% de agua; lo que se explica porque el pH aumenta con la cantidad de agua aproximándose a 7 (pK_{a2} del PAR=5.5).

Para evidenciar la presencia de tautomerismo en esta molécula es necesario, situarse a ciertos pH donde solo predomine una sola especie ácido-base. En el caso del compuesto estudiado por el Dr. Stoyanov, 1-fenilazo-4-naftol, se muestra un pK_a de 9.18 para mezclas 50 % agua/etanol, lo cual nos indica que durante las variaciones de las mezclas agua-etanol no existe el problema de que el sistema propicie la aparición de otra especie ácido-base aparte de la neutra; así, este sistema resulta ser muy "apropiado" para el estudio del equilibrio tautomérico.

A continuación se analizarán los resultados del PAR en medios amortiguados:

pH \approx 0 (Mezclas agua-etanol)

Los espectros del PAR a un pH \approx 0, mostraron variación con el cambio de relación de disolventes agua-etanol; la banda situada a 395 nm aumentaba con el incremento de agua mientras que la banda de la izquierda que se encontraba a 464 nm disminuía (efecto contrario a los casos anteriores). Dado que en la literatura se encuentran reportadas dos especies más para el PAR en medio muy ácido (sección 3.4), se realizaron sistemas donde no se variaba la relación de disolventes sino la concentración de HCl. Estos espectros mostraron dos máximos, uno a 395 nm y conforme aumentaba la relación de ácido clorhídrico las bandas se desplazaban a otro máximo en 433 nm, además se observaron dos puntos isobésticos. Lo anterior, confirma que al variar las relaciones agua-etanol, se está dando un equilibrio tautomérico y no un equilibrio ácido-base. Sin embargo, dado que las $\lambda_{m\acute{a}x}$ de las especies H_3R^+ y H_4R^{2+} son muy semejantes 390 y 395 nm, no es posible asegurar que solamente exista la primera especie ácido-base. Otro factor adicional es el efecto batocrómico, que impide distinguir entre cambios de $\lambda_{m\acute{a}x}$ tan pequeños.

Los resultados de triang, por su parte muestran que de un intervalo de 0.004-0.01, el cual concuerda con el error experimental, las especies existentes son 2. De igual forma, existen dos especies para las relaciones de ácido clorhídrico en un intervalo de error de 0.006-0.01; estos resultados corroborarían la presencia de un equilibrio tautomérico entre dos especies para el primer caso y de un equilibrio ácido-base entre dos especies en el segundo caso. Los resultados de Sybila, indican un mínimo de tres especies para el PAR a pH=0, lo que concuerda con los resultados obtenidos por nemesis. En las relaciones de HCl se muestra un mínimo de tres especies para las relaciones porcentuales de 10-70% y de cuatro para las relaciones de 10-90%.

Al analizar los resultados obtenidos por NEMESIS es posible observar que las formas tautoméricas (I) [C-12.1 y C-12.2] que tiene al hidrógeno en el anillo piridínico son más estables y más polares que la forma tautomérica que tiene al hidrógeno en el grupo azo (II) [C-11]. Por lo anterior es posible asignar el máximo de 395 nm a la forma tautomérica [I] y la que tiene el máximo en 464 nm a la forma [II]. Por los valores de K_T , se puede determinar que la forma tautomérica [I] predomina de las relaciones 20% a 90% de agua.

pH≈ 4 (Mezclas agua-dioxano)

El estudio del PAR en mezclas agua-etanol a un pH aproximado de 4 dio resultados de difícil interpretación que parecen estar relacionados con la presencia simultánea de especies tautoméricas y ácido-base. Al sustituir el etanol por el Dioxano, este último le permitió al sistema el predominio del equilibrio tautomérico de la especie H_2L , debido a su polaridad que es difícil que permita la presencia de especies cargadas, y al amortiguamiento del agua con flato de potasio. Esta aseveración, se puede constatar con los resultados de Triang y Sybila ya que ambos indican la presencia de dos especies en un intervalo de error de 0.002-0.02 para las relaciones de agua-dioxano a un pH=4, mientras que para las relaciones del mismo pH pero en agua-etanol Sybila marca 3 especies.

Así mismo, el carácter HBA del dioxano, estabilizó significativamente la forma azo por la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, lo que es posible constatar por los bajos valores de K_T . Por otra parte es posible observar la formación de puentes de hidrógeno intramolecular como en el caso del PAN.

Los estudios de Mecánica molecular realizados para el PAR mostraron un tautómero para la forma azo [C-13] y cuatro tautómeros para la forma H [C-14.1, C-14.2, C-14.3 y C-14.4] con una gran cantidad de conformeros.

Se puede observar que las constantes tautoméricas son muy pequeñas, esto quiere decir que la especie tautomérica Azo tiene que predominar en todas las relaciones y permanecer estable. Esto tal vez, se pueda lograr por la formación de puentes de hidrógeno con los dos hidroxilos del azo compuesto y el dioxano (-OH:O-). Los resultados obtenidos por NEMESIS y PIMMS (programa computacional usado en computadoras más potentes que 486 que tiene un algoritmo semejante al de Nemesis) no indican una diferencia marcada

en la estabilidad de ambas formas, lo que muestra que es necesario tomar estos resultados con reserva, ya que existen otros efectos involucrados en el establecimiento de las formas tautoméricas, y los cálculos de estos programas son realizados en fase gaseosa y no acuosa.

pH ≈ 9 (Mezclas agua-etanol):

En el caso de la forma ácido base HL^- la carga negativa del PAR confiere una mayor interacción intermolecular con el disolvente del tipo HBD como son el agua y el etanol, lo que se piensa desestabiliza a ambas formas tautoméricas dando como resultado una mayor cambio en los valores de las K_T , que no es perceptible visualmente a menos de que se resuelva el espectro en bandas individuales a través del programa computacional CROAB, donde se aprecia un cambio notorio en la bandas individuales del espectro [AnexoB].

Por su parte los resultados de Triang indican que solamente existe una sola especie absorbente, mientras que Sybila indica que existen dos especies. Lo anterior, nos muestra la potencia del programa computacional Sybila, ya que cuenta con un algoritmo más fuerte que el de Triang.

Los resultados de Nemesis muestran la existencia de dos formas tautoméricas Azo [C-15.1 y C-15.2] y dos formas tautoméricas Quinonahidrazona [C-16.1 y C-16.2], que presentan un mayor estabilidad de carga en el oxígeno para.

PAR EN VARIOS DISOLVENTES:

Se observó, que los espectros UV-Vis del PAR en disolventes como cloroformo, acetonitrilo, acetato de etilo y dioxano mostraban un máximo aproximado de 383 nm, debido a la presencia de la especie H_2L . En metanol, etanol, propanol y butanol, el máximo se encontraba en 395 correspondiendo a la especie H_3L^+ , y finalmente el máximo del agua se presentó a 415 nm, debido al predominio de la especie HL^- .

13. CONCLUSIONES:

Se analizó la metodología I y II desarrollada por St. Stoyanov y L. Antonov para el cálculo de constantes tautoméricas. Se empleó la metodología II basada en la resolución de bandas traslapadas de los espectros de absorción (ver sección 8.3), para estudiar el comportamiento de 4 azo compuestos sintetizados: 1-fenilazo-4-naftol, 1-fenilazo-2-naftol, 1-fenolazo-4-naftol y 2,4-Dihidroxi-4'-nitroazobenceno (Magneson 1). La síntesis se llevo a cabo a través de una reacción de diazoación-copulación en frío y la purificación por recristalización y/o diferencia de solubilidad en un soxhlet. También se estudiaron dos derivados piridilazo de interés analítico 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) y 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR). De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

□ Se determinó un equilibrio tautomérico para el 1-fenilazo-4-naftol debido a dos estructuras tautoméricas: azo (A) y quinonahidrazona (H), cuya concentración variaba con las relaciones porcentuales (v/v) agua-etanol y agua-dioxano. Debido a lo anterior, fue posible calcular las constantes tautoméricas de este azo compuesto, las cuales coincidían con las constantes en mezclas agua-etanol de St. Stoyanov.

□ Para el 1-fenilazo-2-naftol se encontraron dos estructuras tautoméricas relacionadas con un equilibrio tautomérico que variaba en menor proporción que en el caso del 1-Fenilazo-4-Naftol debido a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular del hidroxilo en posición orto al grupo azo. Se obtuvieron las constantes tautoméricas para mezclas agua-etanol y agua-dioxano.

□ Se calcularon las K_T en ambas mezclas para el 1-fenolazo-4-naftol, las cuales se asociaron a un equilibrio tautomérico con 3 estructuras tautoméricas estables, dos de las cuales se englobaron dentro de la forma H y otra dentro de la A.

□ El 2,4-dihidroxi-4'-nitroazobenceno (Magneson 1), manifestó un cambio mínimo en los espectros de absorción al variar las mezclas agua-dioxano. En las mezclas agua-etanol mostró poca concordancia entre el % de agua y el tamaño de las bandas de absorción. Debido a lo anterior y a su naturaleza semejante al PAR se propone el cálculo de constantes de acidez para este azo compuesto y un posterior estudio de su tautomerismo en medios amortiguados.

□ Se puso en evidencia, la complejidad química del sistema PAN-H⁺ debido a la presencia de equilibrios tautoméricos asociados con los equilibrios ácido-base. Fueron propuestas tres estructuras tautoméricas estables para la especie neutra, dos quinonahidrazona y una azo. Se planteó la existencia de varios puentes de hidrógeno intramoleculares debido a la presencia adicional del nitrógeno del anillo piridínico en la molécula. Dado lo anterior, la estabilidad de sus constantes de tautomerismo es mayor que en el caso del 1-fenilazo-2-naftol. Adicionalmente se calcularon K_T para el PAN en varios solventes. Se determinaron los espectros de las formas tautoméricas puras así como las constantes de acidez microscópicas para una relación 25/75 % de agua/etanol.

□ Se realizaron estudios en medios amortiguados para el PAR para un pH aproximado de 0, 4 y 9 para asegurar la presencia de las especies H₃L⁺, H₂L y HL⁺, a las cuales fuera posible determinar sus K_T. Varias estructuras tautoméricas fueron propuestas. Complementariamente, el PAR en varios solventes mostró la presencia de equilibrios de acidez relacionados con las propiedades ácido-base de los solventes.

En general, los valores de las constantes tautoméricas calculadas mostraron influencia de la polaridad, constante dieléctrica, momento dipolo, interacciones soluto-disolvente, formación de puentes de hidrógeno y estructura tridimensional entre las moléculas y disolventes empleados.

13.1. SUGERENCIAS:

Se propone:

- El estudio teórico de la estabilidad de las formas tautoméricas a través de programas computacionales más potentes (PIMMS, etc).
- El cálculo de la constantes de acidez macroscópicas de los azo compuestos estudiados en otras relaciones agua-etanol ó agua-dioxano para la obtención de las constantes de acidez microscópicas.
- La obtención de las constantes de acidez del 2,4-Dihidroxi-4'-nitroazobenceno y un posterior estudio tautomérico en medio amortiguado en mezclas agua-etanol y agua-dioxano.
- La determinación de las constantes de tautomerismo del PAR a $\text{pH} \approx 0$ y 9, en mezclas agua-dioxano.
- Refinación del programa computacional CROAB, para determinar con mayor exactitud el $\Delta\nu_{1/2}$ (sección 8.2.1) de las bandas propuestas.
- La determinación de las constantes de tautomerismo de los azo compuestos estudiados por otros métodos analíticos (por ejemplo: R.M.N.), para realizar un análisis comparativo y verificar la potencia de la metodología empleada en este trabajo.

15. REFERENCIAS

1. U.S. Departamento of Commerce National Technical Information Service .
2. LUI, J.Ch.-I; *Ph.D. Thesis*, University of Illinois, 1951.
3. Cheng, K.L.; y Bray, R.H; *Analyt. Chem.*, 1955, 27,782.
4. Busev, A.I., y Kiseleva, L.V., *Vest. Mosk. Gos. Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. Khim.*, 1958, 13,179; *Chem. Abstr.*, 1959, 53,11105f.
5. Cheng, K.L., *Analyt. Chem.*, 1958, 30, 1027.
6. Gill, H. H., Rolf, R.F., y Armstrong, G.W. *Ibid.*, 1958, 30, 1788.
7. Atomic Energy Commission, Chalk River Project, AECL 789, 1959.
8. Berger, W., y Elvers, H., *Z. Analyt. Chem.*, 1959, 171,185; *Chem. Abstr.*, 1959, 54,4246c.
9. Shibata, S., *Analytica Chim. Acta*, 1960, 23,367.
10. Armstrong, G.W., *Ibid.*, 1961, 25,348.
11. Betteridge, D., Fernando, Q., y Freiser, H., *Ibid.*, 1963, 35,294.
12. Sommer, L., y Hnilickova, *Naturwissenschaften*, 1958, 45,544; *Chem. Abstr.*, 1959, 53,6877h.
13. Busev, A.I., y Kanaev, N.A., *Nauch. Dokl. Vyssh. Shk.*, 1959, 299; *Chem. Abstr.*, 1959, 53,18747c.
14. Pollard, F. H., Hanson, P., y Geary, W.J., *Analytica Chim. Acta*, 1959, 20,26.
15. Anderson y Nickless; *Analyst*, April, 1967, 92.
16. C.F. Baes, Jr. y R.E. Mesmer., "The hydrolysis of cations", Wiley, Nueva York, 1976.
17. G. Sillén; "Stability Constant of Metal-Ion Complexes". *The Chemical Society*, special pub. No. 17, London, 1971.
18. R.M. Smith y A.E. Martell; "Critical Stability Constants" Vol.2 and 4, Plenum Press, New York, 1975.
19. E. Högfeldt, "Stability Constants of Metal -Ion Complexes: Part A-Inorganic Ligands", IUPAC Chemical Data Series, No.21, Pergamon Press, Inc., New York, 1979.
20. D. D ,Perrin, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part B-Organic Ligands", IUPAC Chemical Data Series, No. 22, Pergamon Press, Inc., New York, 1979.
21. Baes F. Charles y Robert E. Mesmer. " The hidrolisis of cations". Oak Ridge National Laboratory.
22. Sommer L. y Novotna H; "Complexation of Aluminium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanides with PAR". *Talanta*, 14,
23. D. Betteridge y d.John. "Pyridilazonaphtols (PANs) Pyridilazophenols (PAPs) as Analytical Reagents". *Analyst*, 98, 1973.
24. Legget, "Computational for Methods for Determination of Formation Constants". USA, Plenum Press, 1985.
25. Meloun M., Havel J, y Hgfeldt H. "Computation of Solution Equilibria". Ellis-Horwood Limited, Inglaterra, 1988.
26. J. Van Westrenen, P.L. Khizhnyak y G.R. Choppin; *Comput. Chem.*, 1991, 15, 121.
27. Hartley F.R., Burgess C., Alcock R.M.; "Solution Equilibria". Wiley Chinchester, 1980.
28. St. Stoyanov y L. Antonov; "Quantitative Analysis of Azo-Quinonehydrazone. Tautomeric Equilibrium". *Dyes and Pigments*, 1988, 10.

29. L. Antonov y St. Stoyanov; "Analysis of the Overlapping Bands in UV-Vis Absorption Spectroscopy". *Applied Spectroscopy*. 1993, 47, 7.
30. L. Antonov y Stoyanov, "Approach for Increased Information from the Second-Derivate Spectra in UV-Vis Absorption Spectroscopy". *Applied Spectroscopy*. 1993, 47, 10, 1712-1715.
31. KIRK. Enciclopedia de Tecnología Química. Vol. 5.
32. Zollinger H; "Color Chemistry", VCH.
33. Zince, T. y Bindenwald, M., Ber., 1884, 17 3026.
34. Bernstein, I. Ya. y Ginsburg, O.F., *Russ. Chem. Rev.*, 1972, 41, 177.
35. Ball, P y Nichols, C.H. *Dyes and Pigments*, 1982, 3, 5.
36. Kelemen, J., *Dyes and Pigments*, 1982, 2, 73.
37. Ospenson, J. N. *Acta Chem. Scand.*, 1950, 4, 1352.
38. Sawicki, E., *J. Org. Chem.*, 1956, 21, 605.
39. Sawicki, E., *J. Org. Chem.*, 1957, 227, 43.
40. Burawoy, A., Salem, A.G. y Thompson, A. K., *J. Chem. Soc.* 1952, 4793.
41. Schreiber, J., Socha, J y Rothschein, K., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1970, 35, 857.
42. Kishimoto, S., Kitahara, S., Manabe, O. y Hiyama, H., *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 3882.
43. Hempel, K., Viola, H., Morgenstern, J. y Mayer, R., *J. Prakt. Chem.*, 1976, 318, 983.
44. Saeva, F.D., *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 3842.
45. Korewa, R y Urbanska, H., *Rocz. Chem.*, 1972, 46, 2007.
46. Badger, G.M. y Buttery, K.C., *J. Chem Soc.* 1956, 614.
47. Millefiori, S., Zuccarello, F., Millefiori, A. y Guerrera, F., *Tetrahedron*, 1974, 30, 735.
48. Skulski, L. y Wojciechowska, M. L., *J. Chem.*, 1981, 55, 2369.
49. Bernstein, I. Ya. y Kaminskii, Yu. L. "Spectrophotometrical Analysis in Organic Chemistry" (Russ.). Khimia, Leningrad, 1975, p.61.
50. Kaminskii, Yu. L., Bernstein, I. Ya. y Kaminskii, O.F., *Dokl. Acad. Nauk SSSR (Russ.)*, 1962, 145, 330.
51. Stoyanov, St., "Structure and spectral properties of some hydroxyazo dyes and their Cr(III) and Co(III) complexes". PhD thesis, University of Sofia, 1985.
52. Ospenson, J. N., *Acta Chem. Scand.*, 1951, 5, 491.
53. Reeves, R. D. y Kaiser, K.S., *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 3670.
54. Fowler, F. W., Katritzky, A. R. y Rutherford, R.J.D., *J. Chem. Soc. B*, 1971, 460.
55. Reeves, R.L., Maggio, M.S. y Costa, D.F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 5917.
56. B.E: Barker y M.F: Fox, *Chem. Soc. Rev.* 1980, 9, 143.
57. W.F. Maddams, *Appl. Spectrosc.* 1980, 34, 245.
58. P. Gans; "Data Fitting in the Chemical Sciences by the Method of Least Squares", Wiley, Chichester, 1992.
59. H. H. Jaffe y M. Orchin; "Theory and applications of Ultraviolet Spectroscopy" Wiley, New York, 1962, Cap. VI.
60. M. Horak y A. Vitek; "Interpretation and Processing of Vibrational Spectra". Technical Literature, Prague, 1978.
61. M. Jorgensen, *Appl. Spectrosc.* 1990, 44, 313.
62. R. N. Jones, R. Venkataraghavan, y J. W. Hopkins; *Spectrochim. Acta* 23A, 1967, 925.
63. J. K. Kauppinen, D. J. Moffatt, H. H. Mantsch, y D.G. Cameron, *Appl. Spectrosc.* 1981, 64, 35, 271.

64. R.N. Jones y K. Shimokoshi, *Appl. Spectrosc.* 1983, 37, 59.
65. J. K. Kauppinen, D.J. Moffatt, M.R.Hollberg, y H.H. Mantsch, *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 1516 .
66. R.M. Wallace, *J. Phys.* 1960, 64, 899 .
67. J. T. Bulmer y H. F. Shuyvell; *Can J. Chem.* 1975, 53, 1251.
68. S.O. Paul y T.A. Ford; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1989, 85, 11.
69. C.S. French y A.B. Church, *Carnegie Inst. Wash.* 1954, 53, 182 .
70. J. E. Cahill, *Am. Lab.* 1979, 11, 79 .
71. T. P. Bridge, A. F. Fell, y R.H. Wardman, *JSDC* 1987, 103, 17.
72. J. R. Morrey, *Anal. Chem.* 1968, 40, 905 .
73. V.G. Tiazhelova, *J. Appl. Spectrosc. (Russ.)*, 1969, 10, 22 .
74. B.E. Barker, M.F. Fox, E. Hayon, y E.W. Ross, *Anal. Chem.* 1974, 46, 1785.
75. H. W. Jank y A. Meister, *Kulturpflanze*, 1982, 30125 .
76. M. V. Fok, *J. Appl. Spectrosc. (Russ)*, 1969, 11, 926 .
77. V. I. Mihailenko, B.N. Kutchrenko, y M. V. Kotov; *J. Appl. Spectrosc. (Russ.)*, 1973, 19, 361.
78. K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.*, 1944, 2, 194.
79. D.Papousek y J. Pliva, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 1965, 30, 3007.
80. J. Pitha y R. N. Jones, *Can. J. Chem.* 1966, 44, 3031.
81. B. D. Banda; "Basic Optimization Methods" E. Arnold, London, 1984.
82. A.J. Nelder y R. Mead; *Comp. J.*, 1965, 7, 308.
83. Rodríguez Ocaña Enrique y Guadalupe Pérez Caballero. "Estudios Espectrofotométrico del PAN-H en mezclas etanol-agua". tesis UNAM, 1995.
84. Cheng, Veno y Imamura; "Handbook of Organic Analytical Reagents". p.195.
85. Reichardt C; "Solvents and solvent effects in Organic Chemistry". 2 De. Federal Republic of Germany, VCH, 1988.
86. V. Gutmann; "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Springer" Wien, New York 1968 p. 2.
87. A. Saupe; "Neuere Ergebnisse auf dem Gebit der flüssigen Kristalle". *Angew. Chem* 1968, 80, 99.
88. G. H. Brown; "Liquid Crystals and some of their Applications in Chemistry". *Anal. Chem.* 1969, 41, 26 A.
89. G. Charlot y B. Trémillon: *Reactions Chimiques dans les Solvants et les Sels Fondus.* Gauthier-Villars, Paris 1963.
90. B. R. Sundheim (de.); "Fused Salts". Mc Graw Hill , New York 1964.
91. G. Duve , O. Fuchs, y H. Overbeck; *Lösemittel HOECHST 6 DE.* Hoechst AG, Frankfurt (Main) 1976.
92. J. H. Hildebrand y R. L. Scott; "The Solubility of Nonelectrolytes" 3^{ra} De. Reinhold, New York, 1950.
93. Lange's Handbook Tomo 10. p 99.
94. H. H. Jaffé, *J. Chem Educ.* 1963, 40, 649.
95. N. H. March y M. P. Tosi "Culomb Liquids". academic Press, New York, London 1977.
96. W. H. Keesom, *Physik. Z.* 22, 1921, 129, 643; 1922, 23, 225 .
97. P. Debye; *Physik.* 1920, 221, 178; 1921, 22, 302.

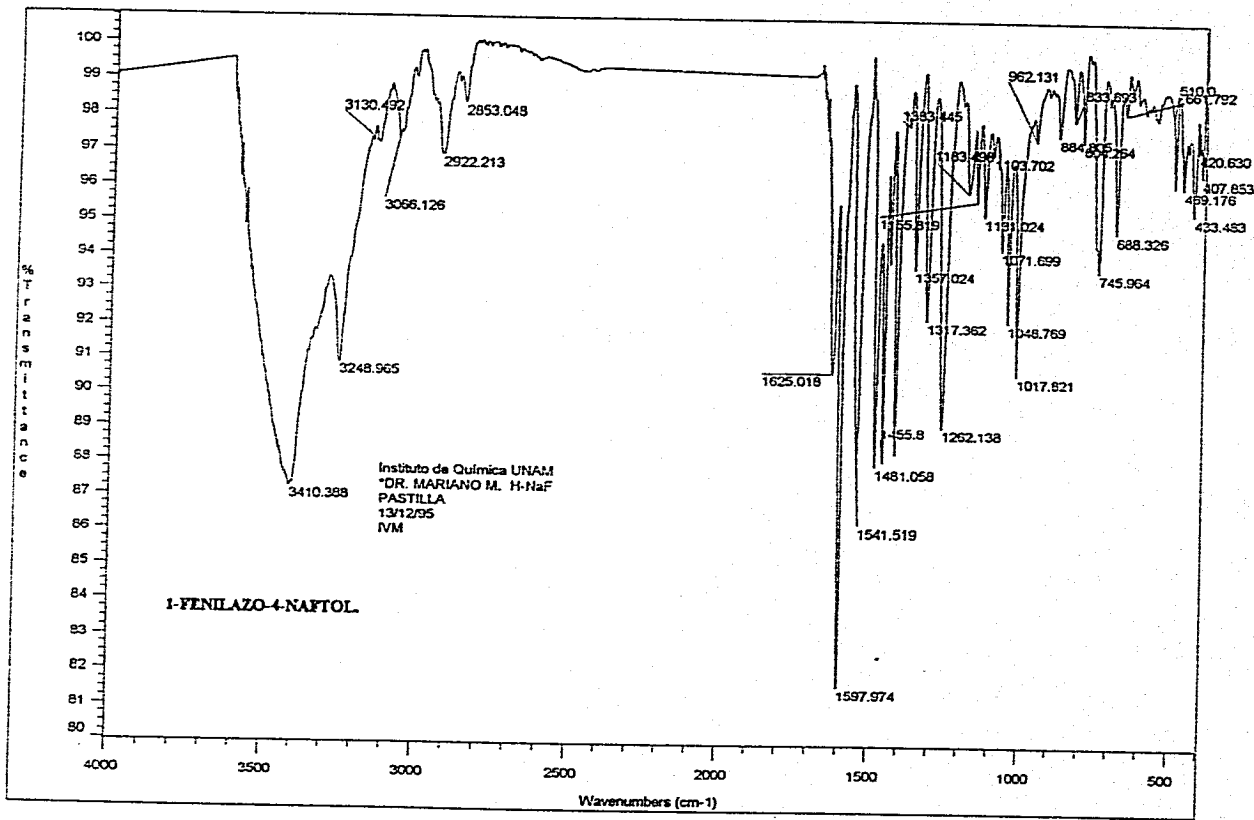
98. F. London, *Z. Physik. Chem.(B)* 11,1931, 222.
99. R. Ulbrich, *Chemiker-Ztg.*, 1975, 99320.
100. J. H. Mahanty y B. W. Ninham: *Dispersion Forces*. Academic Press, New York, London 1977.
101. G. C. Pimentel y A. L. McClellan; "The Hydrogen bond". Freeman, San Francisco 1960.
102. H. Zimmermann *Angew Chem*.1964, 76, 1.
103. A. J. Parker, *Quart. Rev. (London)*, 1962, 16,163; *Usp. Khim* 1963, 32, 1270.
104. M. J. Kamlet y R. W. Taft , *J. Am. Chem. Soc.*1976, 98, 377, 2886.
105. G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*. Springer, Berlin 1961.
106. R. S. Milliken y W. B. Person: *Molecular Complexes- A Lecture and Reprint Volume*. Wiley-Interscience, New York 1969.
107. G. Nemethy y H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*1962, 36,3401.
108. G. Nemethy, *Angew Chem*.1967, 79, 260.
109. G. Kortüm; *Lehrbuch der Elektrochemie 5th de.*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
110. O. Ya. Samoilov; "Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions". Consultants Bureau, New York, Plenum Press, London 1965.
111. W. a. P. Luck, *Naturwissenschaften* 54, 601 (1967).
112. S. H. Lin; "Hydrogen Bonding" H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost (eds.): *Physical Chemistry -An Advanced Treatise*. Academic Press, New York 1970, Vol V, Capítulo 8, p. 439ff.
113. M. L. Huffins, *Angew. Chem* 1971, 83, 163; *Angew. Chem., Int. De. Engl.* 1971, 10,147.
114. S. N. Vinogradov y R. H. Linnell; "The Hydrogen Bond". Van Nostrand-Reinhold, New York 1971.
115. P. A. Kollman y L. C. Allen, *Chem. Rev.* 1972, 72, 283.
116. R. Fuoss. *J. Chem Educ.*1955, 32, 527; R. M. Fuoss y F. Accascina: *Electrolytic Conductance*. Wiley-Interscience, New York 1959.
117. Morales Pérez Adriana; "Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa Squad y otros métodos computacionales". p. 25-27. Tesis FESC-UNAM, 1993.
118. Havel J., Jancár L. *Computer Applications in Chemistry XII*. Sybila program for principal component analysis of chemical data *Scripta*.1990, 20, No.7, p295-310.
119. PIMMS. *Personal Interactive Molecular Modelling System*. Guía del usuario. 1993. Oxford Molecular Limited.
120. Reeves, R. d. y Kaiser, k. S., *J. Org. Chem.*,1970, 35, 3670.
121. Reeves, R. L., Maggio, M. S. y Costa. D.F., *J. Amer. Chem. Soc.*,1974, 96, 5917.
122. Vogel's. *Textbook Practical Organic Chemistry* De. Longman. Cientific and Technical p. 715-719.
123. Deligny, C.L.; et al; *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*; 1960, 79, 699.
124. Ferrer G. "Estudio de la cinética y equilibrios de la reacción entre Ni(II) y TPEN en agua y metanol". Tesis de Maestría. México, D.F.. Facultad de Química UNAM. p. 32. 1995.
125. O. Popovich y R. P. T. Tomkins., *Nonaqueous solution Chemistry*, John y Wiley; U.S.A. 1981.

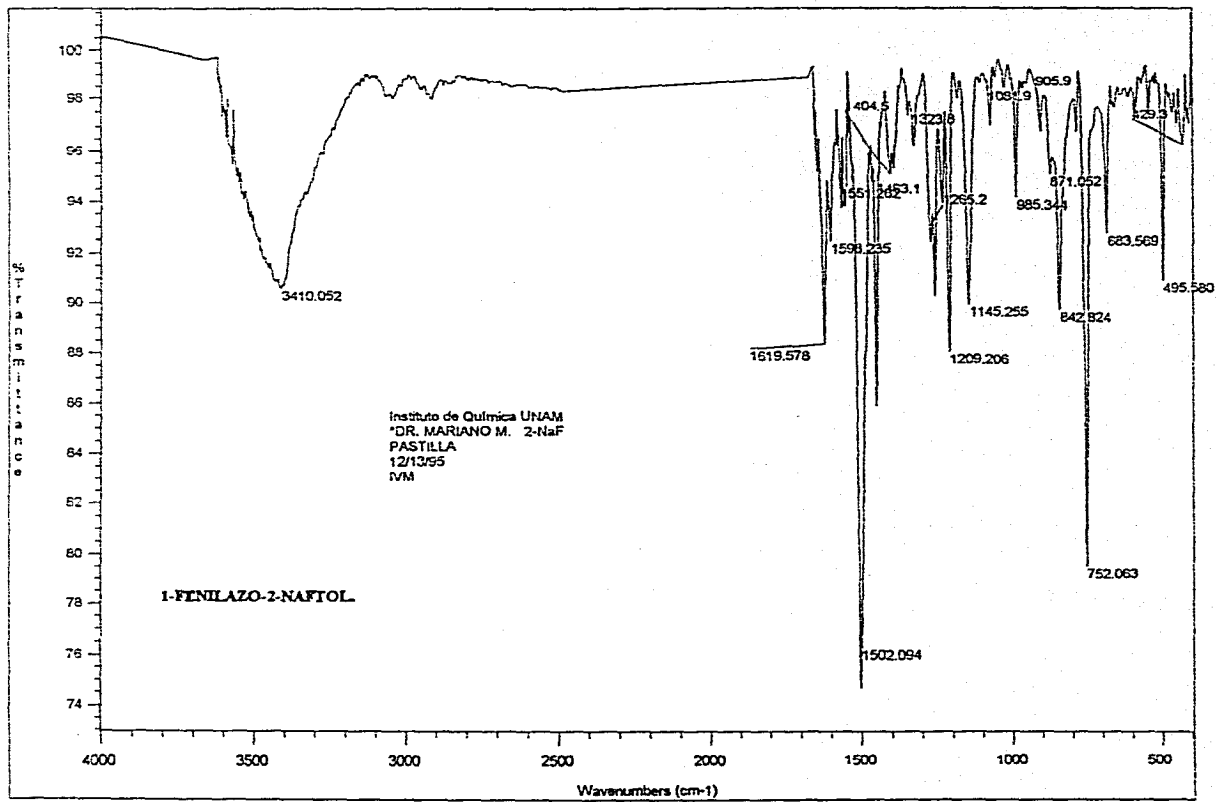
126. Silverstein, Bassler y Morrill. "Spectrophotometric Identification of Organic Compounds". 5 ED. John Wiley and Sons, INC. cap.4. 1991.
127. Gösta Åkerlöf; "Dielectric Constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures". *The Journal of the American Chemical Society*. 1932, 54, 11, p. 4125-4139.
128. Wingrove A. y Caret R. "Química Orgánica". Ed. Harla, p.579. 1984.
129. Cruz-Garriz D., Chamizo y Garriz "Estructura Atómica. Un enfoque químico". Addison-Wesley Iberoamericana. p.444 y 445. 1987.
130. P. Beak y F.S. fry; *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95,1700.

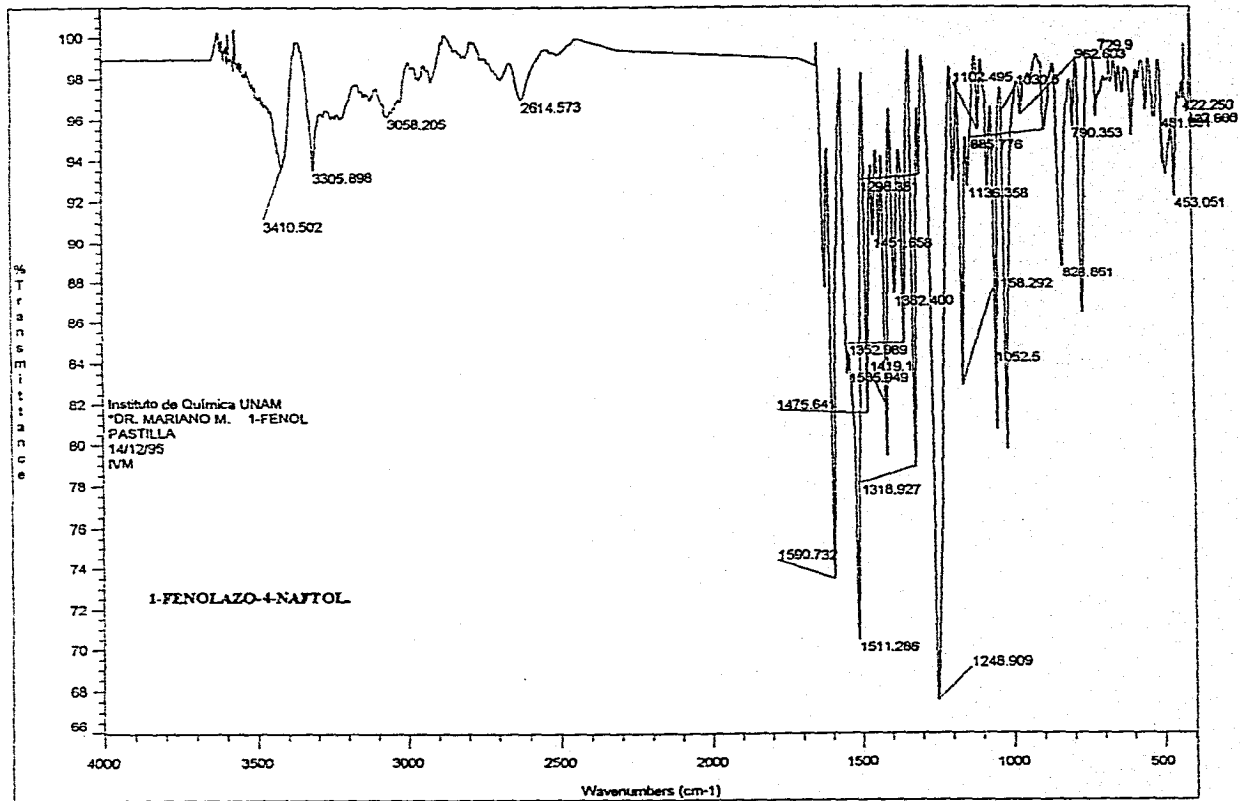
A N E X O S

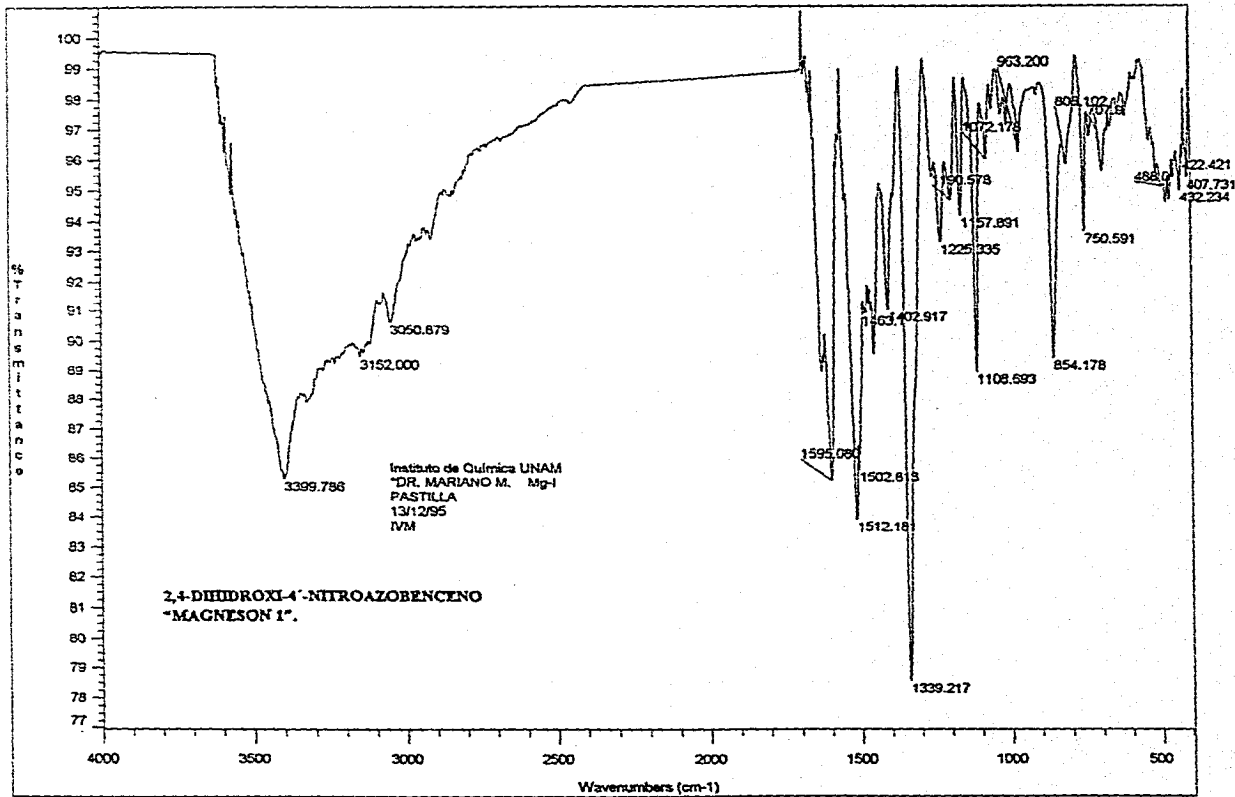
A. ESPECTROSCOPIA.

A.1. INFRARROJO.









A.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

[Mass Spectrum]
Data : Fenflazone-4-Naf
Sample : *
Vial : Dr-Rene-M-PX005
Inlet : Direct
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
RT : 2.72 min Scan# : (15,15)
SP : m/z 248.0222 Int. : 1195.77
Output m/z range : 33.2222 to 286.6630

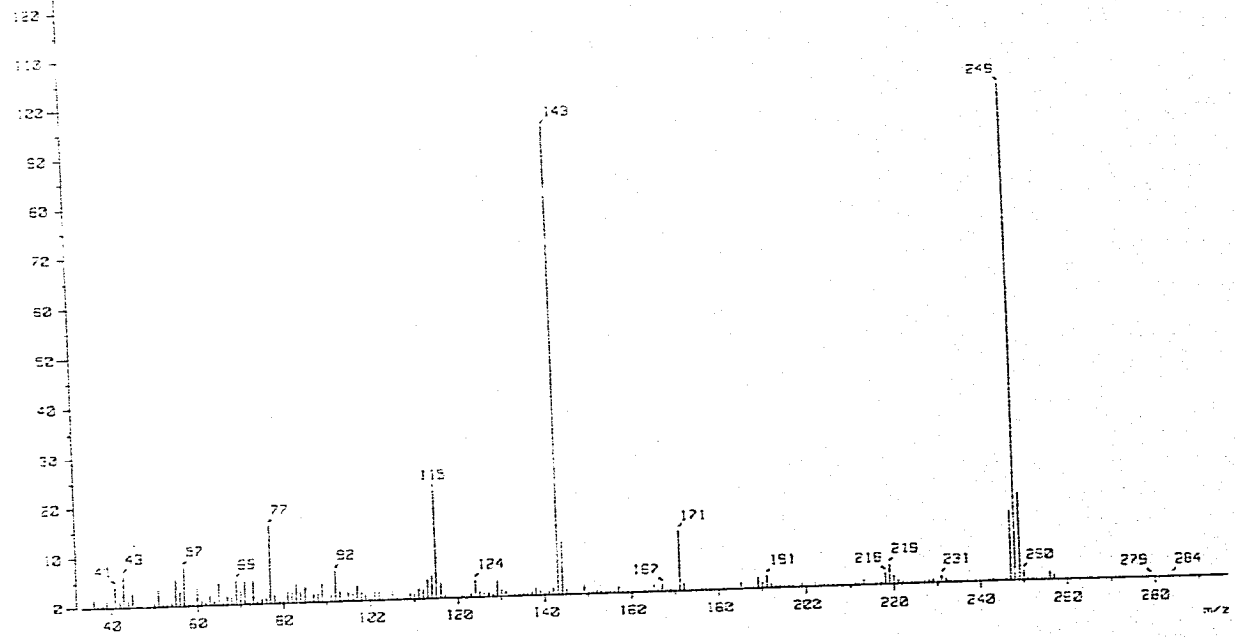
Date : 20-Sep-95 14:56

Ion Mode : EI+

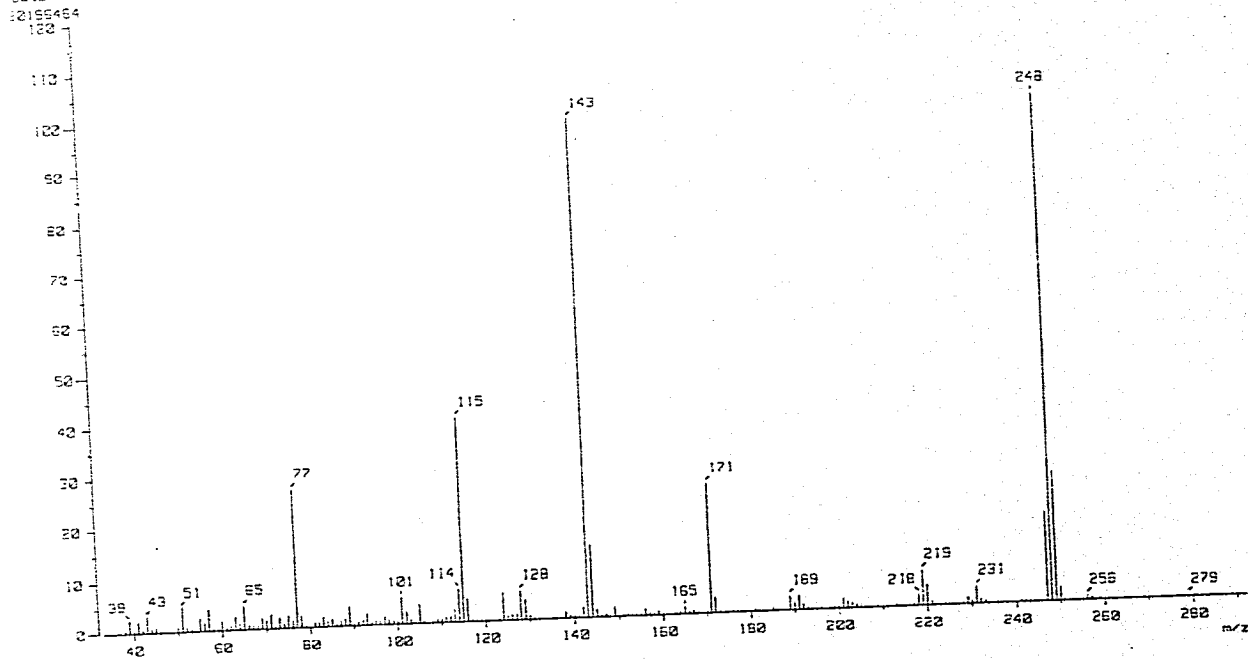
Temp : 52.6 deg.C

Cut Level : 2.02 %

1541835



Mass Spectrum 1
Date : 08-Sep-95 14:51
Data : fenflazo-2Naf
Sample : *
Note : Dr-Rene-M-RX505
Inlet : Direct
Spectrum Type : Regular [MF-Linear] Ion Mode : EI+
Temp : 37.3 deg.C
RT : 2.45 min Scan# : (9,12)
BP : m/z 248.0220 Int. : 1595.89
Output m/z range : 33.2622 to 292.1342
Cut Level : 0.22 %



[Mass Spectrum]

Data : fenclozid-4-Naf

Date : 08-Sep-95 15:05

Sample : *

Note : Dr-Rene-M-RXS05

Ion Mode : EI+

Inlet : Direct

Spectrum Type : Regular [MF-Linea]

RT : 1.25 min Scan# : (25,27)

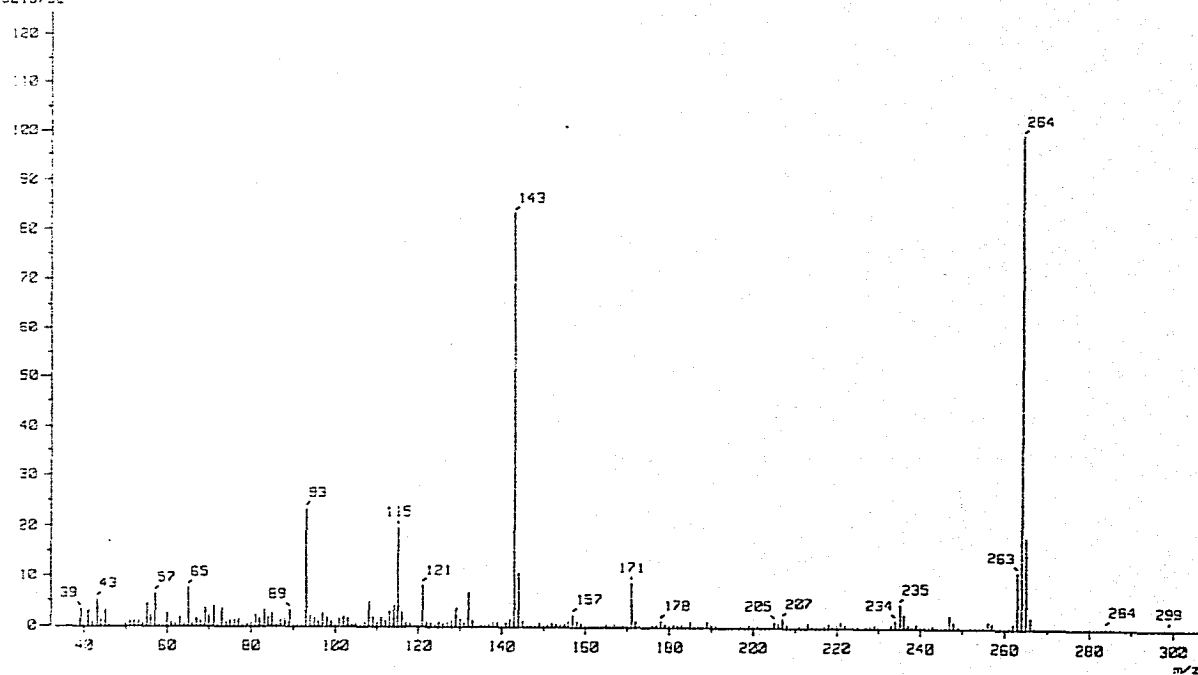
Temp : 53.0 deg.C

SP : m/z 264.0000 Int. : 1243.79

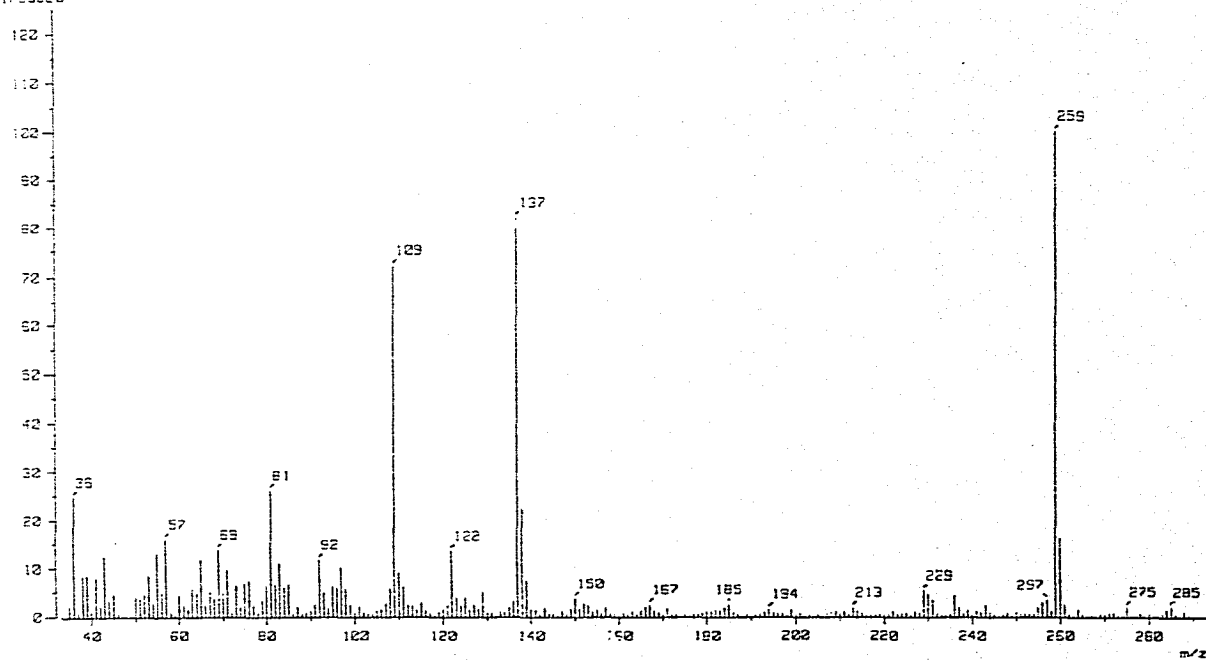
Output m/z range : 33.0000 to 326.3210

Cut Level : 0.00 %

5219792

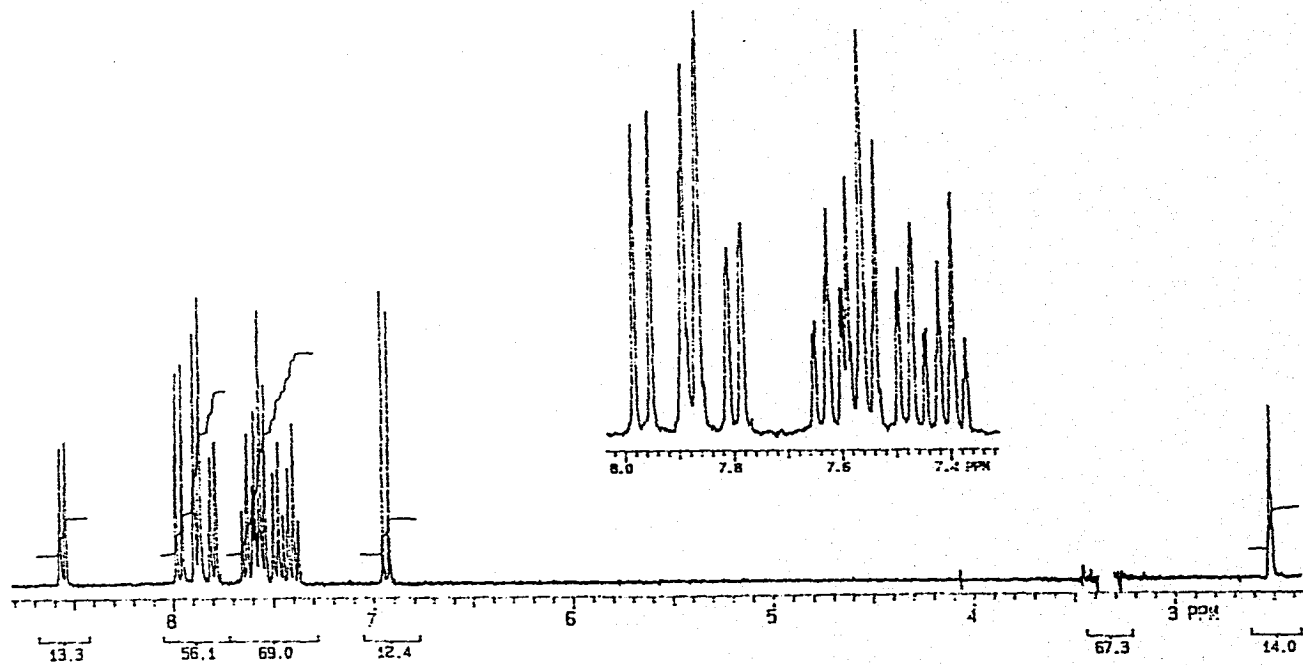


{ Mass Spectrum }
Data : Magneson-1 Date : 08-Sep-95 15:00
Sample : *
Note : Dr-Rene-M-FX525 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Regular [MF-Linear] Temp : 62.1 deg.C
RT : 0.95 min Scan# : (19,22)
BP : m/z 259.0220 Int. : 897.53
Output m/z range : 33.0220 to 293.0200 Cut Level : 0.00 %
11793322

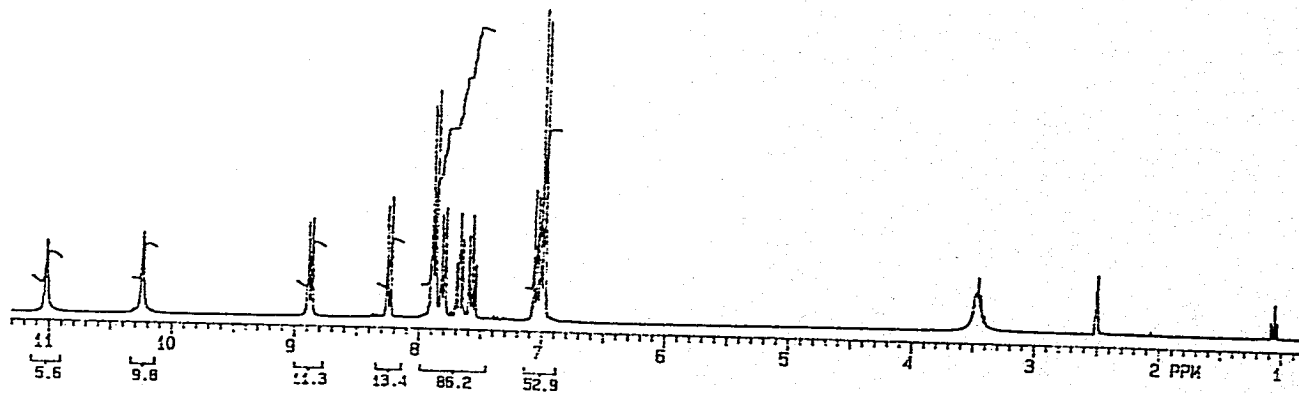


A.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

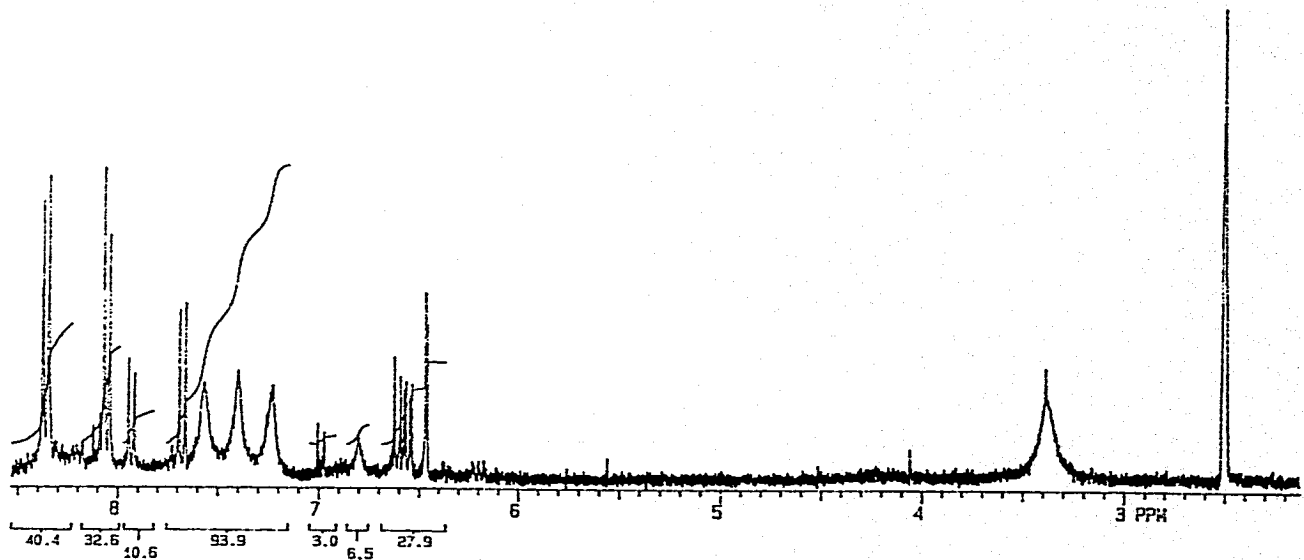
1-Fenflazo-2-Naftol



1-FENOLAZO-4-NAFTOL



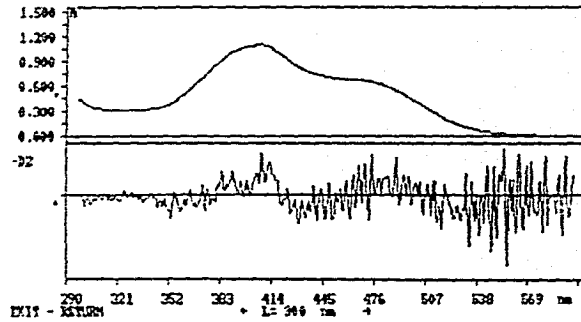
2,4-DIHYDROXY-4'-NITROAZOBENZENO
"MAGNISON 1".



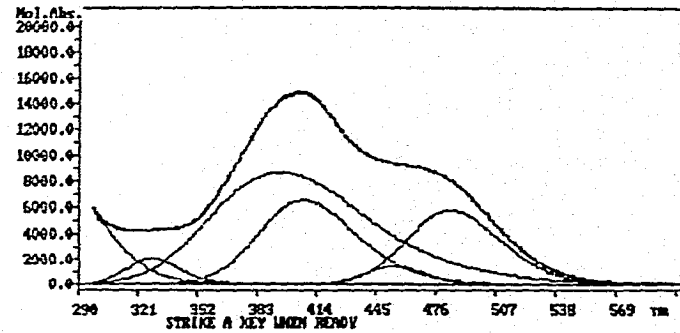
**B. SEGUNDA DERIVADA Y
RESOLUCIÓN EN BANDAS
INDIVIDUALES DE LOS
ESPECTROS UV-Vis
OBTENIDOS.**

1-FENILAZO-4-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-ETANOL
(0 % DE AGUA)

SEGUNDA DERIVADA

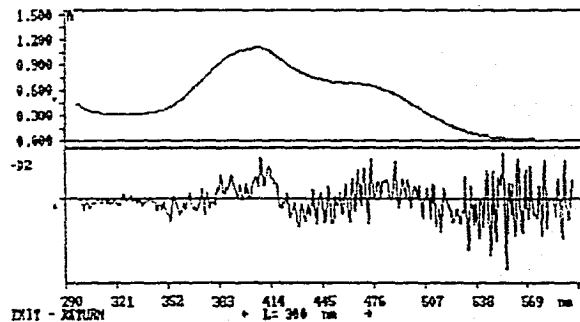


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

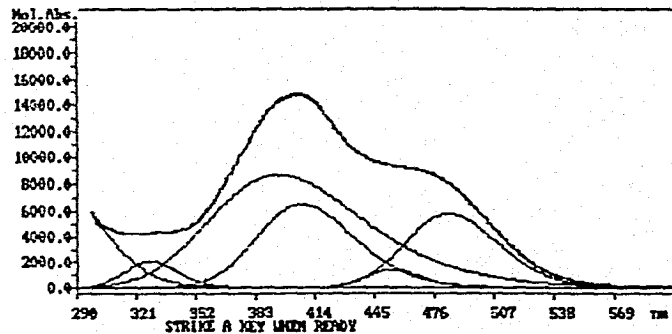


1-FENILAZO-4-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-ETANOL
(0 % DE AGUA)

SEGUNDA DERIVADA

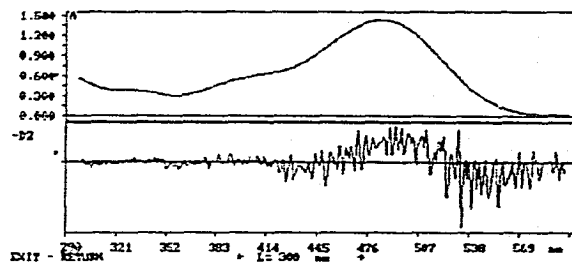


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

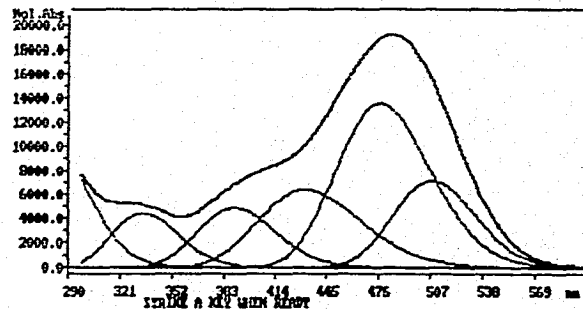


1-FENILAZO-4-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-ETANOL
(70 % DE AGUA)

SEGUNDA DERIVADA



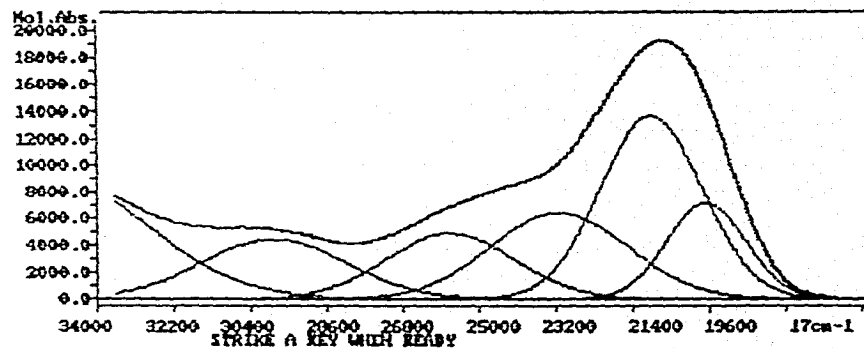
RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES



1-FENILAZO-4-NAFTOL

70 % DE AGUA

COEFICIENTE DE ABSORTIVIDAD VS NÚMERO DE ONDA



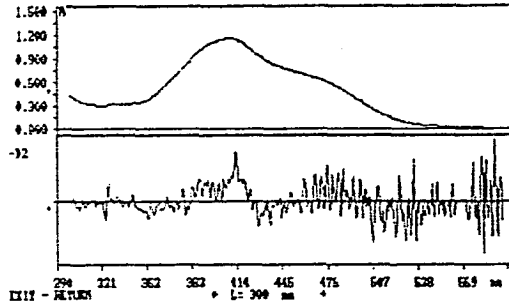
RESULTS/FAN-70/FILE: FAN-70-6.3

peak	lnax	Nlmax	Amx	HWHM	area
1	282.7	35378.4	0.7143	5570.4	4229.5
2	335.1	29848.7	0.3245	4065.6	1482.5
3	389.4	25682.5	0.3548	3559.5	1342.3
4	432.5	23123.8	0.4682	3774.5	1878.6
5	477.1	20968.9	0.9958	2822.4	2987.5
6	508.2	19678.7	0.5239	2181.2	1214.7

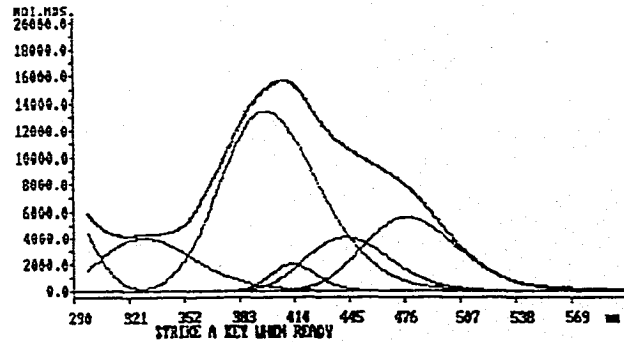
$\chi^2 = 2.04565E-03$

1-FENILAZO-4-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-DIOXANO
(10 % DE AGUA)

SEGUNDA DERIVADA

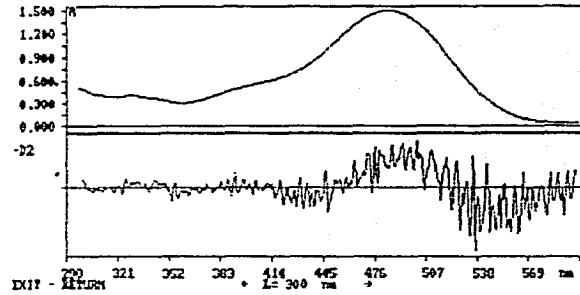


RESOLUCIÓN DE BANDAS

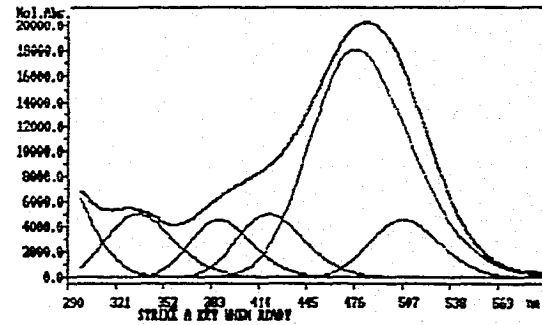


1-FENILAZO-4-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-DIOXANO
(80 % DE AGUA)

SEGUNDA DERIVADA

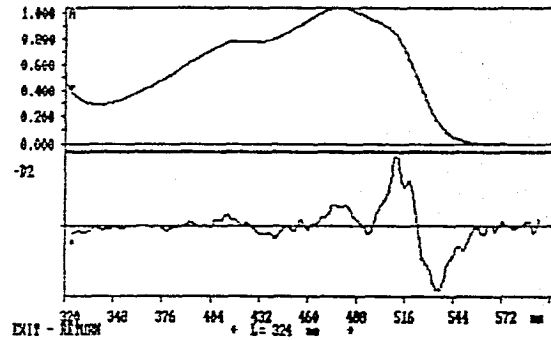


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

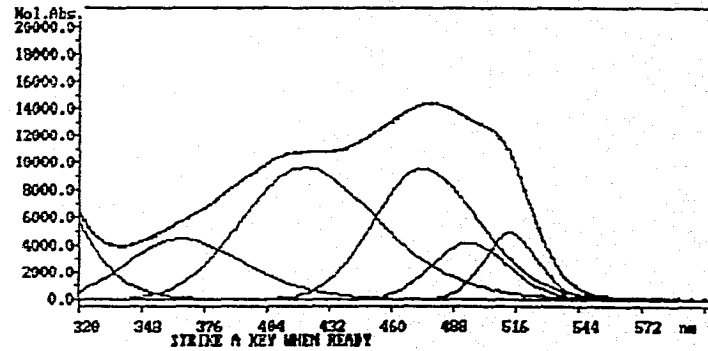


1-FENILAZO-2-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-ETANOL
0 % DE AGUA

SEGUNDA DERIVADA

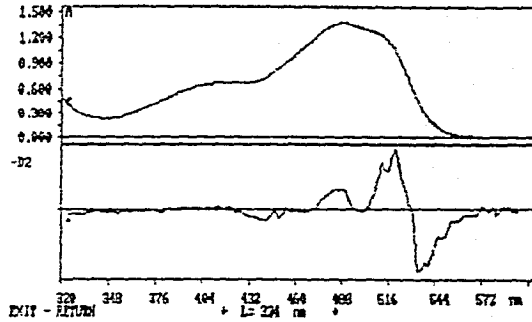


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

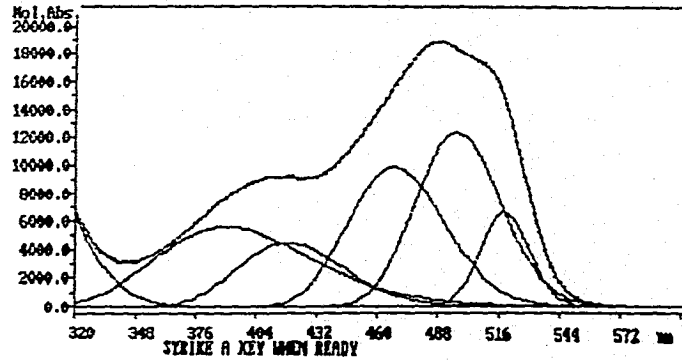


1-FENILAZO-2-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-ETANOL
60 % DE AGUA

SEGUNDA DERIVADA

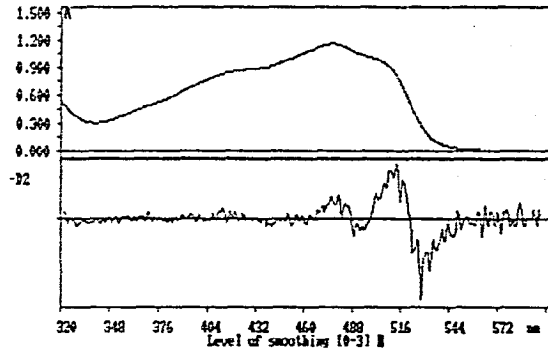


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

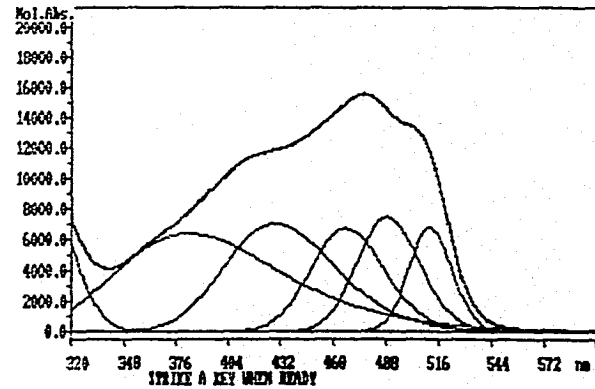


1-FENILAZO-2-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-DIOXANO
0 % DE AGUA

SEGUNDA DERIVADA

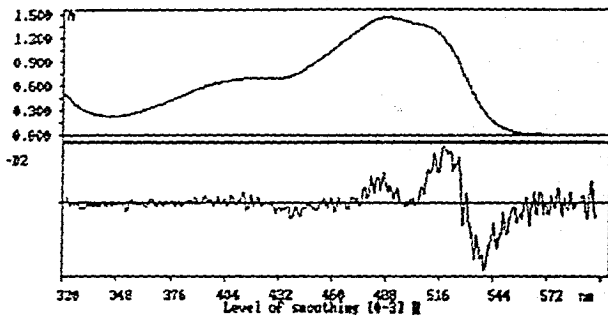


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES.

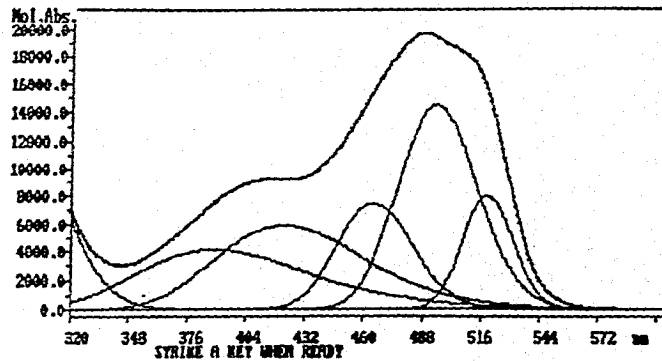


1-FENILAZO-2-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-DIOXANO
70 % DE AGUA

SEGUNDA DERIVADA

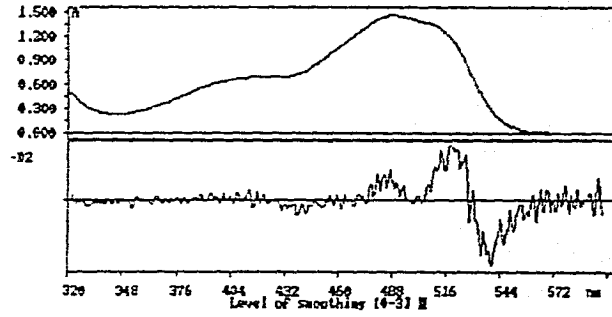


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

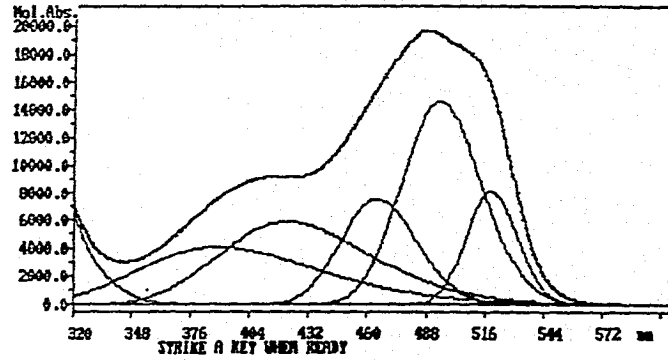


1-FENILAZO-2-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-DIOXANO
70 % DE AGUA

SEGUNDA DERIVADA

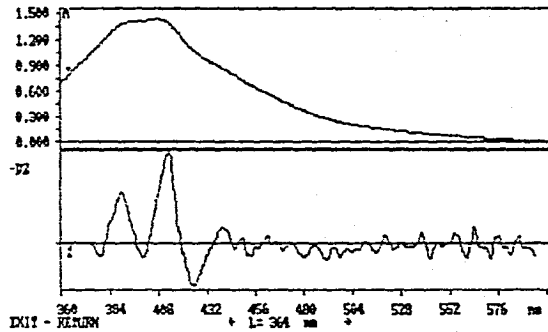


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

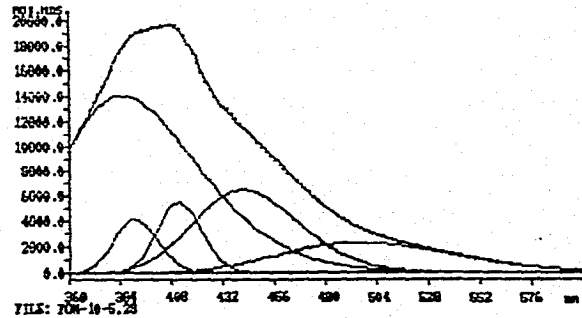


1-FENOLAZO-4-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-ETANOL
10 % DE AGUA

SEGUNDA DERIVADA

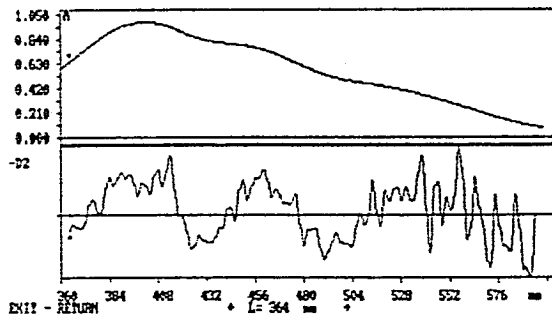


RESOLUCIÓN DE BANDAS

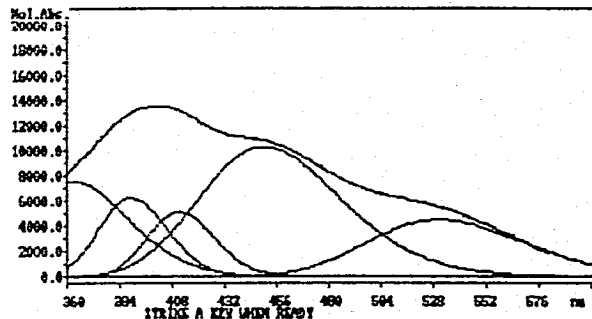


1-FENOLAZO-4-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-ETANOL
80 % DE AGUA

SEGUNDA DERIVADA

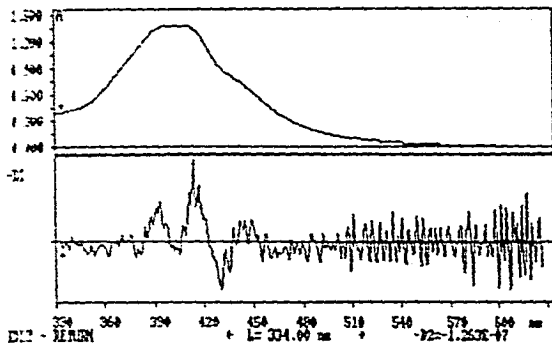


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

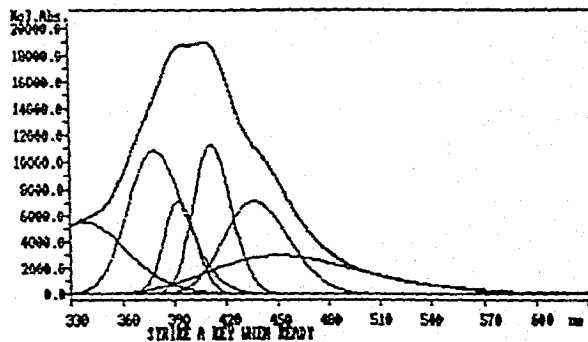


1-FENOLAZO-4-NAFTOL
 MEZCLAS AGUA-DIOXANO
 10 % DE AGUA

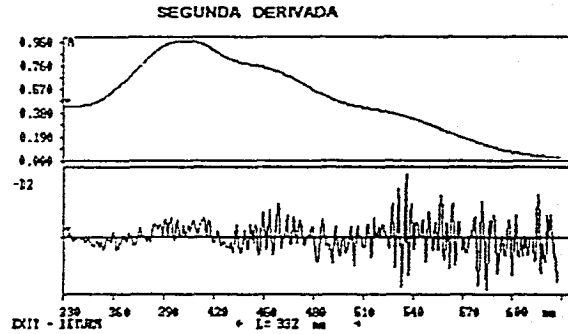
SEGUNDA DERIVADA



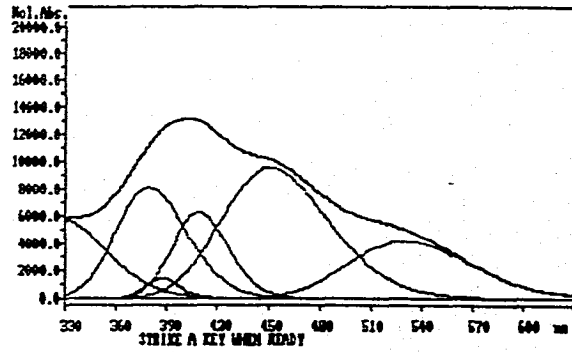
RESOLUCIÓN DE BANDAS



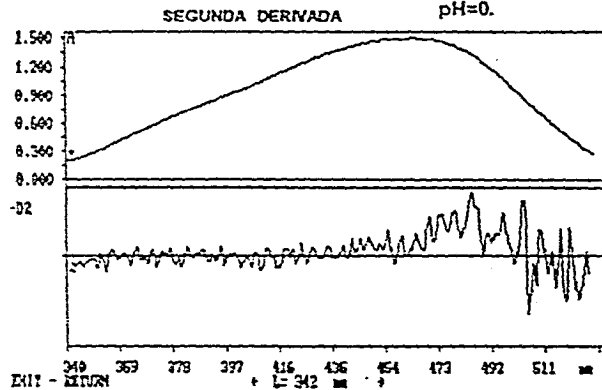
1-FENOLAZO-4-NAFTOL
MEZCLAS AGUA-DIOXANO
90 % DE AGUA



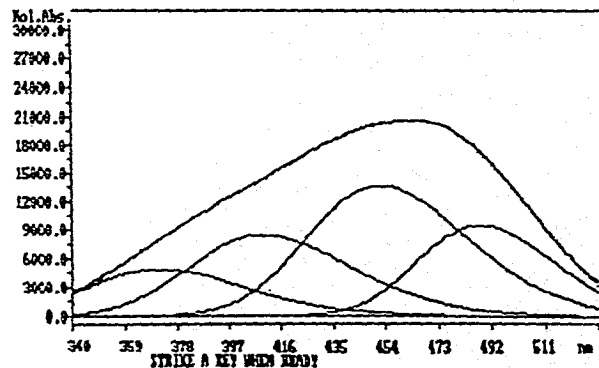
RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES



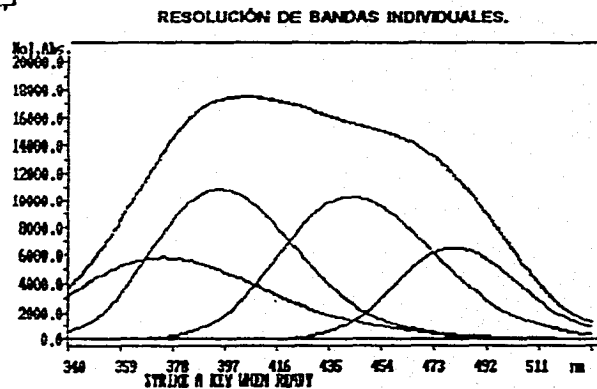
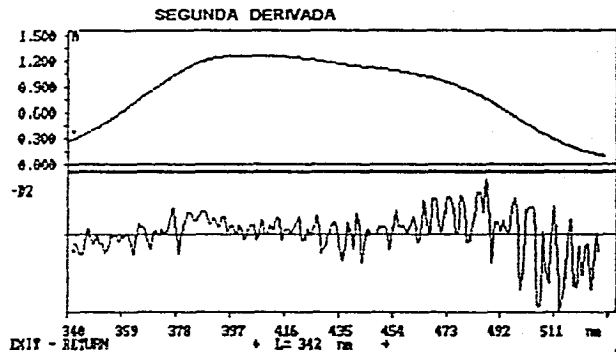
4-(2-PIRILIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
 MEZCLAS AGUA-ETANOL
 10 % DE AGUA
 pH=0.



RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES.

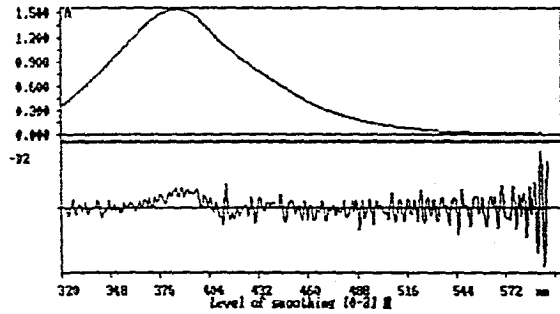


4-(2-PIRILIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
 MEZCLAS AGUA-ETANOL
 90 % DE AGUA
 pH=0.

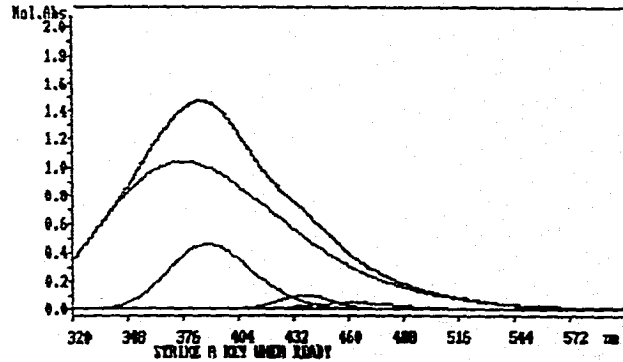


4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR)
MEZCLAS AGUA-DIOXANO
10 % DE AGUA
PH=4.

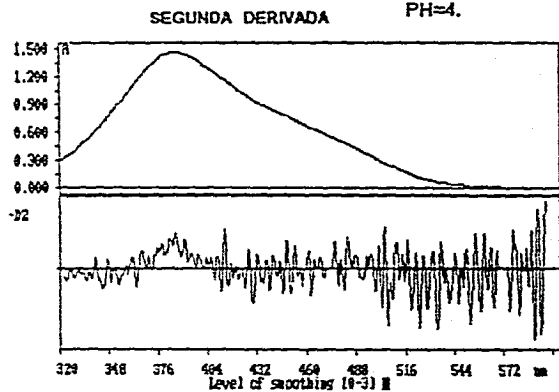
SEGUNDA DERIVADA



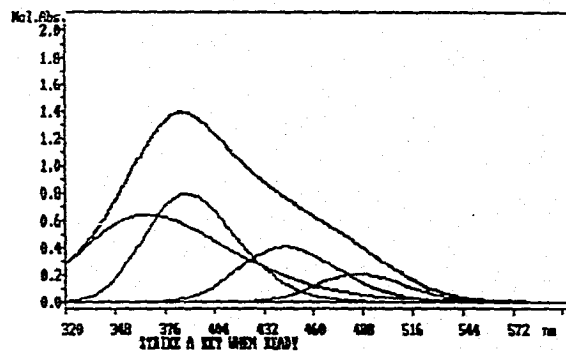
RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES



4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR)
MEZCLAS AGUA-DIOXANO
90 % DE AGUA
PH=4.

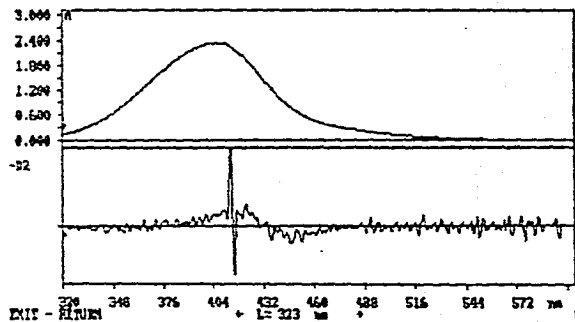


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

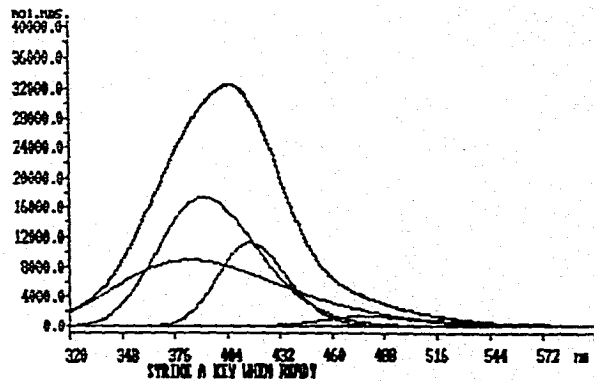


4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL(PAR)
MEZCLAS AGUA-ETANOL
20 % DE AGUA
PH=9.

SEGUNDA DERIVADA

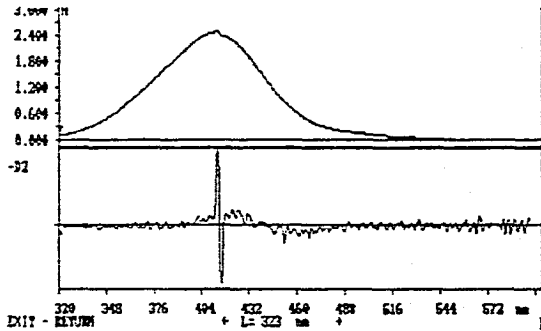


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

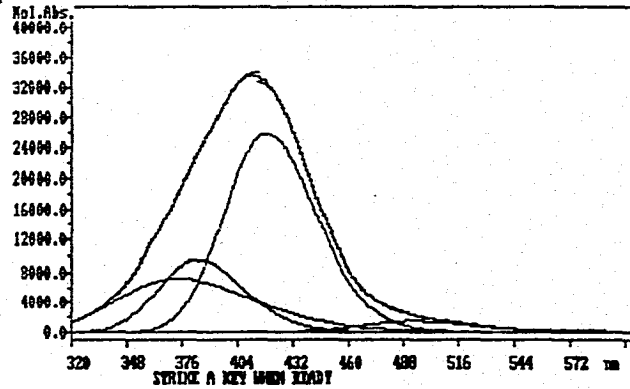


4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL(PAR)
MEZCLAS AGUA-ETANOL
90 % DE AGUA
PH=9.

SEGUNDA DERIVADA

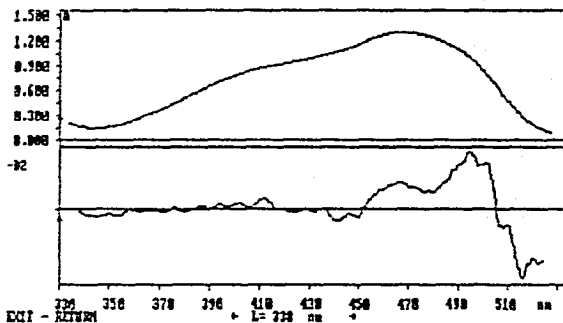


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES

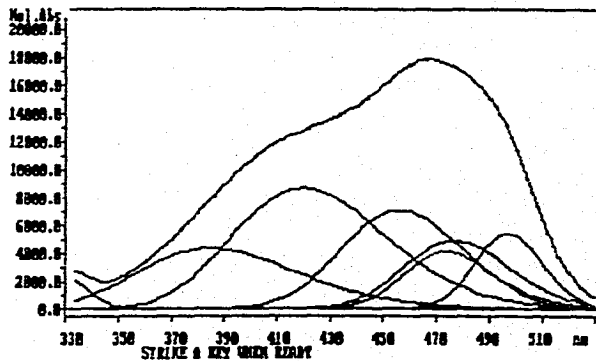


1-(2-PIRILIDAZO)-2-NAFTOL (PAN)
MEZCLAS AGUA-ETANOL
10 % DE AGUA

SEGUNDA DERIVADA

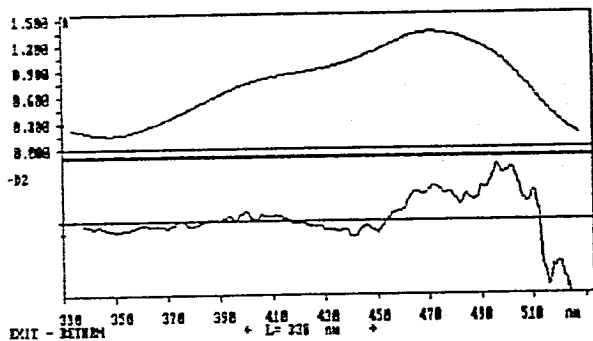


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES.

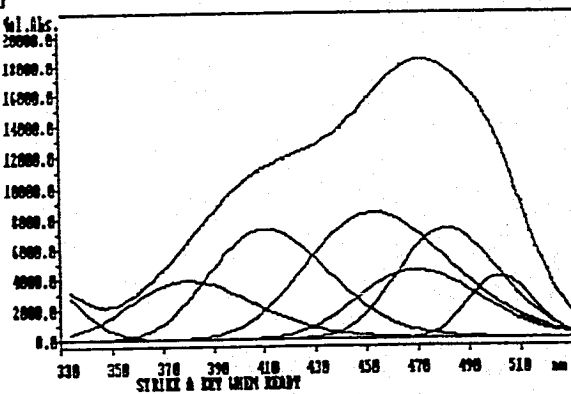


1-(2-PIRILIDAZO)-2-NAFTOL (PAN)
MEZCLAS AGUA-ETANOL
80 % DE AGUA

SEGUNDA DERIVADA

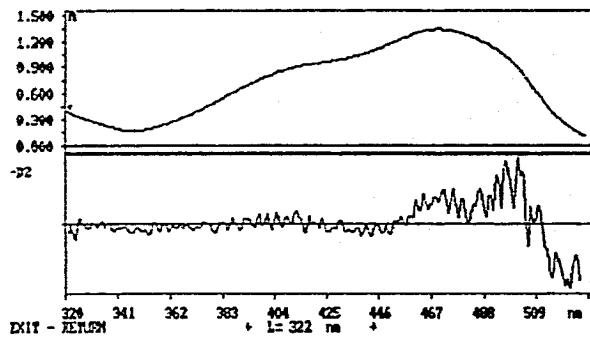


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES.

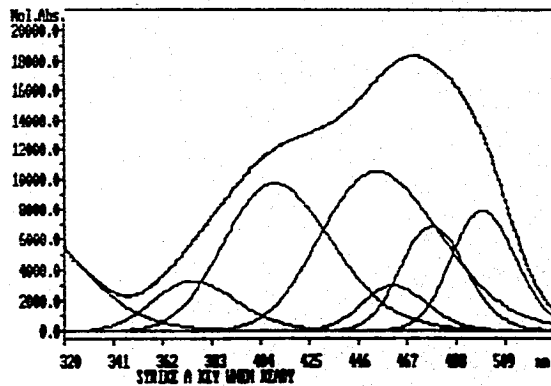


1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN)
MEZCLAS AGUA-DIOXANO
60 % DE AGUA.

SEGUNDA DERIVADA

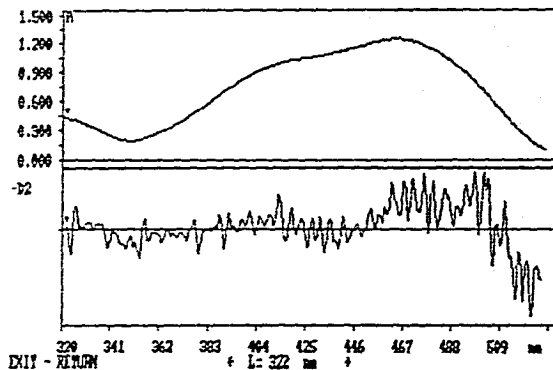


RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES.

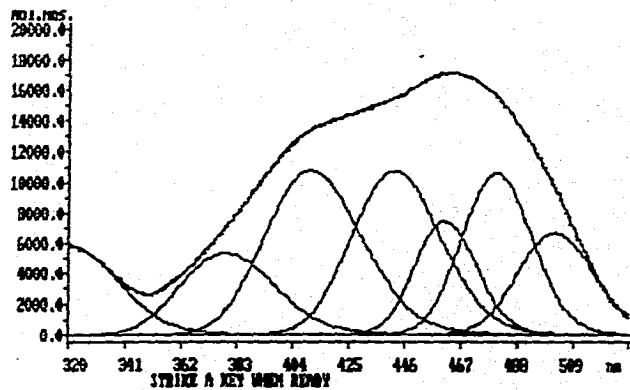


1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN)
 MEZCLAS AGUA-DIOXANO
 90 % DE AGUA.

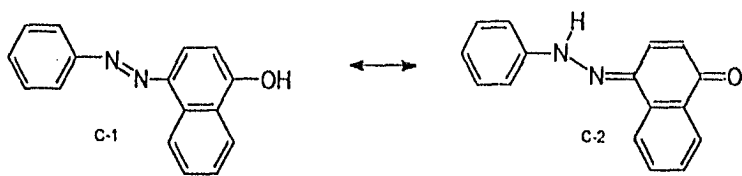
SEGUNDA DERIVADA



RESOLUCIÓN DE BANDAS INDIVIDUALES.

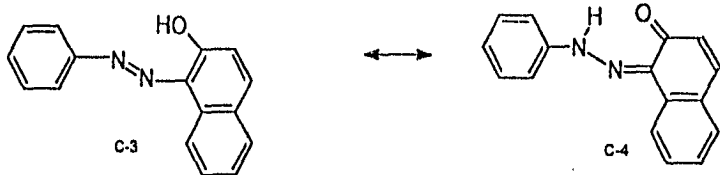


**C. ESTRUCTURAS
TAUTOMÉRICAS CALCULADAS
A TRAVÉS DE NEMESIS.**



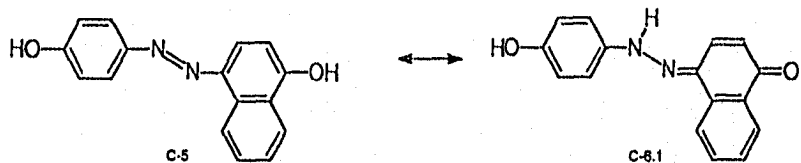
1-FENILAZO-4-NAFTOL (A)

1-FENILAZO-4-NAFTOL (II)



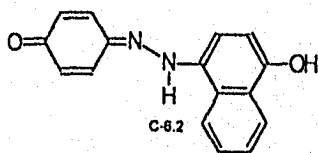
1-FENILAZO-2-NAFTOL (A)

1-FENILAZO-2-NAFTOL (II)

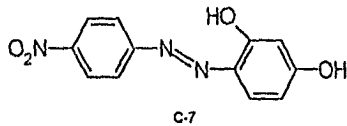


1-FENOLAZO-4-NAFTOL (A)

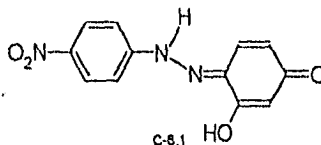
1-FENOLAZO-4-NAFTOL (II)



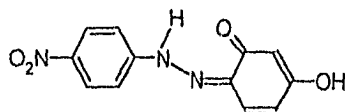
1-FENOLAZO-4-NAFTOL (II')



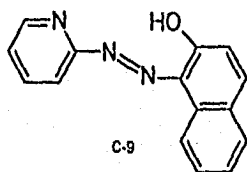
2,4-DIHDROXI-4'-NITROAZOBENCENO (A)



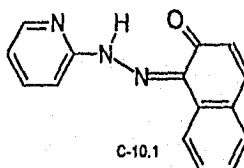
2,4-DIHDROXI-4'-NITROAZOBENCENO (II)



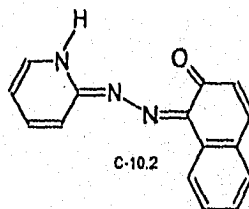
2,4-DIHDROXI-4'-NITROAZOBENCENO (II')



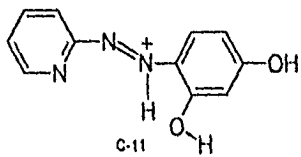
1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN) (A)



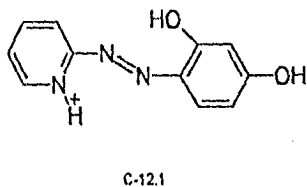
1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN) (II)



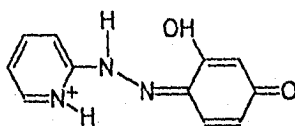
1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN) (II')



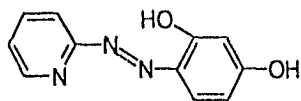
4-(2-PIRILIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE II₁L'. TAUTOMERO 2



4-(2-PIRILIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE II₂L'. TAUTOMERO 1

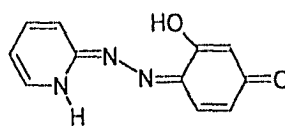


4-(2-PIRILIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE II₁L'. TAUTOMERO 1'



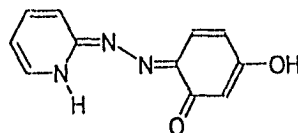
C-13

4-(2-PIRILIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE H₂L (A)



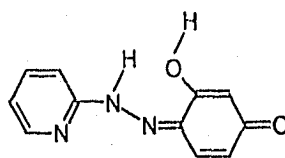
C-14.1

4-(2-PIRILIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE H₂L' (B)



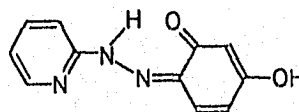
C-14.2

4-(2-PIRILIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE H₂L (B')



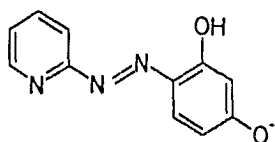
C-14.3

4-(2-PIRILIDAZO)-RESORCINOL
(PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE H'L (C'')



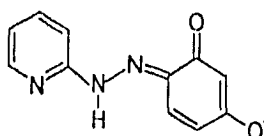
C-14.4

4-(2-PIRILIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE H'L' (C''')



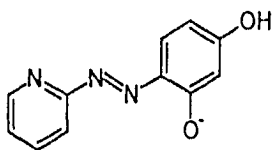
C-15.1

4-(2-PIRIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE HL⁻. (A).



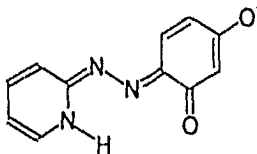
C-16.1

4-(2-PIRIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE HL⁻. (II).



C-15.2

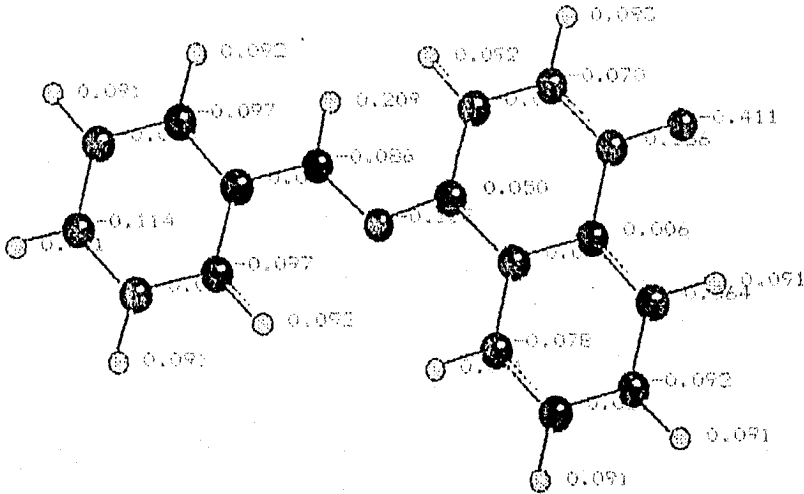
4-(2-PIRIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE HL⁻. (A').



C-16.2

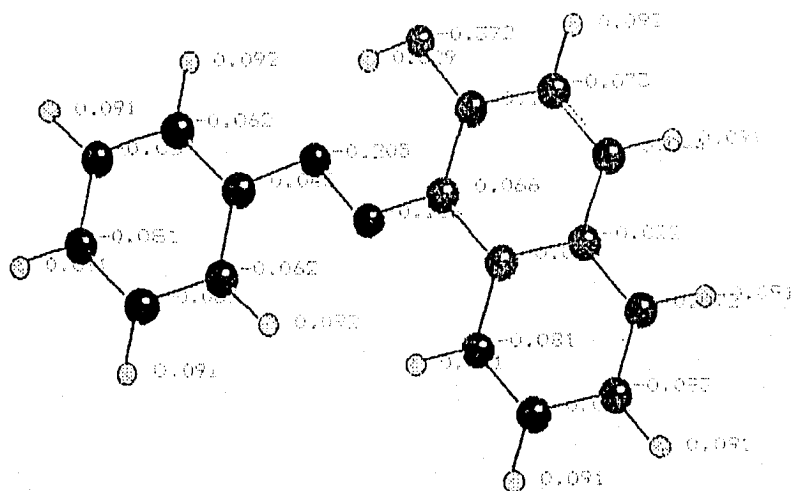
4-(2-PIRIDAZO)-RESORCINOL (PAR)
ESPECIE ACIDO-BASE HL⁻. (I').

1-FENILAZO-4-NAFTOL (FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA):



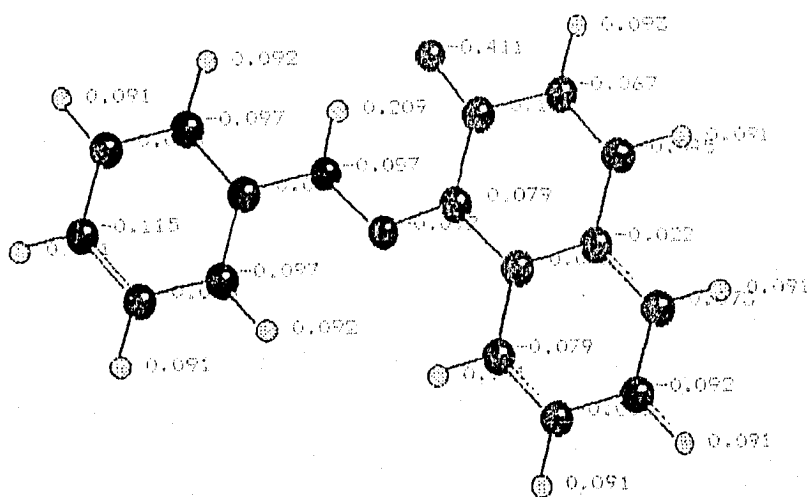
Coulombic Energy = -0.406 kcal/mol
 van der Waals Energy = 8.748 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.464 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.554 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = 12.360 kcal/mol
 Dipole Moment = 5.92 Debyes
 Dipole Vector = (-5.92, -0.07, -0.01)

1-FENILAZO-2-NAFTOL (FORMA TAUTOMÉRICA AZO):



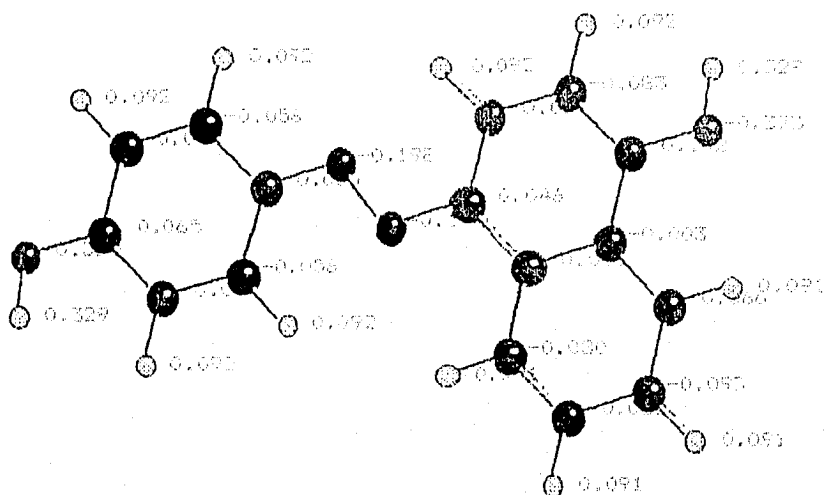
Coulombic Energy = -3.494 kcal/mol
van der Waals Energy = 7.877 kcal/mol
Bonding Energy = 0.521 kcal/mol
Bond Angle Energy = 2.391 kcal/mol
Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
Total Energy = 7.295 kcal/mol
Dipole Moment = 1.29 Debyes
Dipole Vector = (0.76, -1.05, 0.02)

1-FENILAZO-2-NAFOL (FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA):



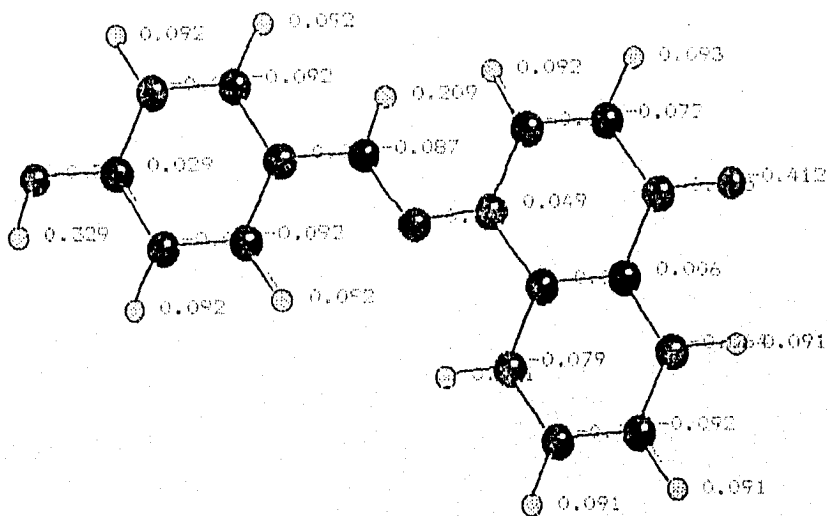
Coulombic Energy = -3.756 kcal/mol
 van der Waals Energy = 8.176 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.491 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.448 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = 8.359 kcal/mol
 Dipole Moment = 2.64 Debyes
 Dipole Vector = (1.58, -2.11, 0.02)

1-FENOLAZO-4-NAFTOL (FORMA TAUTOMÉRICA AZO):



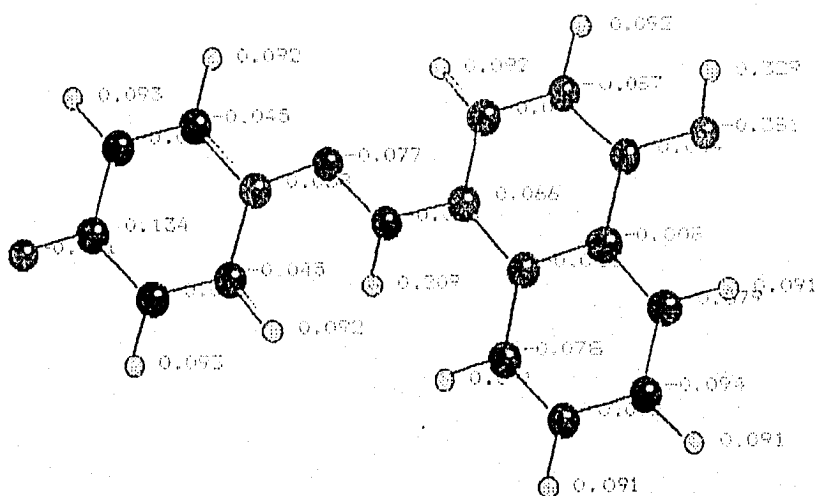
Coulombic Energy = -12.757 kcal/mol
 van der Waals Energy = 8.704 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.376 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 1.058 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = -2.619 kcal/mol
 Dipole Moment = 1.35 Debyes
 Dipole Vector = (1.35, -0.11, 0.00)

1-FENOLAZO-4-NAFTOL (FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA):



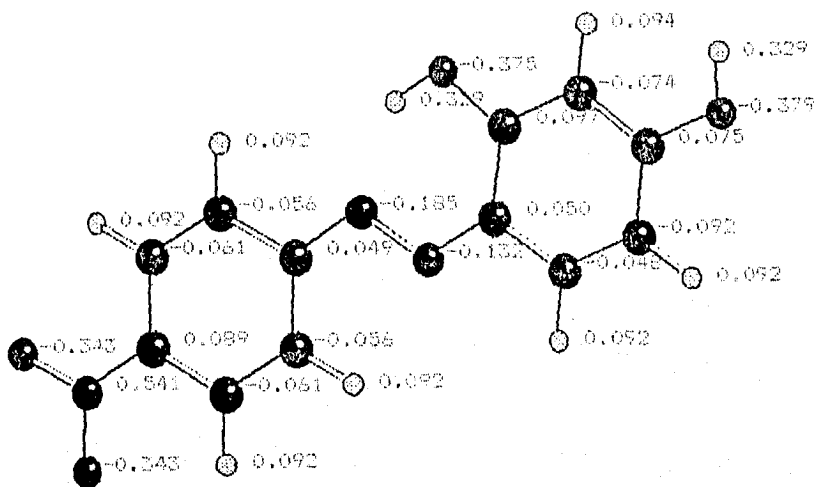
Coulombic Energy	=	-7.249 kcal/mol
van der Waals Energy	=	8.387 kcal/mol
Bonding Energy	=	0.454 kcal/mol
Bond Angle Energy	=	3.576 kcal/mol
Torsional Angle Energy	=	0.000 kcal/mol
Total Energy	=	5.169 kcal/mol
Dipole Moment	=	5.80 Debyes
Dipole Vector	=	(-5.79, -0.44, 0.00)

1-FENOLAZO-4-NAFTOL (FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA):



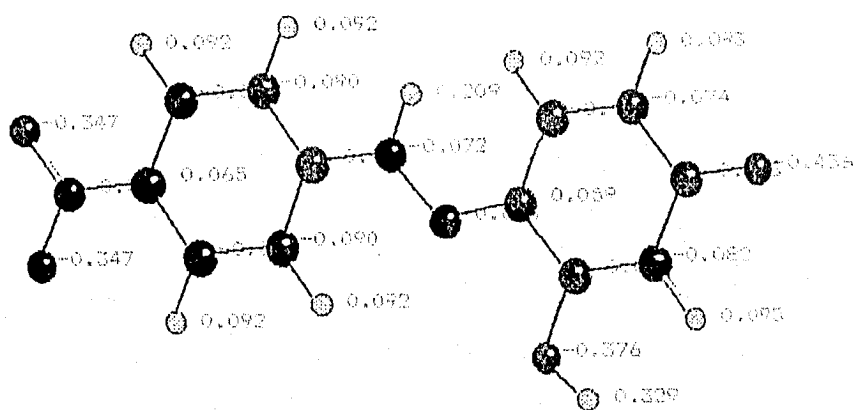
Coulombic Energy = -8.651 kcal/mol
 van der Waals Energy = 8.361 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.503 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.600 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = 3.812 kcal/mol
 Dipole Moment = 7.40 Debyes
 Dipole Vector = (7.31, 1.15, -0.04)

2,4-DIHIDROXI-4'-NITROAZOBENCENO (MAGNESON I): FORMA TAUTOMÉRICA A2O



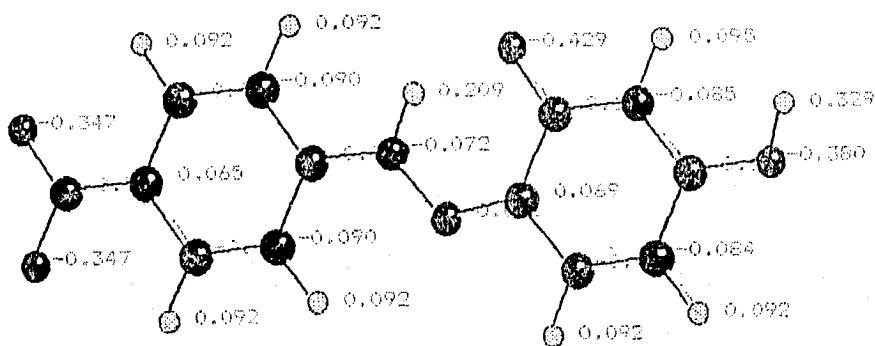
Coulombic Energy = -8.051 kcal/mol
 van der Waals Energy = 4.580 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.374 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.042 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.001 kcal/mol
 Total Energy = -0.053 kcal/mol
 Dipole Moment = 3.65 Debyes
 Dipole Vector = (2.98, 2.08, 0.28)

2,4-DIHIDROSI-4'-NITROAZOBENCENO (MAGNESON 1): FORMA TAUTOMÉRICA
QUINONAHIDRAZONA.



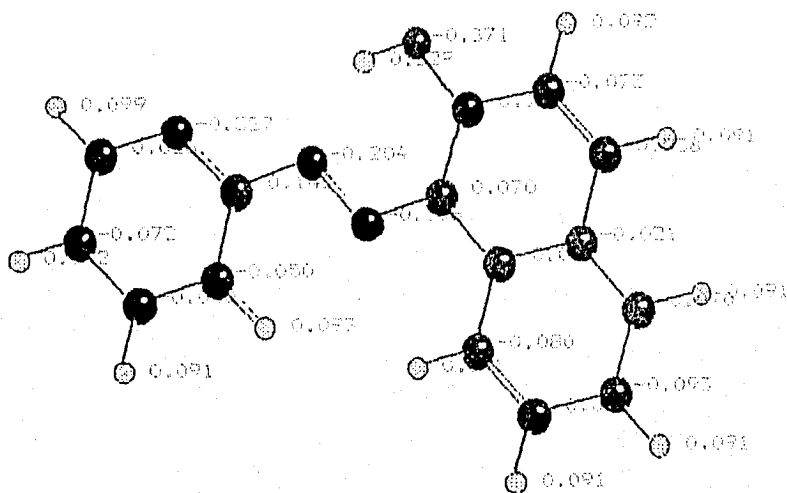
Coulombic Energy	=	-2.696 kcal/mol
van der Waals Energy	=	5.837 kcal/mol
Bonding Energy	=	0.368 kcal/mol
Bond Angle Energy	=	3.925 kcal/mol
Torsional Angle Energy	=	0.000 kcal/mol
Total Energy	=	7.434 kcal/mol
Dipole Moment	=	2.30 Debyes
Dipole Vector	=	(-2.05, 1.03, -0.09)

2,4-DIHDROXI-4'-NITROAZOBENCENO (MAGNESON 1): FORMA TAUTOMÉRICA
QUINONAHIDRAZONA



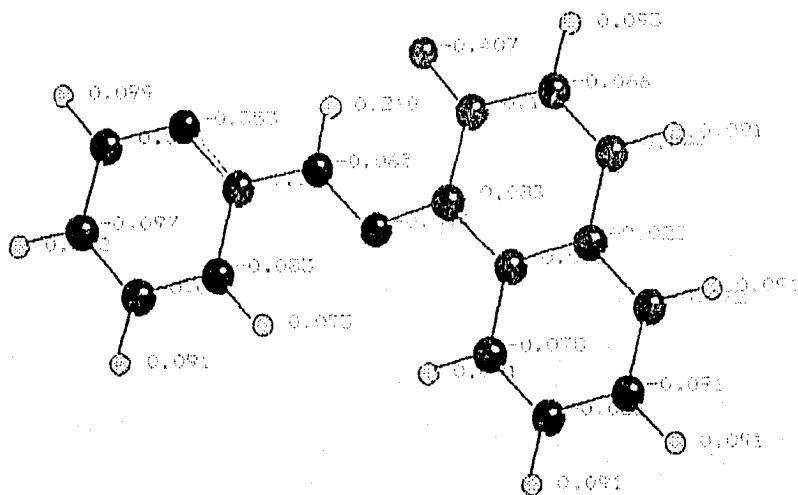
Coulombic Energy = -10.356 kcal/mol
 van der Waals Energy = 5.368 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.373 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.777 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = -0.639 kcal/mol
 Dipole Moment = 4.40 Debyes
 Dipole Vector = (4.29, -0.95, 0.25)

1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN): FORMA TAUTOMÉRICA AZO.



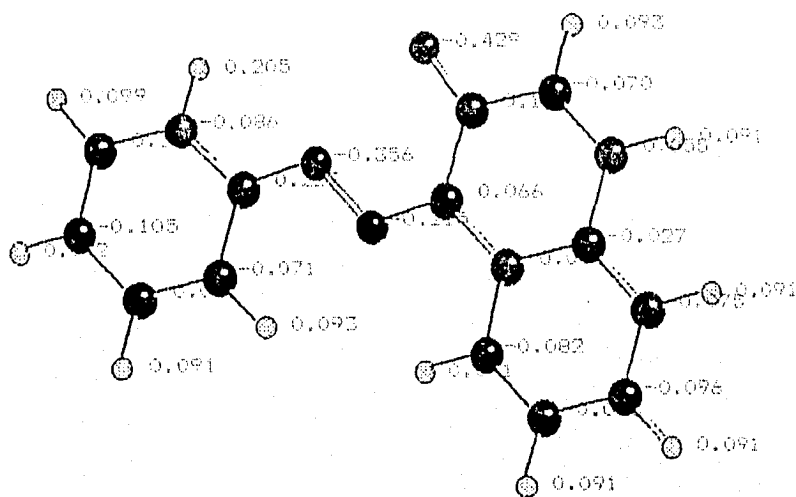
Coulombic Energy = -7.275 kcal/mol
 van der Waals Energy = 7.726 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.488 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 2.475 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = 3.415 kcal/mol
 Dipole Moment = 3.47 Debyes
 Dipole Vector = (1.32, -3.21, 0.05)

1-(2-FIRIDLAZO)-2-NAFTOL (PAN): FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA.



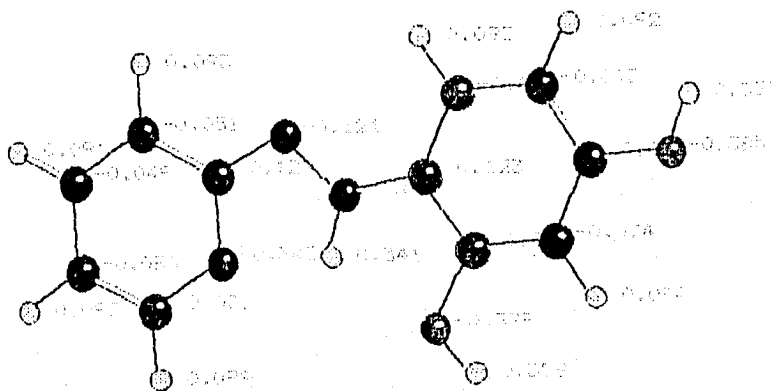
Coulombic Energy	=	-9.869 kcal/mol
van der Waals Energy	=	7.320 kcal/mol
Bonding Energy	=	0.454 kcal/mol
Bond Angle Energy	=	3.232 kcal/mol
Torsional Angle Energy	=	0.000 kcal/mol
Total Energy	=	1.137 kcal/mol
Dipole Moment	=	4.45 Debyes
Dipole Vector	=	(1.45, -4.21, 0.09)

1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN): FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA



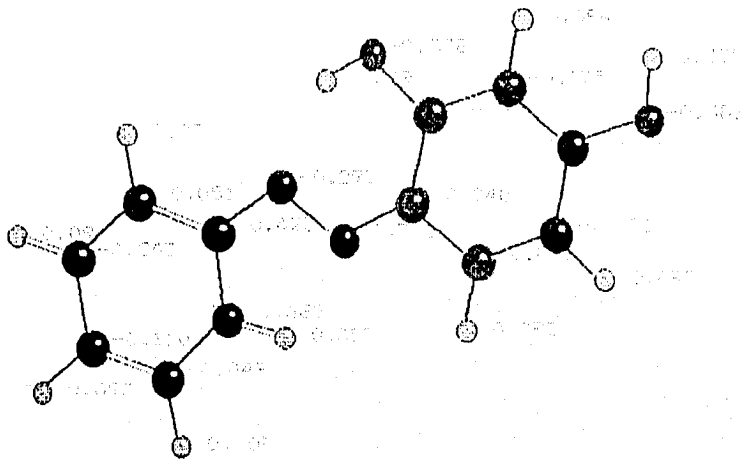
Coulombic Energy = -10.327 kcal/mol
 van der Waals Energy = 7.076 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.478 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.368 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = 0.596 kcal/mol
 Dipole Moment = 9.46 Debyes
 Dipole Vector = (-8.91, -3.19, -0.05)

4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR), ESPECIE ACIDO/BASE H₂L⁺:



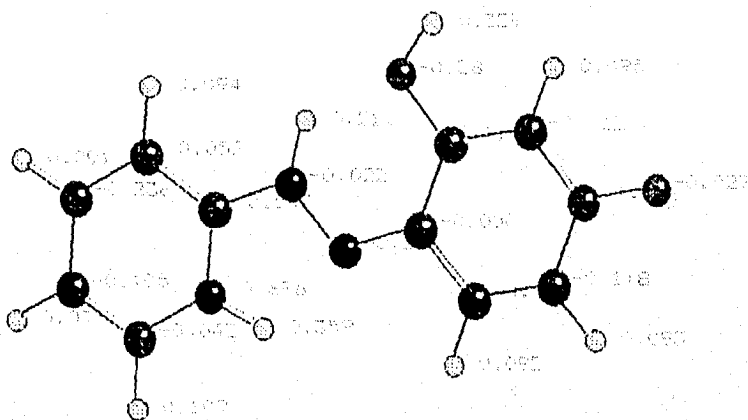
Coulombic Energy = -49.324 kcal/mol
 van der Waals Energy = 5.000 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.310 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.323 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = -40.691 kcal/mol
 Dipole Moment = 4.10 Debyes
 Dipole Vector = (-3.90, 1.23, -0.13)

4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR), ESPECIE ACIDO/BASE H₃L⁺



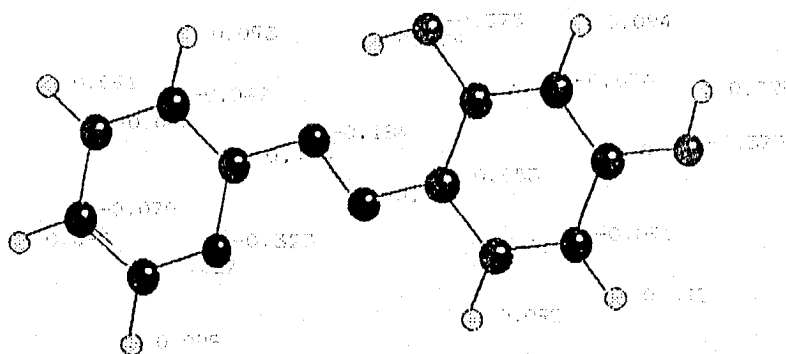
Coulombic Energy = -56.533 kcal/mol
van der Waals Energy = 2.624 kcal/mol
Bonding Energy = 0.388 kcal/mol
Bond Angle Energy = 4.682 kcal/mol
Torsional Angle Energy = 0.134 kcal/mol
Total Energy = -48.704 kcal/mol
Dipole Moment = 14.33 Debyes
Dipole Vector = (-10.84, -9.18, -1.89)

4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR). ESPECIE ACIDO-BASE H₃L⁺.



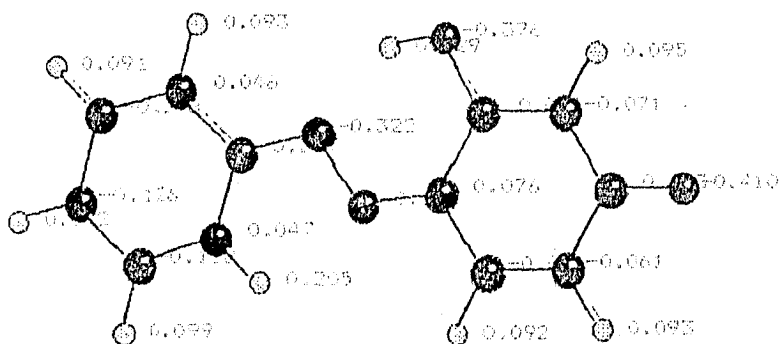
Coulombic Energy	=	-62.071 kcal/mol
van der Waals Energy	=	3.691 kcal/mol
Bonding Energy	=	0.486 kcal/mol
Bond Angle Energy	=	9.459 kcal/mol
Torsional Angle Energy	=	0.000 kcal/mol
Total Energy	=	-68.434 kcal/mol
Dipole Moment	=	27.90 Debyes
Dipole Vector	=	(-27.30, -3.46, -1.83)

4-(2-FIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAK): FORMA TAUTOMÉRICA AZO.



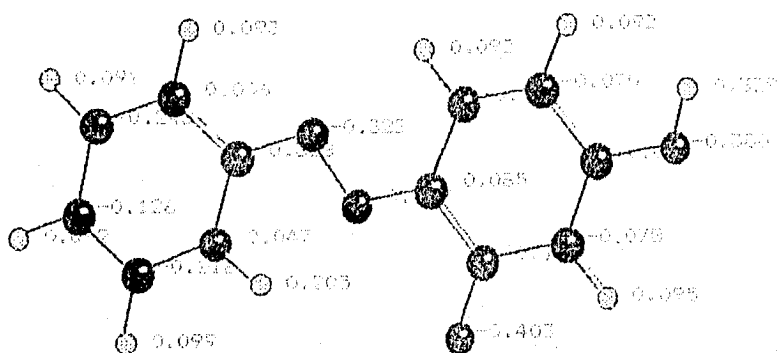
Coulombic Energy = -16.684 kcal/mol
 van der Waals Energy = 4.218 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.272 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 2.224 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.001 kcal/mol
 Total Energy = -10.169 kcal/mol
 Dipole Moment = 1.98 Debyes
 Dipole Vector = (-1.11, 1.64, 0.13)

4-(2-PYRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR): FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA.



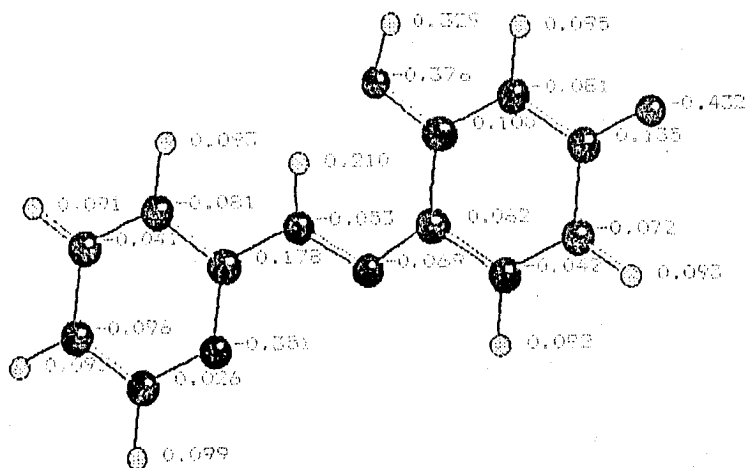
Coulombic Energy = -15.173 kcal/mol
 van der Waals Energy = 1.545 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.281 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.347 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.001 kcal/mol
 Total Energy = -10.000 kcal/mol
 Dipole Moment = 9.84 Debyes
 Dipole Vector = (-9.53, -2.28, -0.89)

4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR): FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA



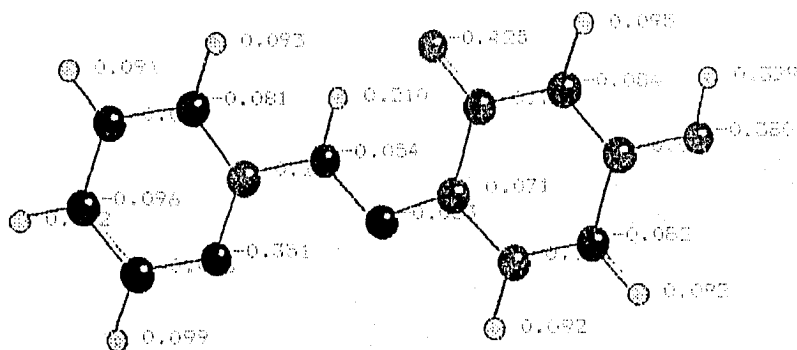
Coulombic Energy	=	-9.624 kcal/mol
van der Waals Energy	=	2.815 kcal/mol
Bonding Energy	=	0.184 kcal/mol
Bond Angle Energy	=	2.289 kcal/mol
Torsional Angle Energy	=	0.000 kcal/mol
Total Energy	=	-4.336 kcal/mol
Dipole Moment	=	5.12 Debyes
Dipole Vector	=	(-2.58, 4.41, 0.07)

4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR): FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA:



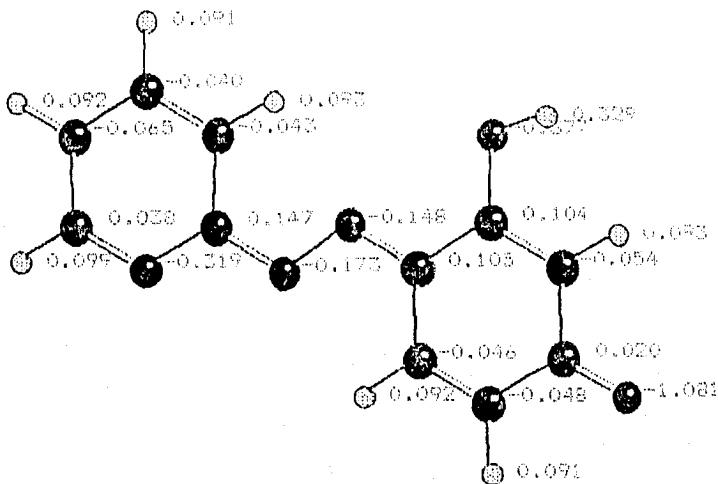
Coulombic Energy = -22.165 kcal/mol
 van der Waals Energy = 4.754 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.284 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.116 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = -14.011 kcal/mol
 Dipole Moment = 7.76 Debyes
 Dipole Vector = (-7.69, 0.94, -0.29)

4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR): FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA.



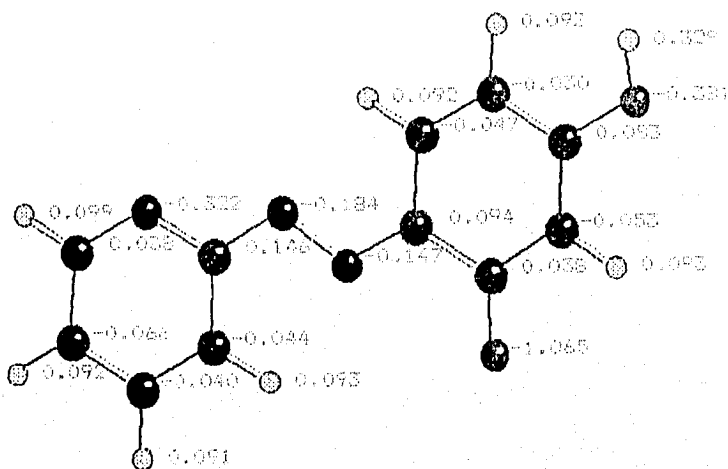
Coulombic Energy = -25.165 kcal/mol
 van der Waals Energy = 5.068 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.237 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 2.811 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = -17.048 kcal/mol
 Dipole Moment = 0.85 Debyes
 Dipole Vector = (-0.69, 0.49, -0.01)

4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR, ESPECIE ACIDO/BASE HL):
FORMA TAUTOMÉRICA AZO.



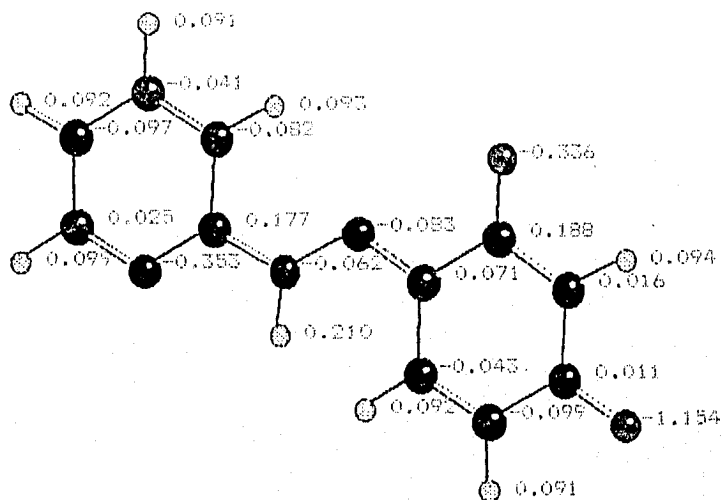
Coulombic Energy == -27.765 kcal/mol
 van der Waals Energy == 5.845 kcal/mol
 Bonding Energy == 0.260 kcal/mol
 Bond Angle Energy == 1.663 kcal/mol
 Torsional Angle Energy == 0.000 kcal/mol
 Total Energy == -20.017 kcal/mol
 Dipole Moment == 19.13 Debyes
 Dipole Vector = (-14.64, 12.25, -1.23)

4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR, ESPECIE ÁCIDO-BASE HL): FORMA
TAUTOMÉRICA AZO.



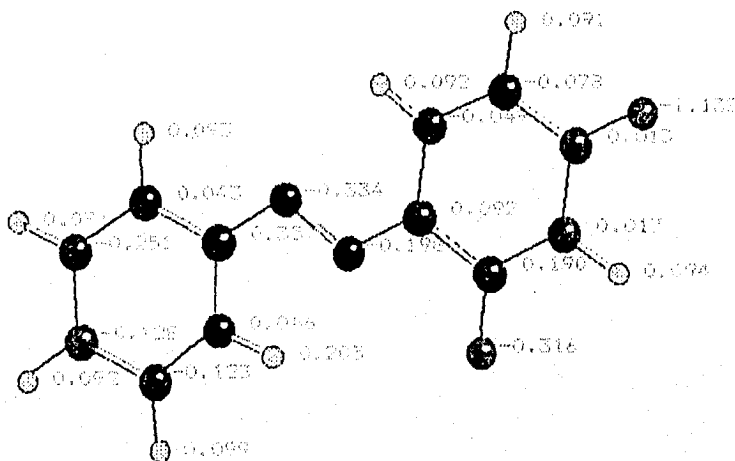
Coulombic Energy	=	-3.356 kcal/mol
van der Waals Energy	=	6.009 kcal/mol
Bonding Energy	=	0.321 kcal/mol
Bond Angle Energy	=	1.951 kcal/mol
Torsional Angle Energy	=	0.000 kcal/mol
Total Energy	=	4.925 kcal/mol
Dipole Moment	=	10.93 Debyes
Dipole Vector	=	(-5.82, 9.25, 0.34)

4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR, ESPECIE ACIDO/BASE HL):
 FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA.



Coulombic Energy = -38.579 kcal/mol
 van der Waals Energy = 4.848 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.317 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.663 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = -29.751 kcal/mol
 Dipole Moment = 23.03 Debyes
 Dipole Vector = (-21.14, 8.98, -1.67)

4-(2-PIRIDILAZO)-RESORCINOL (PAR, ESPECIE ACIDO/BASE HL):
FORMA TAUTOMÉRICA QUINONAHIDRAZONA



Coulombic Energy = -26.053 kcal/mol
 van der Waals Energy = 2.602 kcal/mol
 Bonding Energy = 0.230 kcal/mol
 Bond Angle Energy = 3.157 kcal/mol
 Torsional Angle Energy = 0.000 kcal/mol
 Total Energy = -20.064 kcal/mol
 Dipole Moment = 25.38 Debyes
 Dipole Vector = (-24.08, -7.87, -1.60)