

47



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

ANALISIS ESPECTROFOTOMETRICO DEL
EQUILIBRIO TAUTOMERICO DEL
1-FENILAZO-2-NAFTOL (FAN) EN MEZCLAS
DIOXANO: AGUA POR METODOS
COMPUTACIONALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BILOGO

P R E S E N T A :

ODIN ANTONIO PADILLA CADENAS

ASESOR: M. EN C. MARIA GUADALUPE PEREZ CABALLERO

280276



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
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

AT'N: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Análisis Espectrofotométrico del Equilibrio Tautomérico del
1-fenilazo-2-naftol (FAN) en Mezclas Dioxano:Aqua por
Métodos Computacionales.

que presenta el pasante: Odín Antonio Padilla Cadenas
con número de cuenta: 9460133-4 para obtener el TÍTULO de:
Químico Farmacéutico, Biólogo

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 HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 17 de enero de 2000

PRESIDENTE	<u>M.C. Ma. Guadalupe Pérez Caballero</u>	
VOCAL	<u>M.C. René Miranda Ruvalcaba</u>	
SECRETARIO	<u>QFB. Elia Granados Enriquez</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>M.Q. Julio C. Botello Pozos</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>QFB. Roberto Yañez Dueñas</u>	

REFLECTORIAS

A MI MADRE origen y móvil de mi existencia.

Este, así como la mayor parte de mis logros son y serán tuyos también, es la única forma que encuentro para decirte todo lo que te amo.

A DIANA, CIRCE E ISMAR pedestales que me mantienen firme.

Los gratos e ingratos momentos que hemos vivido consolidaron mi carácter, demostrando que efectivamente la familia no se puede dar la espalda.

A IBN mi continuidad.

Que sirva este trabajo como tributo a los momentos que vivimos juntos. Hijo, tu efímera estancia conmigo dejó una huella imborrable.

AGRADECIMIENTOS

A LA M. EN C. MARÍA GUADALUPE PÉREZ CABALLERO, pues estos 5 años que llevamos trabajando juntos me han enseñado mucho. Esto es invaluable, gracias.

A MIS SINODALES, sus comentarios y comprensión a lo largo de la difícil situación que vivimos como parte de la Universidad, dieron cabida a la conclusión de este proyecto, a todos ellos gracias.

AL M. EN C. RENÉ MIRANDA RUVALCABA, porque en su laboratorio se me abrieron las puertas para aprender el trabajo experimental real; además de las no pocas veces en que me contestó mis incógnitas, le agradezco.

AL M. EN C. GILLERMO RAMÍREZ GALICIA Y AL DOCTOR MANUEL FERNANDO RUBIO ARROYO; su colaboración en la revisión de los resultados mecánico cuánticos simplificó la forma de presentarlos, quedando de una manera más adecuada, gracias.

A LOS INTEGRANTES DE LA SECCIÓN DE QUÍMICA ANALÍTICA, por los momentos que hemos pasado juntos y la paciencia que mostraron conmigo, sólo les puedo decir gracias.

A LA FAMILIA ALMARÁZ PÉREZ, Lalo, Lalo Jr., Arturo y Georgie, por la no poca paciencia y hospitalidad que mostraron durante todo este trabajo en su hogar, mil gracias.

A FUNDACIÓN UNAM, pues a lo largo de casi toda mi carrera me proporcionaron apoyo económico, así mismo lo hicieron durante mi trabajo de tesis, gracias.

A TODOS MIS AMIGOS DE LA CARRERA: Gaby, Lety, Mónica, Paty, Vero Almazán, Edgar, J.C.H. Copete, J.C. Jaramillo P.; debido a las no pocas bellas anécdotas que podemos relatar es difícil encontrar las palabras necesarias para decir gracias amigos míos.

A MIS MAESTROS Y AMIGOS: Carolina Moreno R., M. Angie Villegas, Dalia Bonilla, Vero Altamirano L., José Juan Escobar, Martín Gómez H., Pablo Hernández M. y Víctor Vital V.; lo único que supera a la persona que posee el conocimiento es el saber transmitirlos sin egoísmo, que más les puedo decir que un "GRACIAS".

A MI MADRE, HERMANAS Y SOBRINA, si están casi al final no significa que les agradezca menos, simplemente deje para el final lo mejor, la mejor forma de expresar lo que siento es diciendo que siempre estaré ahí para cuando me necesiten, sean felices y gracias.

A DIOS, ese ser esencial que me dio la oportunidad de coincidir, ser y hacer mis metas planteadas realidad, no hay forma de agradecer ello.

*ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL LABORATORIO DE
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA, DEL
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICAS.*

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTTLÁN

INDICE

	Página
1. Objetivos	1
2. Introducción	3
3. Colorantes azoicos	7
3.1. Síntesis	8
3.2. Color	10
3.3. Usos y aplicaciones	11
4. Tautomería	13
4.1. Efectos de los disolventes en equilibrios ceto-enol	15
4.2. Efectos de los disolventes en otros equilibrios tautoméricos	20
4.2.1. Lactama/lactima	20
4.2.2. Imina/enamina	21
4.2.3. Azo/hidrazona	21
4.2.4. Anillo/cadena	23
4.3. Tautomería y su relación con los equilibrios ácido-base	24
5. Algoritmo del método computacional CROAB	25
5.1. Ecuación de Ospenson	26
5.2. Metodología desarrollada por Stoyanov-Antonov	27
6. Determinación de la K_t mediante la resolución de bandas traslapadas (Método computacional CROAB)	34
6.1. Parámetros de un espectro de absorción UV-V	37
6.2. La función gaussiana	38
6.3. Aplicación de la derivada espectroscópica al análisis de bandas traslapadas	41
6.4. Método iterativo de Levenberg (mínimos cuadrados)	45
6.5. Asignación de bandas y cálculo de las constantes tautoméricas	49

	Página
7. Mediciones de pH en medio no acuoso.	51
7.1. Características generales de las mediciones de pH en disoluciones acuosas	54
7.1. Medición del pH en soluciones no acuosas	56
8. Relación matemática entre el equilibrio ácido-base y la tautomería en el FAN	61
8.1. Sistema HL/L ⁻ /H ⁺	62
8.2. Predicción del pH de un ácido monoprótico HL, considerando su tautomerismo.	68
9. Desarrollo experimental	73
9.1. Reactivos	74
9.2. Calibración del material volumétrico	75
9.3. Purificación del 1-fenilazo-2-naftol (FAN)	77
9.4. Determinación de la longitud de onda máxima y el coeficiente de absorptividad molar	78
9.5. Elección de los disolventes para la obtención de datos espectrofotométricos del FAN	78
9.6. Obtención de curvas espectrofotométricas del FAN en las mezclas agua:etanol y agua:dioxano	79
9.7. Cálculo de la constante tautomérica del FAN	80
9.8. Obtención de los espectros del FAN a diferentes valores de pH en medios semiacuosos	80
9.9. Cálculo de las constantes de acidez del FAN en diferentes medios semiacuosos	83
10. Resultados y discusión	84
10.1. Características del 1-fenilazo-2-naftol puro	85

	Página
10.2. Resultados espectrofotométricos del FAN a diferentes valores de pH para la determinación de la K_a	85
10.2.1. Resultados reportados por TRIANG para los datos espectrofotométricos del FAN en el cálculo de la K_a	86
10.2.2. Espectros de absorción de los diferentes sistemas	88
10.3. Resultados reportados por SQUAD para el valor de la K_a del FAN	93
10.4. Resultados espectrofotométricos del FAN a diferentes proporciones agua-disolvente orgánico	94
10.4.1. Espectros de absorción y resultados reportados por TRIANG para los datos espectrofotométricos del FAN en el cálculo de la K_a	95
10.5. Resultados de CROAB y valores calculados de K_a	97
10.5.1. Consideraciones generales para correr CROAB	97
10.5.2. Resultados obtenidos por CROAB para el valor termodinámico de la K_a del FAN en etanol:agua	98
10.5.3. Resultados obtenidos por CROAB para el valor termodinámico de la K_a del FAN en agua:dioxano	101
10.5.4. Comparación de las K_a del FAN y PAN	105
10.5.5. Escalas de predominio para el PAN y FAN en función del disolvente	107
10.6. Comparación de los resultados experimentales con datos de mecánica cuántica obtenidos por el método AM1	110
11. Conclusiones	121
12. Referencias	124

	Página
13. Apéndices	131
13.1. Clasificación de los disolventes	132
13.2. Soluciones amortiguadoras empleadas en medios no acuosos	136
13.3. Programas computacionales TRIANG y SQUAD	139
13.4. Corrección de pH por eficiencia de celda	144
13.5. Obtención de los valores de δ empleados en la corrección por el empleo de disolventes no acuosos	144

1. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Estudiar espectrofotométricamente el equilibrio tautomérico y ácido:base del 1-fenilazo-2-naftol (FAN) en agua:dioxano y agua:etanol, por medio de métodos computacionales como TRIANG, SQUAD y CROAB.

OBJETIVOS PARTICULARES:

Estimar las constantes de acidez del FAN a partir de datos espectrofotométricos en mezclas agua:etanol, empleando los programas computacionales TRIANG y SQUAD.

Determinar las constantes tautoméricas del FAN a partir de datos espectrofotométricos, en mezclas agua:etanol y agua:dioxano con el apoyo de los programas computacionales TRIANG y CROAB.

Llevar a cabo un análisis comparativo de los valores de K_t obtenidos del FAN con los reportados para el 1-[2-piridilazo]-naftol (PAN).

Analizar la concordancia de los datos experimentales del FAN y PAN con los cálculos cuánticos obtenidos empleando el método semiempírico AM1.

2. INTRODUCCIÓN

Los colorantes en el análisis químico.

La mayor parte de los colorantes comerciales empleados en la industria son de tipo azoico, lo cual se debe a su facilidad de síntesis y a la presencia de un grupo cromogénico azo (-N=N-) que tiene una gran capacidad para generar color; esta propiedad ocasiona la necesidad de conocer todas sus propiedades químicas para optimizar su uso.

Los compuestos azoicos son empleados comúnmente como colorantes textiles de fibras naturales y sintéticas, pinturas, lacas, barnices, tintas de imprenta, productos de la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética, entre otras. Al ser combinados con algunos iones metálicos, en general, se pueden usar como pigmentos de envases y plásticos.

Actualmente el empleo de los azocompuestos va más allá de la aplicación industrial. En los laboratorios químicos se emplean como reactivos cromogénicos en métodos analíticos de separación y/o de cuantificación de metales. Tales aplicaciones requieren un conocimiento más profundo de este tipo de moléculas.¹

La mayoría de los azocompuestos (más del 50%) poseen propiedades prototrópicas, lo que deriva en la existencia de equilibrios tautoméricos simultáneos a los ácido-base convencionales o macroscópicos (ver apartado 8.1). Por tanto, el tautomerismo implica que al menos una forma ácido-base se encuentre en por menos dos formas

tautoméricas, las cuales intervienen a su vez equilibrios ácido-base, denominados microscópicos y los cuales están relacionados con el equilibrio tautomérico en cuestión.

En los laboratorios de investigación en química analítica han sido desarrolladas metodologías para la determinación de constantes tautoméricas y de acidez de azocompuestos.^{2,3,4,5}

Métodos para analizar los equilibrios tautoméricos.

Hablar sobre el estudio de la tautomería no puede ser concebido sin referirse al químico ruso Alexander Mijallovich Butlerov (1826-1886), quien fue el primero en referir las diferencias de isómeros estructurales en equilibrio, o bien los tautómeros, al explicar la forma en que se agrupan los átomos.⁶

Existen diversos procedimientos aplicables al cálculo de las constantes tautoméricas, los cuales se apoyan del empleo de la espectroscopía de resonancia magnética, polarografía, difracción de rayos-X^{7,8,9} y en estudios recientes se aportan los resultados del cálculo de constantes tautoméricas mediante espectrofotometría de absorción en el infrarrojo, los cuales se basan en el análisis de las frecuencias vibracionales del grupo azo.^{10,11,12}

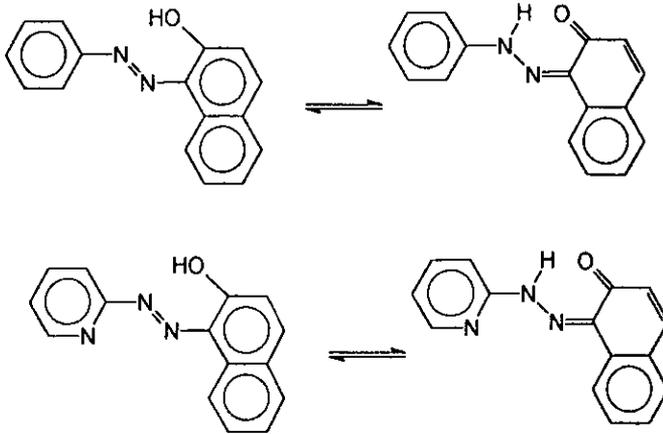


Figura 2.1. Esquema de las propiedades tautoméricas del FAN y el PAN (superior e inferior respectivamente).

El método de análisis de la tautomería del FAN propuesto en este trabajo, es la espectrofotometría UV/Vis, debido a que el analito absorbe radiación electromagnética en esta región del espectro. CROAB es un programa computacional cuyo algoritmo facilita el cálculo de constantes tautoméricas a partir de datos espectrofotométricos.^{13, 14, 15}

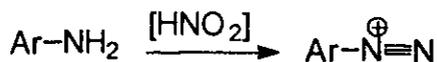
3. COLORANTES AZOICOS

Referirse a los colorantes azoicos implica hablar de aquellos que tienen la más amplia gama de usos; es la clase más numerosa y bien caracterizada de este ramo industrial. Pueden contener uno o varios grupos azo (-N=N-), entre éstos. De acuerdo al número de grupos azo presentes en su estructura molecular, pueden ser: monoazo, bisazo (diaz), hasta hexaquisazoicos.

Este tipo de productos coloridos se conoce desde el siglo pasado En 1858 cuando Peter Griess los descubrió y sintetizó; empleando dos pasos fundamentales seguidos hasta la era actual: la diazoación y la copulación.¹⁶

3.1. SINTESIS¹⁷

La diazoación se efectúa mediante una arlamina primaria en presencia de ácido nitroso (Ver Reacción 3.1.)



3.1.

Casi todas las aminas primarias aromáticas pueden formar un compuesto azoico. Desde el punto de vista industrial, la elección de la amina depende de su costo, la facilidad

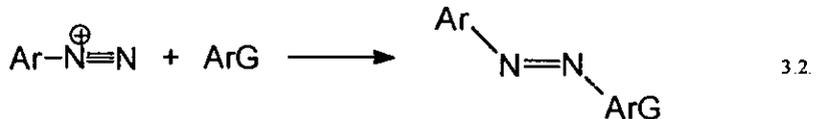
para generar la sal de diazonio correspondiente, la estabilidad del producto y el costo final del colorante.

Como se mencionó anteriormente, el segundo paso para la obtención del colorante es la copulación; todos los componentes de copulación empleados para la síntesis de colorantes azoicos poseen una característica en común, esto es, un átomo activo de hidrógeno ligado a un átomo de carbono.

Dada la característica anterior, los compuestos generalmente empleados para estos fines son:

- a) Compuestos que poseen hidroxilos fenólicos (naftoles y fenoles).
- b) Aminas aromáticas (naftalina y anilina).
- c) Compuestos heterocíclicos (pirroles, indoles).
- d) Compuestos con grupos cetónicos enolizables tipo alifáticos (R-CO-R' = R-COH-R')

Durante la reacción de copulación pueden tenerse dos reacciones que compiten:



La elección de las condiciones adecuadas para realizar la copulación es lo que nos permitirá favorecer la obtención del colorante azoico (reacciones 3.2. y 3.3.).

Para la síntesis de estos compuestos es importante considerar que los fenoles se copulan más rápido que las aminas. Los sustituyentes del compuesto a copular, generalmente retardan la reacción, a menos que éstos sean grupos alquilo o alcoxilo en posición orto o para al sitio de copulación.

3.2. COLOR¹⁰

Se sabe que todas las sustancias orgánicas tienen bandas de absorción en alguna parte del espectro, siendo esta característica empleada para la identificación de compuestos. Las bandas de absorción de muchos compuestos químicos orgánicos están en la zona ultravioleta, pero las de los colorantes azoicos se encuentran en la zona visible.

El color amarillo es el color básico de los colorantes azoicos más sencillos; pero cuando a éstos se les realizan ciertos cambios químicos (haciendo más compleja la molécula), el color puede variar del amarillo al rojo, violeta o azul; todo esto gracias a la adición de sustituyentes batocrómicos o hipsocrómicos.

Hay muchas teorías que procuran explicar el origen del color de una molécula. En 1876 existía una teoría que decía que los colorantes se componían de 2 tipos de grupos, un cromóforo (portador del color) y uno auxócromo (aumentador del color). En 1907 se sugirió que el color está asociado con la oscilación de un átomo en la molécula; en 1914 se dio un giro, diciendo que el color se producía por la oscilación de un electrón desde un extremo del ion (molécula) hasta el otro; esta oscilación del electrón supone que va acompañada por un desplazamiento o una inversión del sistema conjugado de enlaces alternos sencillos y dobles presentes en la fórmula.¹⁹ Según la teoría moderna un cambio de este tipo es un ejemplo de resonancia. El color intenso es el resultado de la resonancia de dos o más estructuras equivalentes que se diferencian por una carga eléctrica.

Existen algunos colorantes azoicos comerciales de color pardo o negro, los cuales suelen ser mezclas de colorantes. Los avances en la síntesis orgánica garantiza un sinnúmero de opciones, puesto que se han llegado a generar azocompuestos color verde, generados a partir de la mezcla de grupos generadores de coloraciones amarillas y azules en la misma molécula.

3.3. USOS Y APLICACIONES

Comúnmente los colorantes azoicos son empleados en la industria textil, donde se encuentra su verdadera importancia comercial, pero debido a su versatilidad y facilidad

para modificar su estructura, sus aplicaciones se han difundido rumbo a otras ramas industriales, de no menor importancia como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Principales sectores industriales en los que son empleados los colorantes azoicos.

USOS	APLICACIONES
Colorante Textil	Empleado para el teñido de lana, seda natural, cuero, algodón, papel, caucho, fibras sintéticas (seda, nylon, acrilán, etc.).
Pinturas	Coloración de pinturas, lacas, barnices.
Plásticos	Pigmentado de bolsas de polietileno, envases de plástico rígido, etc.
Tintas de imprenta	Elaboración de tintas de bolígrafos, y de impresión.
Alimentos	Colorantes artificiales de productos no perecederos y deshidratados.
Medicamentos	Colorantes de jarabes, de capa entérica, recubrimientos de película, etc.
Cosméticos	Colores base de cosméticos, sombras, rubores, delineadores, etc.
Diazotipia	Revelado de impresiones fotográficas con películas recubiertas de azocompuestos bajo negativos y en medio ácido.

4. TAUTOMERIA

TAUTOMERISMO

El tautomerismo se define como la presencia de dos o más isómeros funcionales, los cuales se encuentran en equilibrio; los casos más comunes se refieren al sistema ceto-enol, pero existen muchos otros equilibrios, como se indica en la tabla 4.1.^{20, 21}

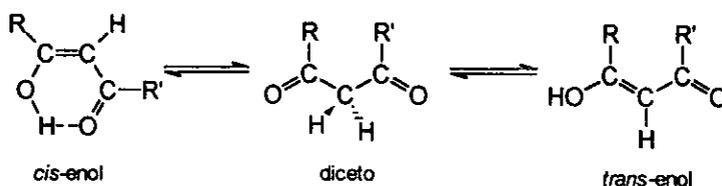
Tabla 4.1. Ejemplos representativos de diversos sistemas tautoméricos.

SISTEMA	EQUILIBRIO REPRESENTATIVO
Ceto-enol	
Tres-carbonos	$\text{CH}-\text{C}=\text{C} \rightleftharpoons \text{C}=\text{C}-\text{CH}$
Nitroso-acinitro (pseudonitro)	$\text{CH}-\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{C}=\text{NOOH}$
Nitroso-oximino	$\text{CH}-\text{N}=\text{O} \rightleftharpoons \text{C}=\text{NOH}$
Amidina	$\text{NH}-\text{C}=\text{N} \rightleftharpoons \text{N}=\text{NH}$
Amido-imidol	$\text{NH}-\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \text{N}=\text{C}-\text{OH}$
Azo-hidrazona	$\text{N}=\text{N}-\text{CH} \rightleftharpoons \text{NH}-\text{N}=\text{C}$
Diazo-amino (triazeno)	$\text{N}=\text{N}-\text{NH} \rightleftharpoons \text{NH}-\text{N}=\text{N}$
Diazo-nitrosamina	$\text{Ar}-\text{N}=\text{NOH} \rightleftharpoons \text{Ar}-\text{NH}-\text{N}=\text{O}$

Como se explicó con anterioridad, los compuestos cuyas estructuras difieren marcadamente en la disposición de sus átomos, pero que existen en un equilibrio rápido y fácil se denominan tautómeros. El tipo más común de tautomería comprende estructuras que difieren en el punto de unión del hidrógeno (prototropía); en estos casos, como en la tautomería ceto-enólica, el equilibrio tautomérico favorece generalmente a la estructura con el hidrógeno unido al carbono, en vez de un elemento más electronegativo, o sea, favorece al ácido débil.^{25, 26, 27}

4.1. EFECTOS DE LOS DISOLVENTES EN EQUILIBRIOS CETO-ENOL

En general, los 1,3-dicarbonilos (en los que pueden incluirse los β-dialdehídos, β-cetoaldehídos, β-dicetonas y ésteres β-cetocarboxílicos) pueden existir en disolución en tres formas tautoméricas:



Raramente puede observarse la cadena abierta de la forma trans-enol, si se excluye tal forma, la K_t del equilibrio ceto/enol queda así:

$$K_t = \frac{[\text{Enol}]}{[\text{Diceto}]}$$

En la cual la forma *cis-enol* predomina porque se encuentra estabilizada por un puente de hidrógeno intramolecular.

En contraste, los compuestos cíclicos 1,3-dicarbonílicos (como los cicloalcano-1,3-diones) presentan más la forma *trans-enol* (forma anillos pequeños) que la *cis-enol* (anillos grandes). Como la forma diceto usualmente es más dipolar que la forma *cis-enol* que la da, el cociente del equilibrio ceto/enol se vuelve dependiente de la polaridad del disolvente.

En principio, una disolución de compuestos β -dicarbonilos en disolventes de baja polaridad generan un aumento de la forma *cis-enol*, pero cuando está en presencia de disolventes polares se desplaza el equilibrio a la forma dicarbonílica.

Como se acaba de explicar, al igual que influye el pH del medio con la presencia de una especie ácido-base definida, las características fisicoquímicas del disolvente y los tautómeros influyen sobre el predominio de una u otra forma. Generalizando, se puede establecer como un equilibrio a una disolución saturada, como se muestra a continuación:



En tal caso, la energía del sólido es independiente del disolvente, por lo tanto, es posible medir las diferencias de solubilidad de un disolvente a otro mediante el efecto del disolvente sobre la energía libre de Gibbs del soluto en disolución.

En caso de que se mantenga solamente un disolvente, y considerando que no existan interacciones entre moléculas del soluto (disoluciones diluidas), entonces, es posible hacer una inferencia de la tautomería y su K_t con las solubilidades de las formas tautoméricas presentes. Esta relación está definida como ecuación de van't-Hoff-Dimroth:

$$K_t = \frac{[A]}{[B]} = G \frac{S_A}{S_B} \quad 4.1$$

Donde A es una forma tautomérica (dicarbonílica) y B es la otra (enol); S_A y S_B son las solubilidades correspondientes a cada tautómero y G una constante de proporcionalidad independiente al disolvente, la cual refleja la forma en que están solvatadas la forma diceto y enol.

Como cualquier otra constante de equilibrio químico, la constante de equilibrio tautomérico puede ser definida a nivel termodinámico, ya que el equilibrio ceto/enol se determina a partir de un cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG°), el cual se ve influenciado por la entalpía (ΔH°) y entropía (ΔS°) de enolización, como lo muestra la ecuación 4.2.

4.2.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - (T \cdot \Delta S^\circ)$$

Por ello, la posición del equilibrio en solución estará determinado por las diferencias de $\Delta H^\circ_{\text{sol.}}$ y $\Delta S^\circ_{\text{sol.}}$ entre las formas ceto y enol de acuerdo a la ecuación 4.3.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ceto-enol}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ceto-enol}} \pm \Delta H^{\circ}_{\text{solv.}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{ceto-enol}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{solv.}} \quad 4.3.$$

Los valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{ceto-enol}}$ y $T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{ceto-enol}}$ pueden ser determinados a partir de la dependencia del equilibrio con respecto a la temperatura en la fase de gas. Aunque, la magnitud de la solvatación no sea bien conocida. El $\Delta H^{\circ}_{\text{solv.}}$ presenta un valor positivo o negativo dependiendo de la polaridad del disolvente, para compensar el cambio de un equilibrio hay un cambio en la entropía correspondiente; ya que con un disolvente no polar una fuerte solvatación conlleva a un alto grado de orden para las moléculas del disolvente, y por ende disminuye la entropía; contrastando con el caso de los disolventes polares, en los cuales hay un alto grado de orden cuando no existe un soluto dipolar.

Como podemos observar, existen obstáculos que no permiten realizar una aproximación cuantitativa de las entalpías y entropías de las formas tautoméricas (ceto/enol) en los diferentes disolventes, por lo cual, no es factible realizar una adecuada aproximación entre ΔG° y la K_c , con su potencial de solvatación o la polaridad del disolvente (el cual se representa mediante algunas características físicas -ver apéndice 13.1.- como la constante dieléctrica ϵ_r , el momento dipolo μ , el índice de refracción n , etc.).

Existe la ecuación de Kirkwood (ecuación 4.4.), la cual relaciona únicamente las interacciones electrostáticas entre moléculas del disolvente y soluto (en la cual ϵ_r es la constante dieléctrica, r y μ el radio y el momento dipolo de las moléculas del soluto).

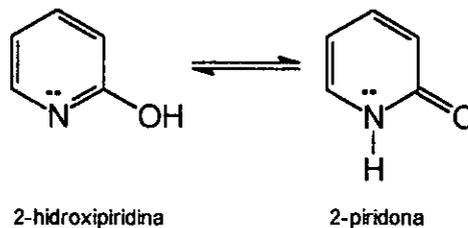
$$\Delta G^\circ = - \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{\mu^2}{r^3} \cdot \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \quad 4.4.$$

4.2. EFECTOS DE LOS DISOLVENTES EN OTROS EQUILIBRIOS TAUTOMÉRICOS

Los efectos de los disolventes pueden presentarse en otros tipos de tautomerismos, como lactama/lactima, azo/hidrazona, equilibrio anillo/cadena, etc.

4.2.1. Lactama/lactima

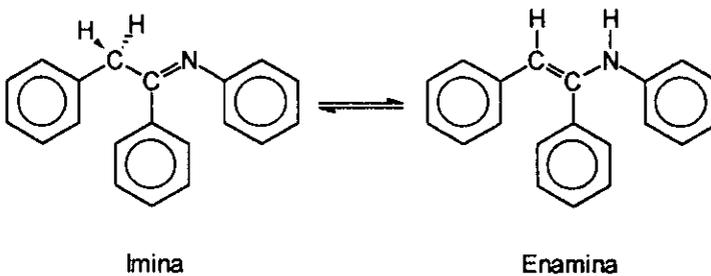
El ejemplo clásico es el estudio de la 2-hidroxi piridina/2-piridona, presentado a continuación:



Por medio de análisis en IR, UV/Vis, espectrometría de masas y espectroscopía fotoelectrónica se ha demostrado que la 2- y 4-hidroxi piridina es el tautómero favorecido en una fase gaseosa, opuesto a lo observado en disolución (2-piridona), por lo que la constante de equilibrio depende de la polaridad del disolvente, debido a la gran influencia de la solvatación sobre la estabilidad relativa de la molécula. Un aumento en la polaridad del disolvente desplaza el equilibrio hacia la forma piridona, la cual es más dipolar que la forma hidroxipiridina.

4.2.2. Imina/enamina

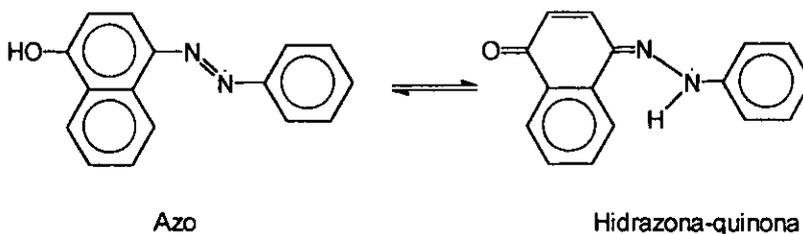
Es común estudiar este tipo de tautomería, a partir de la cetimina, la cual es obtenida a partir de la desoxibenzoína y anilina. La enamina aumenta en el siguiente orden de disolventes: tetraclorometano, piridina, dimetil sulfóxido; los disolventes aceptores de electrones favorecen la forma enamina, mientras que los de baja polaridad favorecen la forma imina.



4.2.3. Azo/hidrazona

Los equilibrios tautoméricos presentes en los compuestos azoicos han sido estudiados profundamente, puesto que éstos compuestos son los colorantes de mayor importancia. Para el caso de 4-fenilazo-1-naftol, un incremento en la polaridad del disolvente desplaza el equilibrio tautomérico hacia la forma más dipolar (forma quinonahidrazona). A causa de la presencia de los grupos NH y OH de ambos tautómeros, es posible la formación de puentes de hidrógeno con los disolventes. Siendo los puentes de hidrógeno más espontáneos en el grupo OH (por su capacidad como donador) respecto al

grupo NH, entonces se van a presentar diferentes fracciones de ambas formas. Es decir, la formación de puentes con disolventes aceptores de hidrógenos como la piridina, estabilizará la forma azo; mientras que disolventes próticos como el ácido acético y cloroformo estabilizan más al sistema hidrazona.

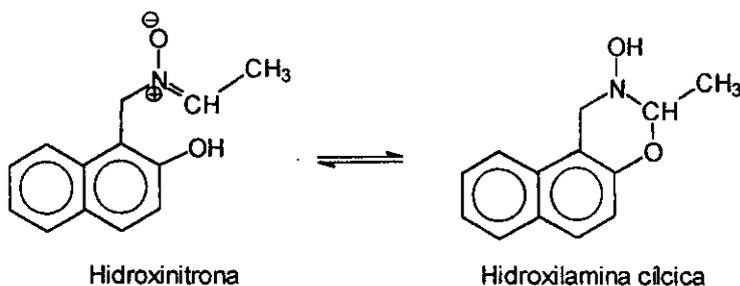


Empleando la espectrofotometría UV/Vis, se observa la forma en la cual se incrementa la forma hidrazona cuando está en disolución: piridina < acetona < etanol < metanol < benceno < cloroformo < ácido acético. Lo anterior implica que la forma azo, inicialmente se encuentra estabilizada en piridina, acetona, etanol y metanol; mientras que la forma hidrazona predomina en cloroformo y ácido acético.

Por otra parte, en disoluciones de N,N-dimetilformamida y dimetil sulfóxido, el colorante azoico se convierte en un anión mesomérico, debido a la alta basicidad y al alto valor de la constante dieléctrica de estos disolventes. Es posible observar resultados semejantes para los 4-alkilazo-1-naftoles; todos los cuales al ser estudiados mediante química cuántica muestran a la forma azo como isómero predominante en estado gaseoso.^{2b}

4.2.4. Anillo/cadena

En solución, el producto de la hidroximetilación del 2-nafol con acetaldehído exhibe un equilibrio entre la forma hidroxinitrona y la hidroxilamina cíclica, la posición del equilibrio depende del disolvente, a mayor polaridad y basicidad del disolvente predomina la forma hidroxilamina cíclica, es decir, la forma hidroxinitrona está en menor proporción en el dimetil sulfóxido, pero aumenta en metanol a ca el 100 %.



4.3. TAUTOMERÍA Y SU RELACIÓN CON LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE

El equilibrio tautomérico inicialmente ha sido estudiado como un proceso químico aislado, sin considerar la interferencia de otro tipo de equilibrios. Sólo recientemente este equilibrio ha sido relacionado con otros equilibrios como son los ácido-base. De esta relación surge la necesidad de definir nuevas constantes de acidez llamadas microscópicas, que toman en cuenta la naturaleza tautomérica de la forma ácido-base. En consecuencia, es factible establecer relaciones matemáticas de constantes microscópicas en términos de la constante de acidez macroscópica y la constante tautomérica, como se muestra en la figura 4.1. (ver apartado B.). Este tipo de relaciones ha sido puesto de manifiesto por otros autores.^{22, 23, 24}

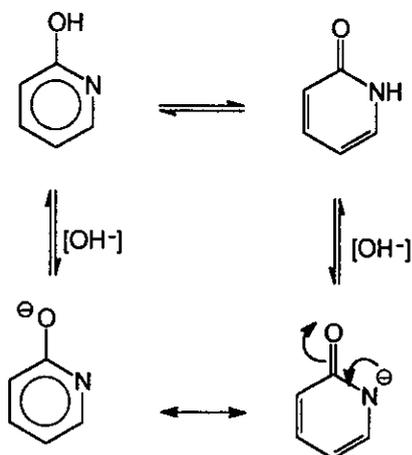


Figura 4.1. Representación esquemática de equilibrios ácido-base y tautomérico simultáneos.

5. ALGORITMO DEL MÉTODO

COMPUTACIONAL CROAB

5.1. ECUACIÓN DE OSPENSON.^{29, 29, 30}

Antiguamente fue demostrado que existe un equilibrio tautomérico entre la forma azo (A) y la forma quinonahidrazona (H) para el 1-fenilazo-4-naftol. Dado que la principal aplicación industrial de tal molécula es el tñido de textiles, es importante tener conocimiento de cuál de las dos formas tautoméricas es la que predomina a las condiciones en las que se lleve cabo la tinción, puesto que en consecuencia puede variar el color y las propiedades específicas del colorante.

De acuerdo con el índice de colores (Colour Index) son no menos del 50 % de los colorantes azoicos comerciales los que contienen al anillo naftol y per se, poseen un potencial tautomerismo. De manera general se emplean aproximaciones semicuantitativas basadas en suposiciones; pero en algunos casos se presentan resultados contradictorios, debido a la imposibilidad para determinar directamente las absorptividades molares de las formas tautoméricas puras a partir de los espectros de absorción. De estos métodos el más popular es el que emplea la ecuación de Ospenson:

$$H(\%) = D_H / (D_A + D_H) \times 100 \quad 5.1.$$

$$A(\%) = D_A / (D_A + D_H) \times 100 \quad 5.2.$$

Donde D_A y D_H son las absorbancias de los compuestos de investigación a una máxima absorción de las formas azo e hidrazona.

Hay ciertas características que deben cumplir los sistemas para que puedan ser válidas las ecuaciones:

- Que la forma azo no absorba en la máxima absorbancia de la forma hidrazona y viceversa; es decir, los coeficientes de absorptividad molar ϵH^{VA} y ϵA^{VH} sean iguales a cero.
- Las ϵH^{VH} y ϵA^{VA} en su máxima absorción son iguales, los $\epsilon H^{VH} = \epsilon A^{VA}$.

5.2. METODOLOGÍA DESARROLLADA POR STOYANOV-ANTONOV

S. Stoyanov y L. Antonov³¹ han desarrollado y aplicado una aproximación cuantitativa al cálculo de constantes de tautomerismo (K_t) a partir de un análisis de los espectros de absorción de los compuestos tautoméricos conocidos (1-fenilazo-4-naftol y derivados). Dicho análisis se realiza por medio de un programa escrito en el lenguaje computacional BASIC.

Este método 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 ambas formas tautoméricas. El procedimiento general es el siguiente:

- a) Se selecciona un par apropiado de disolventes, que genere un desplazamiento en el equilibrio tautomérico; lo cual se manifiesta por la

presencia de dos bandas que fluctúan de tamaño, presentados en un espectro de absorbancia contra longitud de onda.

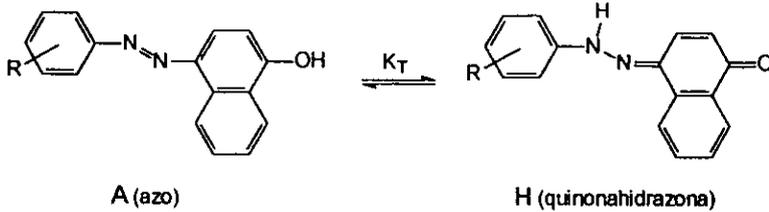
- b) Se preparan alrededor de 5 a 10 disoluciones isomolares del soluto analizado y se miden sus espectros, donde los disolventes se usan en diferentes relaciones pero la concentración total es constante.
- c) Se realiza el procesamiento computacional de los datos experimentales para la determinación de la K_t mediante la aplicación del programa computacional CROAB.

Los valores de absorción D_i^{vj} son usados como datos de entrada, en donde i es el número de la solución isomolar y v_j el número de onda en cm^{-1} en el intervalo donde las especies tautoméricas tienen la diferencia más grande en la absorción. En general para el caso del 1-fenilazo-4-naftol $v_j - v_{j+1} = 500 \text{ cm}^{-1}$. El área de absorción individual de las formas A y H se determina mediante la ecuación 5.3. (solamente válida para una mezcla cerrada de 2 componentes):

$$\begin{bmatrix} D_i^{vj} \\ \frac{\epsilon_A^{vj} \epsilon_H^{vk} - \epsilon_A^{vk} \epsilon_H^{vj}}{\epsilon_H^{vk} - \epsilon_A^{vk}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} D_i^{vk} \\ \frac{\epsilon_A^{vj} \epsilon_H^{vk} - \epsilon_A^{vk} \epsilon_H^{vj}}{\epsilon_H^{vj} - \epsilon_A^{vj}} \end{bmatrix} = C_0 l \quad 5.3.$$

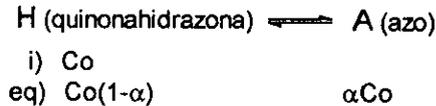
Donde v_j y v_k son los números de onda en el intervalo de medición, C_0 es la concentración total de los componentes en las soluciones y l es la longitud de paso óptico; lo cual se deduce de los siguientes conceptos y parámetros:

1- El equilibrio tautomérico queda representado de la siguiente forma:



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

C_A son:



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

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

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

Donde el coeficiente de absortividad aparente es:

$$\epsilon_i^{\nu_j} = \epsilon_H^{\nu_j} (1-\alpha) + \epsilon_A^{\nu_j} (\alpha)$$

y los coeficientes de cada especie tautomérica pura:

$$\epsilon_H^{\nu_j} \quad \text{y} \quad \epsilon_A^{\nu_j}$$

siendo constantes ambos en el número de onda ν_j .

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

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

dividiendo entre:

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

finalmente queda:

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

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

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

Al repetir el procedimiento anterior, pero restando el coeficiente de la forma pura A para otro número de onda ν_k (considerando que ν_j está en la región de absorptividad máxima de A y ν_k en la región de absorptividad máxima de H):

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

dividiendo entre:

$$\varepsilon_H^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k}$$

finalmente queda:

$$\frac{(1-\alpha)(\varepsilon_H^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k})}{\varepsilon_H^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k}} = 1 - \alpha$$

si se multiplica por C_0 del resultado anterior se obtiene la C_H y por lo tanto:

$$\frac{C_0(\varepsilon_i^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k})}{\varepsilon_H^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k}} = C_H$$

así, mediante la premisa siguiente: $C_H + C_A = C_0$

y multiplicando por 1 (longitud de paso óptico) se obtiene:

$$\frac{1C_0(\varepsilon_i^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k})}{\varepsilon_H^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k}} + \frac{1C_0(\varepsilon_i^{V_l} - \varepsilon_H^{V_l})}{\varepsilon_A^{V_l} - \varepsilon_H^{V_l}} = C_0 \cdot 1$$

reordenando términos:

$$\varepsilon_A^{V_l} - \varepsilon_H^{V_l} (\varepsilon_i^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k}) 1C_0 + \varepsilon_H^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k} (\varepsilon_i^{V_l} - \varepsilon_H^{V_l}) 1C_0 = C_0 1 (\varepsilon_A^{V_l} - \varepsilon_H^{V_l}) (\varepsilon_H^{V_k} - \varepsilon_i^{V_k})$$

y si se considera que:

$$D_i^{V_k} = \varepsilon_i^{V_k} C_0 \quad \text{y} \quad D_i^{V_l} = \varepsilon_i^{V_l} C_0$$

$$(\varepsilon_A^{V_l} - \varepsilon_H^{V_l})(D_i^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k} 1C_0) + (\varepsilon_H^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k})(D_i^{V_l} - \varepsilon_H^{V_l} 1C_0) = C_0 1 (\varepsilon_A^{V_l} - \varepsilon_H^{V_l})(\varepsilon_H^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k})$$

Después de multiplicar, ordenar y eliminar términos se tiene:

$$(\varepsilon_A^{V_l} - \varepsilon_H^{V_l})D_i^{V_k} + (\varepsilon_H^{V_k} - \varepsilon_A^{V_k})D_i^{V_l} = C_0 1 (\varepsilon_H^{V_k} \varepsilon_A^{V_l} - \varepsilon_A^{V_k} \varepsilon_H^{V_l})$$

Despejando C_0 y agrupando términos finalmente se llega a la ecuación 5.3. A partir de lo cual se observa que es necesario contar con un mínimo de 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:

$$\epsilon_A^{Vj}, \epsilon_H^{Vj}, \epsilon_A^{V_k} \text{ y } \epsilon_H^{V_k}$$

Si se conoce el valor de estos números de onda es posible calcular C_H y C_A , por consecuencia el valor de la constante de tautomerismo (K_t), ya que:

$$K_t = \frac{C_H}{C_A} \quad 5.4.$$

La evaluación estadística de la constante tautomérica da un error estándar que de manera general es menor a 1 %. Se considera recomendable realizar el cálculo de C_H utilizando coeficientes de absorptividad en v_j y v_k máxima, debido a:

- 1- Se favorece una mayor sensibilidad,
- 2- La dc/dv es cero y se favorece la monocromaticidad de la luz, por lo que:

$$\epsilon_A^{Vj} = \epsilon_A^{V_A} \quad \epsilon_A^{V_k} = \epsilon_A^{V_H}$$

$$\epsilon_H^{Vj} = \epsilon_H^{V_A} \quad \epsilon_H^{V_k} = \epsilon_H^{V_H}$$

ϵ_j^{Vj} y $\epsilon_j^{V_k}$ pertenecen a las máximas longitudes de onda v_j y v_k .

$$C_H (\%) = \frac{\frac{\epsilon_j^{V_k} - \epsilon_A^{V_H}}{\epsilon_H^{V_H} - \epsilon_A^{V_H}}}{\frac{\epsilon_j^{V_k} - \epsilon_A^{V_H}}{\epsilon_H^{V_H} - \epsilon_A^{V_H}} + \frac{\epsilon_j^{Vj} - \epsilon_H^{V_A}}{\epsilon_A^{V_A} - \epsilon_H^{V_A}}} \times 100 \quad 5.5.$$

Lo que es equivalente a tener:

$$C_H (\%) = (1-\alpha) / (\alpha+1-\alpha) \times 100$$

De igual forma se obtiene la C_A . De la ecuación 5.5. es posible observar que sí se cumple lo siguiente:

$$\varepsilon_A^{VA} = \varepsilon_H^{VH}$$

$$\varepsilon_A^{VH} = 0$$

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

*6. DETERMINACIÓN DE LA K. MEDIANTE LA
RESOLUCIÓN DE BANDAS TRASLAPADAS (MÉTODO
COMPUTACIONAL CROAB)*

Usualmente, una curva espectral consiste en varias bandas individuales traslapadas en mayor o menor grado. Comúnmente las representaciones hechas del total de las bandas están caracterizadas por la intensidad relativa y por la posición de las bandas de absorción traslapadas, lo cual ocasiona que la representación sea muy compleja. La resolución de un espectro de absorción en la región UV/Vis se basa en encontrar los parámetros básicos de ésta y caracterizar las bandas individuales mediante un apropiado procedimiento computacional; para ello se requiere la resolución de tres problemas básicos:

- 1- Seleccionar una adecuada función analítica para describir las bandas espectrales individuales.
- 2- Realizar una evaluación del número de bandas traslapadas y
- 3- Realizar una rápida convergencia mediante un programa computacional adecuado.

Todo el proceso puede ser resumido en los siguientes pasos:

- a) Suavizamiento (smoothing)^P de la curva espectral con un filtro polinomial.
- b) Determinación del número de bandas traslapadas utilizando la derivada espectroscópica.
- c) Selección de una función analítica adecuada.

- d) Definición del intervalo de alteración de los parámetros espectrales usados.
- e) Encontrar las aproximaciones iniciales para los parámetros espectrales usando el método de Nelder y Medd.
- f) Optimizar la ecuación de integración (ec. 6.15) usando el procedimiento iterativo de Levenberg.^{32,33}
- g) Determinar la intensidad de la integral de cada banda.

³² El suavizamiento (smoothing) es una técnica de filtrado que tiene la finalidad de aumentar la relación señal-ruido

6.1. PARÁMETROS DE UN ESPECTRO DE ABSORCIÓN ³⁴

Una banda de absorción electromagnética se caracteriza por una serie de parámetros (figura 6.1.), como la posición de la máxima absorción ($\nu_{\text{máx}}$) que en cm^{-1} ; máxima absorbancia adimensional ($A_{\text{máx}}$) ó el coeficiente de absorptividad molar ($\epsilon_{\text{máx}}$ en $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) que es la intensidad de absorbancia máxima. Se sabe que $\Delta\nu_{1/2}$ es la mitad del ancho de la banda (en cm^{-1}) el cual se determina por la ecuación 6.1.

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

6.1.

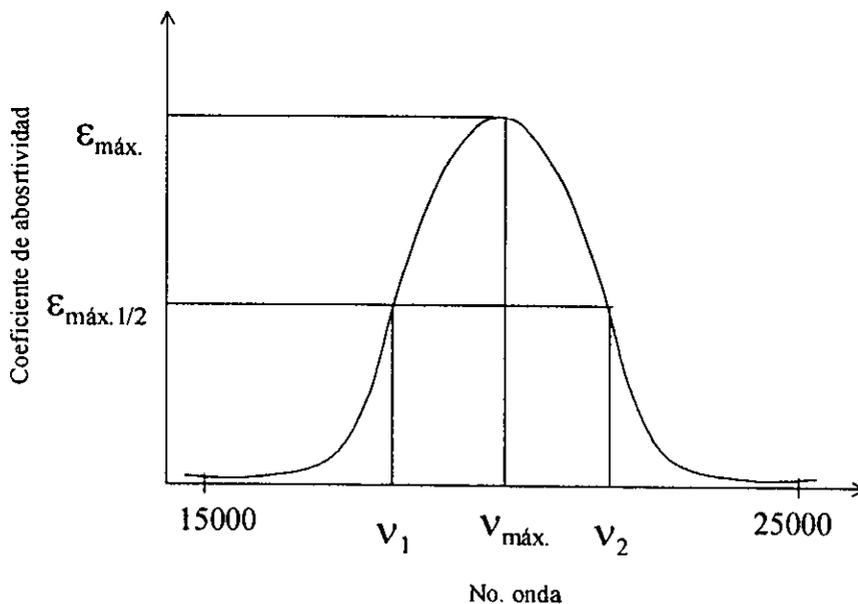


Figura 6.1. Parámetros de un espectro de absorción.

Generalmente una banda no es simétrica, así que el factor de asimetría se define por la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{v_{\text{máx}} - v_2}{v_1 - v_{\text{máx}}} \quad 6.2.$$

La integral de la intensidad (integral de la banda) que queda definida por el área localizada entre la curva gaussiana y la base abscisa, se determina por:

$$I = \int_0^{\infty} \epsilon(v) \quad 6.3.$$

De estos parámetros solamente se emplean la posición de la banda de absorción y su integral de intensidad (las cuales están estrechamente relacionadas con la energía de las transiciones electrónicas y su probabilidad).

6.2. LA FUNCIÓN GAUSSIANA

La función analítica gaussiana se utiliza para describir las bandas de absorción, en frecuencia $\epsilon(v)$ ó en longitud de onda $\epsilon(\lambda)$ y es la siguiente:

$$\epsilon(v) = \epsilon_{\text{máx}} \exp \left[-4 \ln(2) \left(\frac{\bar{v}_{\text{máx}} - \bar{v}}{\Delta \bar{v}_{1/2}} \right)^2 \right] \quad 6.4.$$

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon_{\text{máx}} \exp \left[-4 \ln(2) \left(\frac{\lambda_{\text{máx}} - \lambda}{\Delta \lambda_{1/2}} \right)^2 \right] \quad 6.5.$$

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

$$\rho = \frac{\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_{\text{máx}}}{\bar{\nu}_{\text{máx}} - \bar{\nu}_2} \quad 6.6.$$

$$\rho' = \frac{\lambda_1 - \lambda_{\text{máx}}}{\lambda_{\text{máx}} - \lambda_2} \quad 6.7.$$

$$\rho' = \rho \frac{2\bar{\nu}_{\text{máx}} - \Delta\bar{\nu}_{1/2}}{2\bar{\nu}_{\text{máx}} + \Delta\bar{\nu}_{1/2}} \quad 6.8.$$

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

De la ecuación 6.8. se puede apreciar que las expresiones 6.4. y 6.5. no son idénticas; por otro lado, la ecuación 6.4. tiene significado físico debido a que el número de onda ν es directamente proporcional a la energía y a la probabilidad de transición electrónica específica.

Hay dos posibilidades para resolver un espectro por bandas:

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

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon_{\max} \exp \left[-4 \ln(2) \left(\frac{a/\lambda_{\max} - a/\lambda}{\Delta\nu_{1/2}} \right)^2 \right] \quad 6.9$$

Donde $a = 10^7$.

2. Transformación el espectro de absorción en coordenadas $\epsilon(\nu)$ y usando la función analítica 6.4.

La segunda forma es más complicada por las siguientes razones:

- a) 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.
- b) La curva espectral inicial $\epsilon(\lambda)$ 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 UV/Vis recorridos en longitud de onda.

6.3. APLICACIÓN DE LA DERIVADA ESPECTROSCÓPICA AL ANÁLISIS DE BANDAS TRASLAPADAS.

Es bien sabido que el máximo de una curva gaussiana se puede obtener a partir de la derivación n -ésima de la función como lo ilustra la figura 6.2.

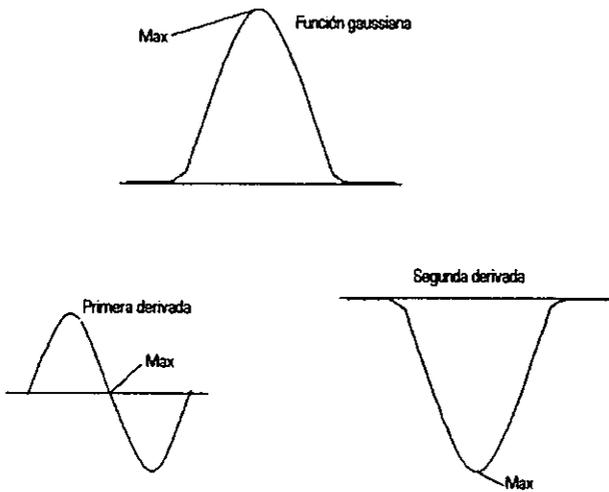


Figura 6.2. Ubicación de los máximos en función del número de derivadas.

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

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

1. Transformación de $d^2\varepsilon/d\lambda^2$ a $d^2\varepsilon/d\bar{\nu}^2$ empleando la ecuación siguiente:

$$\frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2} = -\frac{d^2\varepsilon}{d\bar{\nu}^2} \frac{2}{\lambda^2} + \frac{d^2\varepsilon}{d\bar{\nu}^2} \frac{6}{\lambda^3} \quad 6.10.$$

2. Transformación del espectro de $\varepsilon(\lambda)$ a $\varepsilon(\nu)$ y el cálculo numérico de $d^2\varepsilon/d\bar{\nu}^2$.

Formalmente ambas aplicaciones llevan al mismo resultado, aunque en el primero se disminuye el nivel de ruido de $d^2\varepsilon/d\bar{\nu}^2$, en el segundo caso la distribución de las coordenadas $\varepsilon(\bar{\nu})$ está irregularmente distribuida.

La determinación del número de bandas traslapadas es un factor decisivo para la veracidad de los resultados obtenidos. Es conocido 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 el número real. Las siguientes reglas empíricas pueden ayudar en ese sentido:

- 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 v , (asegurará un valor de s comparable a la razón señal-ruido), deberá ser seleccionado.
- d) Si el valor de Δv_{v_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 más empleados para un procesamiento experimental de las curvas espectrales son la técnica de deconvolución⁶⁴, análisis de factores y la derivada espectroscópica.^{35,36,37}

La deconvolución⁶⁴ espectral es muy usada en espectroscopía RAMAN e IR para la determinación de la posición y la intensidad de las bandas traslapadas, pero los requerimientos específicos (simetría de Lorentz, la función producto o suma Lorentz-Gauss y los valores experimentales $\approx \Delta v_{v_2}$) hacen más difícil su aplicación en espectrofotometría UV/Vis.

⁶⁴ Entiéndase por deconvolución de un espectro cuando éste puede ser descompuesto en un número definido de bandas de absorción individuales del tipo gaussiano I. Antonov & St. Stoyanov, Appl. Spectrosc. 47 (1993), p. 1030.

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

Los modernos espectrofotómetros 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 (2ª y 4ª) es preferible ya que da mejor resolución y sensibilidad.

6.4. MÉTODO ITERATIVO DE LEVENBERG (MÍNIMOS CUADRADOS)

Existen algunos métodos para la resolución de bandas,³⁶ pero la mayoría emplean modificaciones del método de Levenberg. El algoritmo computacional utilizado por Stoyanov-Antonov emplea 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 descrito 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 derivaciones S entre los espectros de absorción experimentales simulados:

$$S = \sum_{i=1}^m [\epsilon_{j,real}(v_i) - \epsilon_{j,calc}(v_i)]^2 = \text{mínimo} \tag{6.11}$$

Donde:

$$\epsilon_{j,calc}(v_j) = \sum_{j=1}^n \epsilon_j(p_j, v_j)$$

donde m es el número de puntos experimentales, n es el número de bandas traslapadas, ϵ_j es el coeficiente de absorbtividad relativo descrito para la curva $j^{\text{énesima}}$; y P_j es el vector de los parámetros espectrales, caracterizando la curva $j^{\text{énesima}}$.

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.

La ecuación 6.11. es confiable solamente si se definen los límites físicos de los parámetros espectrales:

1. $0 \leq A_{m\acute{a}x} \leq A^{\circ}_{m\acute{a}x}$, donde $A^{\circ}_{m\acute{a}x}$ es el mayor valor de absorción en la región espectral investigada.
2. $\Delta\nu_x \leq \Delta\nu_{\nu_2} \leq 10000 \text{ cm}^{-1}$, donde $\Delta\nu_x$ es la diferencia entre dos valores espectrales en cm^{-1} . El valor de $\Delta\nu_{\nu_2}$ en espectroscopía UVVis no excede de $6000\text{-}7000 \text{ cm}^{-1}$, así que el valor de 10000 cm^{-1} es completamente de confianza.

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

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 problema que se presenta 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 o de una combinación lineal de ellas. La aplicación de éstas funciones está determinada por su distinto significado físico y la simetría de la forma.

El mayor problema en usar el procedimiento computacional iterativo es como alcanzar una rápida convergencia. Primero que todo, el ruido del espectro de absorción, que es una causa de la baja eficiencia de 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 $\Delta v_{1/2}$ 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 $\Delta v_{1/2}$ es prácticamente imposible definir sus valores numéricos, principalmente cuando se observa un fuerte traslape de bandas.

En cada tipo de bandas se emplean diferentes tipos de ecuaciones que integren sus áreas:

a) Para un comportamiento gaussiano:

$$I_G = \int_0^{\infty} \epsilon_G(v) dv = \epsilon_{\text{máx}} \Delta v_{1/2} \quad 6.12.$$

b) Para un comportamiento tipo Lorentz:

$$I_L = \int_0^{\infty} \epsilon_L(v) dv = \frac{\epsilon_{\text{máx}} \pi \left(1 - \frac{\Delta v_{1/2}^2}{8v_{\text{máx}}^2}\right)}{\left(1 - \frac{\Delta v_{1/2}^2}{16v_{\text{máx}}^2}\right)^{1/2}} \quad 6.13.$$

c) Mixta:

$$I_m = \mu I_G + (1-\mu)I_L \quad 6.14.$$

Donde μ es una constante de proporcionalidad respecto a las integraciones Gauss y Lorentz.

La elección de la función empleada para calcular el área gaussiana, Lorentz o 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 más apropiada, por el comportamiento de las bandas.

Se debe notar que la ecuación 6.12. da el 99.7 % del área de la curva gaussiana real, mientras que la ecuación 6.13. da un 89.5 % de la curva de Lorentz con un intervalo de integración igual a $3 \times \Delta v_{1/2}$. La integración numérica también puede aplicarse a éste caso específico.

6.5. ASIGNACIÓN DE BANDAS Y CÁLCULO DE LAS CONSTANTES TAUTOMÉRICAS

Después de haberse realizado la resolución de las bandas individuales a cada sistema de trabajo, se obtiene una serie de bandas traslapadas como se muestra en la figura 6.3.; de las cuales solamente algunas corresponden a una u otra forma tautomérica, es así que se asignan las bandas a cada forma, de acuerdo con el 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"

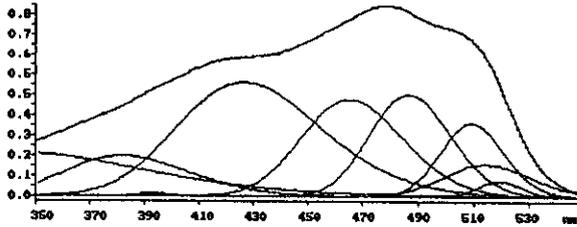


Figura 6.3. Resolución de bandas de un espectro del FAN en etanol.

Los valores de las áreas individuales I_{TA}^o e I_{TH}^o de las formas tautoméricas puras están determinados por la siguiente ecuación:

$$\frac{I_{TA}^i}{I_{TA}^o} + \frac{I_{TH}^i}{I_{TH}^o} = 1 \quad 6.15.$$

donde I_{TA}^i e I_{TH}^i son las correspondientes áreas de las formas tautoméricas en la respectiva solución "i". Considerando que la ecuación anterior puede ser despejada, obtenemos una ecuación que se asemeja a la de la recta:

$$I_{TH}^i = I_{TH}^o - \frac{I_{TH}^o}{I_{TA}^o} I_{TA}^i \quad 6.16.$$

Los valores de las fracciones molares X_{TA}^i , X_{TH}^i y K_t (constante tautomérica) son determinados usando las siguientes ecuaciones:

$$X_{TA}^i = \frac{I_{TA}^i}{I_{TA}^o} \quad 6.17.$$

$$X_{TH}^i = \frac{I_{TH}^i}{I_{TH}^o} \quad 6.18.$$

$$K_T = \frac{X_{TH}^i}{X_{TA}^i} \quad 6.19.$$

7. MEDICIONES DE pH EN MEDIO NO ACUOSO

El empleo de disolventes no acuosos para la determinación de las constantes de equilibrio ácido-base es relativamente reciente, puesto que la mayor aplicación de los mismos ha sido la volumetría ácido-base (neutralimetría); esto es desde 1927-28 (primeros trabajos de valoraciones en medio acético glacial); pero su mayor progreso se ha dado de 1957 a la fecha.^{39,40}

En muchos casos es necesario implementar las valoraciones en medio no acuoso por la creciente demanda de reactivos orgánicos, la mayoría ácidos o bases débiles y por ello no estudiados en agua (sin olvidar considerar que es en ella donde se presenta una menor solubilidad).

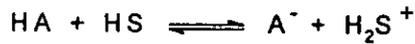
El número de sustancias que podemos encontrar líquidas, entre -50 y 200°C es muy grande y puede aumentarse por mezclas de los mismos. Lo más común es emplear mezclas hidroalcohólicas en química analítica para aumentar la solubilidad de algunos ácidos o bases orgánicas poco solubles; o en el menor de los casos, para disminuir la solubilidad de algunas sales poco solubles como se hace en volumetrías de precipitación por conductimetría.

Hace mucho tiempo que se sabe que el cambio de potencial en una valoración redox puede aumentarse disminuyendo la constante dieléctrica del disolvente, pero no se han hecho muchas aplicaciones de este fenómeno en la práctica. Para que un disolvente pueda

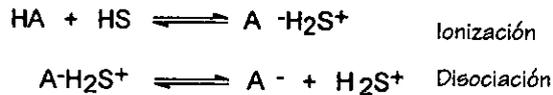
ser considerado para un análisis ácido-base, es necesario considerar algunas cualidades, como lo son:

- a) Carácter ácido-base
- b) Constante de autoprotólisis
- c) Constante dieléctrica

Un ácido HA en un disolvente HS es fuerte cuando:



La reacción muestra que el equilibrio debe estar desplazado hacia la derecha. La reacción anterior ocurre en dos etapas:



La ionización depende del carácter ácido-base del disolvente; el cual lleva a la formación de pares iónicos. La disociación depende de la constante dieléctrica; se tienden a tomar como sinónimos estas dos palabras porque ocurren a la par en el agua.⁴¹

7.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MEDICIONES DE pH EN DISOLUCIONES ACUOSAS.⁴²

En una nomenclatura estricta, se debe diferenciar el pH del p_{aH} . El primero corresponde a la lectura tomada del potenciómetro (pH operacional), el segundo es el p de la actividad del hidrógeno:

$$p_{aH} = -\log (m_H \gamma_H) \quad 7.1.$$

donde: m_H = molalidad de los iones hidrógeno.

γ_H = coeficiente molal de actividad de los iones hidrógeno.

Considerando, que las diferencias entre molalidad y molaridad en agua con soluciones diluidas son prácticamente despreciables a 25°C, se emplean concentraciones molares. En soluciones diluidas, el coeficiente de actividad puede ser estimado con la ayuda de la ecuación de Debye-Hückel:

$$\log \gamma = - \frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + B\tilde{a} I^{1/2}} \quad 7.2.$$

donde:

I = fuerza iónica.

Z = carga iónica

\tilde{a} = parámetro de tamaño del ion Å.

A = 0.509 (para solución acuosa).

B = 0.329 (para solución acuosa).

Para propósitos prácticos, el pH queda operacionalmente explicado en término de la fem (fuerza electromotriz) de una celda completa; que se compone de un electrodo de hidrógeno y uno de referencia; lo más común es emplear electrodo de vidrio (en vez de electrodo de gas hidrógeno) y electrodo de calomelanos y más recientemente del $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$.

Para calcular la fem de este sistema, recurrimos a la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + 0.05916 \text{ p}a_{\text{H}} - 0.05916 \log a_{\text{Cl}^\circ_{\text{ref}}} + E_j \quad 7.3.$$

Si definimos $E^\circ = E^\circ - 0.05916 \log a_{\text{Cl}^\circ_{\text{ref}}}$ es decir, reuniendo dentro de E° aquellos términos que deben permanecer constantes, para un mismo par de electrodos, se puede resolver $\text{p}a_{\text{H}}$:

$$\text{p}a_{\text{H}} = \frac{E - (E^\circ + E_j)}{0.05916} \quad 7.4.$$

donde E_j es el potencial de unión líquida originado entre el puente salino de KCl y la solución de pH a determinarse.

A partir de esto, podemos definir mas formalmente al pH operacional de una muestra desconocida (pH_d) a partir de un pH estándar (pH_e).

$$\text{pH}_d = \text{pH}_e + \frac{E_d - E_e}{0.05916} \quad 7.5.$$

La ecuación anterior plantea de manera general lo que es el pH operacional; asumiendo que la cantidad de $(E^o + E_j)$ puede ser evaluada mediante la fem de una solución de referencia, asumimos que es el valor de p_{H^+} ; además, si asumimos que para un par de electrodos $(E^o + E_j)$ permanece constante, al ser reemplazada la solución de referencia por la muestra a analizar obtendríamos el valor de pH desconocido.

7.2. MEDICIÓN DEL pH EN SOLUCIONES NO ACUOSAS.

Solamente hay dos parámetros que deben ser modificados en la ley de Nernst para extrapolar la medición del pH a medios no acuosos, pero de los cuales deriva la p_{H^+} , los cuales varían en función de la composición del disolvente. Estos son el coeficiente de actividad, por la variación en la constante dieléctrica que altera las constantes A y B de la ecuación de Debye-Hückel. En segundo término se ve modificado también el E^o . Una vez consideradas estas variaciones, se puede reescribir la expresión formal para el p_{H^+} en soluciones no acuosas, pero ahora se expresa como $p_{H^+}^*$ y los potenciales y coeficientes de actividad con una "s":

$$p_{H^+}^* = \frac{E - sE^o}{0.05916} + \log m_{H^+} + \log s\gamma_{H^+} \quad 7.6.$$

donde:

$$p_{H^+}^* = -\log (m_{H^+}\gamma_{H^+})$$

Los nuevos coeficientes de actividad se aproximan a la unidad en soluciones muy diluidas. De la misma forma se asignan valores de $p_{H^+}^*$ a las soluciones amortiguadoras en

cualquier disolvente anfiprótico y con ello, establecer una escala pH^* por cada disolvente. La única manera de hacer que todas las escalas de pH tengan un común denominador es estimar en tales medios el coeficiente de actividad de los iones hidrógeno $m\gamma_H$, en los disolventes para los que la correlación de la escala sea deseable. Definiendo que:

$$p\alpha_H^* = p\alpha_H - \log m\gamma_H \quad 7.7.$$

Con la fórmula 7.6. observamos que los valores del $\log m\gamma_H$ pueden ser determinados para un medio dado, los valores numéricos en ese medio pueden ser expresados en una escala de $p\alpha_H$. La manera clásica para realizar esta corrección entre escalas, es empleando el valor del E° del electrodo de $Ag^\circ-AgCl$ en medio acuoso, cuando se interpreta la medida de potencial de una celda de hidrógeno-plata-cloruro de plata en un medio no acuoso. Así pues, la ecuación 7.6. se redefine así:

$$p\alpha_H = \frac{E - H_2O E^\circ}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log \gamma_{Cl} + \log m\gamma_{Cl} \quad 7.8.$$

La expresión anterior hace referencia al $p\alpha_H$ acuoso estándar, considerando que todos los coeficientes de actividad se vuelven unitarios en dilución infinita en agua. Ahora bien, como las soluciones son infinitamente diluidas en el medio no acuoso, γ_{Cl} se aproxima a la unidad, pero el efecto del medio $m\gamma_{Cl}$ persiste.

Al interpretar lo anterior, queda claro que si conocemos el valor del efecto del medio (coeficiente de transferencia de actividad) para el ion cloruro, es posible expresar la medida

del p_{H_2} en un disolvente no acuoso dentro de una escala acuosa. Considerando que una cierta cantidad de datos de pH no acuoso pueden ser interpretados sin el conocimiento de los efectos del medio.

Mediante ensayos sencillos es posible dejar demostrado lo expuesto. Para ello, y considerando un ejemplo de sistema agua:etanol, se realizan las mediciones del pH operacional (empleando electrodos de vidrio y calomel saturado estandarizados con amortiguadores acuosos y fem de celda de hidrógeno). A partir de la fem se obtienen los valores de $p(a_{H^+}\gamma_{Cl^-})$ ya que ellos son iguales a la suma de los dos términos de la parte derecha de la ecuación 7.7. La diferencia de las dos cantidades medidas da:

$$pH - p(a_{H^+}\gamma_{Cl^-}) = \frac{\Delta E_j}{0.05916} + \log_m \gamma_{Cl^-} + \log_s \gamma_{Cl^-} \quad 7.9.$$

Después de estimar el efecto salino del coeficiente de actividad para el ion cloruro ($s\gamma_{Cl^-}$) a partir de la ecuación de Debye-Huckel, se despejan los términos desconocidos:

$$\frac{\Delta E_j}{0.05916} + \log_m \gamma_{Cl^-}$$

A partir de los cuales se calculan las cantidades relacionadas:

$$\frac{\Delta E_j}{0.05916} - \log_m \gamma_{Cl^-} = \delta \quad 7.10.$$

Con lo cual se llega a la definición del $p\alpha_{H^+}$, y considerando lo expresado en un principio, es el valor que en realidad nos interesa conocer, la actividad de los iones hidrógeno:

$$p\alpha_{H^+} = pH_{operacional} - \delta \quad 7.11.$$

Para diversos sistemas alcohol-agua se han estudiado los valores de δ (reportados en el apéndice 13.5.),⁴³ los cuales obviamente son constantes e independientes del pH; así pues, la interpretación de los valores operacionales de pH a partir de la ecuación 7.11, es posible.

De unos años a la fecha se le ha restado importancia a este tipo de análisis, puesto que no siempre se tiene la garantía de que el disolvente no altera la composición del electrodo de vidrio empleado, así pues, se ha iniciado el desarrollo de electrodos especialmente diseñados para el trabajo en medios semiacuosos, siendo el más comúnmente empleado el ácido acético glacial (por la demanda de las industrias farmacéuticas).

El estudio de los equilibrios ácido-base en medio semiacuoso es aventurado, puesto que el sistema requiere cuidados especiales; tanto para la determinación exacta de los coeficientes de actividad, el grado de solvatación de la molécula, así como las interferencias para el análisis espectrofotométrico asociadas a estos sistemas. Ahora es necesario

conocer la fuerza iónica de la mezcla, la cual no necesariamente debe estar relacionada con la proporción de los disolventes constitutivos.

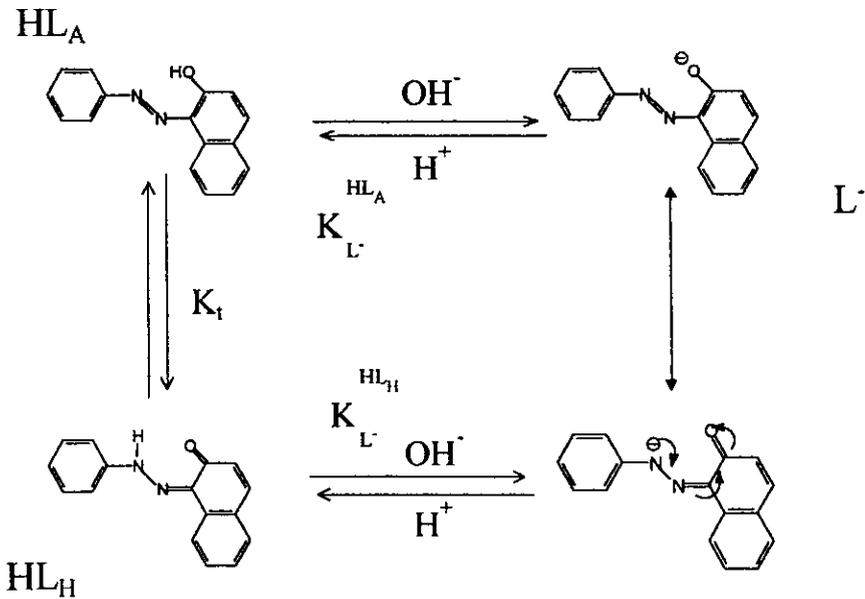
Aunque hoy en día es relativamente fácil adquirir electrodos de rápida respuesta para medios semiacuosos (con etanol); su característica es que están preparados en una solución alcohólica de calomelanos y por ende, el valor de la corrección por una calibración con un electrodo acuoso y las constantes de la ecuación de Debye-Huckel no interfieren, siendo el pH operacional relativamente idéntico al coeficiente de actividad de los iones hidrógeno en general; con lo cual se elimina el uso de δ . Pero tienen un gran inconveniente, para poder emplearlos es necesario el implemento de soluciones buffer en el sistema a trabajar, por lo cual se va haciendo más complicado el proceso (ver apéndice 2).^{44, 45}

8. RELACIÓN MATEMÁTICA ENTRE EL EQUILIBRIO

ÁCIDO-BASE Y LA TAUTOMERÍA EN EL FAN

B.1. Sistema $HL/L/H^+$.

Desarrollo Matemático. Como ha sido explicado en capítulos anteriores, el equilibrio tautomérico influye en las propiedades ácido-base del colorante, aunque esto no haya sido muy estudiado; previamente fueron definidas nuevas constantes de acidez influidas por la K_t ⁴⁶; lo cual puede ser mejor ilustrado si consideramos al FAN como un colorante monoprótico tipo $HL/L/H^+$, donde HL es capaz de presentar el equilibrio ácido-base y/o el tautomérico, dependiendo de las condiciones experimentales de trabajo.

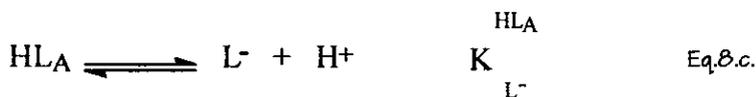
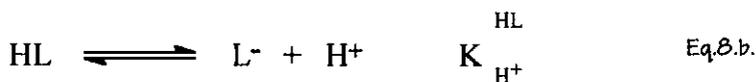


Esquema B.1. Representación esquemática de la influencia del equilibrio tautomérico a la constante de acidez del FAN.

RELACIÓN DE LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE CON TAUTOMÉRICOS

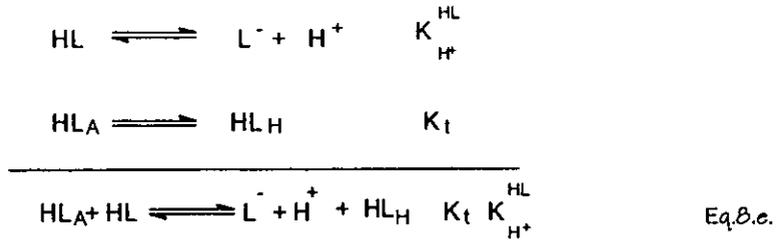
$K_{L'}^{HL_A}$ $K_{L'}^{HL_H}$
 $K_{L'}$ $K_{L'}$ son las K_a 's microscópicas para cada forma tautomérica y la K_t la constante tautomérica. HL_A y HL_H son las especies neutras de la forma azo e hidrazona respectivamente.

Es posible demostrar matemáticamente la relación entre estos equilibrios, y así, definir las K_a 's microscópicas o hasta desarrollar una ecuación que permita conocer un pH teórico al trabajar con una mezcla de los tautómeros en un mismo medio; todo esto lo demostramos a continuación:



Analizando el primer caso, es decir, HL_A , disociándose; empleamos los equilibrios Eq.8.a. y Eq.8.b.:

RELACION DE LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE CON TAUTOMÉRICOS



La constante que define al sistema es:

$$K_t K_{\text{H}^+}^{\text{HL}} = \frac{[\text{HL}_H][\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{HL}][\text{HL}_A]} \quad 8.1$$

Reordenando y despejando términos tenemos:

$$\begin{aligned}
 K_t K_{\text{H}^+}^{\text{HL}} &= \frac{[\text{HL}_H] K_{\text{L}^-}^{\text{HL}_A}}{[\text{HL}]} \\
 K_t K_{\text{H}^+}^{\text{HL}} &= \frac{[\text{HL}_H] K_{\text{L}^-}^{\text{HL}_A}}{[\text{HL}_A + \text{HL}_H]} \quad 8.2
 \end{aligned}$$

Multiplicando por HL_A/HL_A :

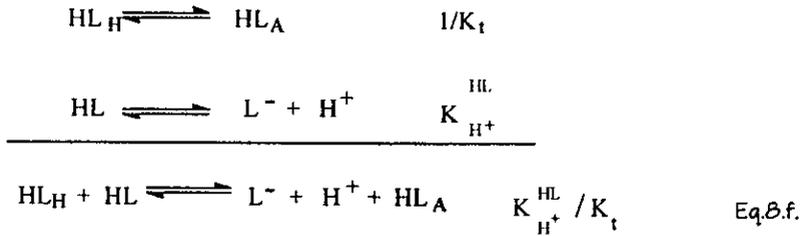
$$K_t K_{\text{H}^+}^{\text{HL}} = \frac{[\text{HL}_A] K_{\text{L}^-}^{\text{HL}_A} [K_t]}{[1 + K_t]} \quad 8.3$$

$$K_{\text{L}^-}^{\text{HL}_A} = K_{\text{H}^+}^{\text{HL}} [1 + K_t] \quad 8.4$$

$$\text{p}K_{\text{L}^-}^{\text{HL}_A} = \text{p}K_{\text{H}^+}^{\text{HL}} - \log [1 + K_t] \quad 8.5$$

RELACIÓN DE LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE CON TAUTOMÉRICOS

Con lo cual queda definida la primera constante microscópica. En segundo lugar tenemos a HL_H disociándose, empleamos los equilibrios Eq.8.a. y Eq.8.b. nuevamente:



La constante que define al sistema es:

$$\frac{K_{H^+}^{HL}}{K_t} = \frac{[HL_A][L^-][H^+]}{[HL][HL_H]} \quad 8.6.$$

Reordenando y despejando términos tenemos:

$$\begin{array}{r}
 \frac{K_{H^+}^{HL}}{K_t} = \frac{[HL_A] K_{L^-}^{HL_H}}{[HL]} \\
 \\
 \frac{K_{H^+}^{HL}}{K_t} = \frac{[HL_A] K_{L^-}^{HL_H}}{[HL_A + HL_H]} \quad 8.7.
 \end{array}$$

Multiplicando por HL_A/HL_A :

RELACIÓN DE LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE CON TAUTOMÉRICOS

$$\frac{K_{H^+}^{HL}}{K_t} = \frac{K_{L^-}^{HL_H}}{[1 + K_t]} \quad 8.8.$$

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

$$K_{L^-}^{HL_H} = [1/K_t + 1] K_{H^+}^{HL} \quad 8.9.$$

$$pK_{L^-}^{HL_H} = pK_{H^+}^{HL} - \log [1/K_t + 1] \quad 8.10.$$

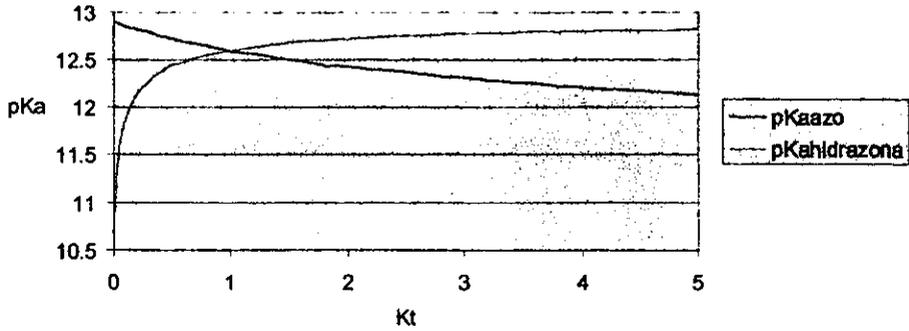
Y así definimos la segunda constante microscópica.

En las ecuaciones se observa la dependencia de las constantes microscópicas en función de la constante tautomérica. Los términos logarítmicos que contienen a K_t , aparecen como restandos en ambas ecuaciones, lo que origina que la constante de acidez microscópica sea siempre menor con respecto a la macroscópica; en otras palabras, el tautomerismo presente en HL provoca que éste sea más ácido.

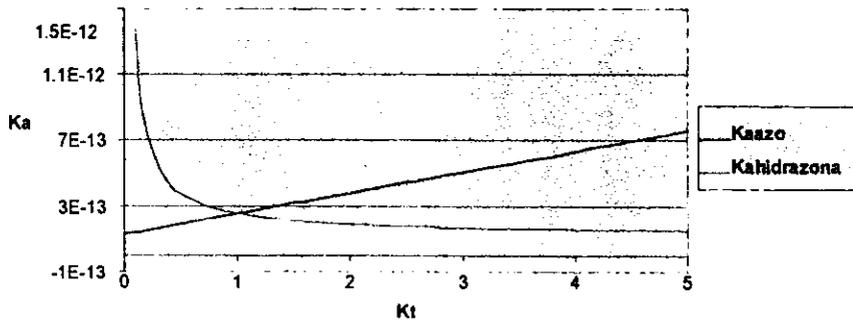
Asimismo, se puede constatar que:

- Si el valor de K_t tiende a cero, el valor de la constante de acidez microscópica $K_{A_H}^{HL}$ tiende a la macroscópica $K_{H^+}^{HL}$ y la constante microscópica $K_{H_H}^{HL}$ tiende a infinito, es decir, el pKa tiende a cero.
- Si el valor de $K_t = 1$, $[HL_H] = [HL_A]$, el valor de las constantes microscópicas coincide entre sí.

RELACIÓN DE LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE CON TAUTOMÉRICOS



8.1. Gráfico representativo de la influencia del K_t sobre los pKa's microscópicos.

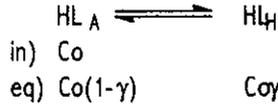


8.2. Gráfico representativo de la influencia del K_t sobre las K_a 's microscópicas.

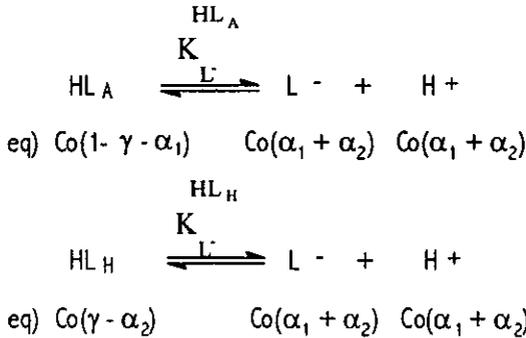
RELACIÓN DE LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE CON TAUTOMÉRICOS

B.2. Predicción del pH de un Ácido Monoprótico HL, considerando su tautomerismo.

Ahora bien, consideremos en primera instancia el equilibrio tautomérico sin la influencia de los equilibrios ácido-base:



Definiendo a γ como una medida del grado de "estabilidad" de cada tautómero en el equilibrio. Ahora bien involucrando esta perturbación o influencia según el modelo de perturbaciones aditivas en los respectivos equilibrios ácido-base, tenemos:



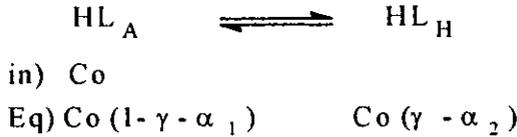
Ambos equilibrios con sus respectivas constantes:

$$K_{L^-}^{HL_A} = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)^2 Co^2}{(1-\gamma-\alpha_1) Co} \tag{B.11}$$

$$K_{L^-}^{HL_H} = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)^2 Co^2}{(\gamma-\alpha_2) Co} \tag{B.12}$$

RELACIÓN DE LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE CON TAUTOMÉRICOS

Asimismo, el equilibrio tautomérico considerando la influencia de los equilibrios ácido-base, queda:



La constante tautomérica de la siguiente forma:

$$K_t = \frac{(\gamma - \alpha_2) \text{Co}}{(1 - \gamma - \alpha_1) \text{Co}} \quad 8.13.$$

Definimos a la $[\text{H}^+]$, considerando que provienen de ambos equilibrios y haciendo uso de las ecuaciones 8.11., 8.12. y 8.13.; queda así:

$$[\text{H}^+]^2 = K_t \frac{K_{L'}^{\text{HL}_A}}{K_{L'}^{\text{HL}_H}} \frac{(1 - \gamma - \alpha_1)^2 \text{Co}^2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2 \text{Co}^2} \quad 8.14.$$

y si sabemos que:

$$[\text{H}^+] = (\alpha_1 + \alpha_2) \text{Co}$$

entonces:

$$[\text{H}^+]^4 = K_t \frac{K_{L'}^{\text{HL}_A}}{K_{L'}^{\text{HL}_H}} (1 - \gamma - \alpha_2)^2 \text{Co}^2 \quad 8.15.$$

De la ecuación anterior, sustituyendo la $[\text{HL}_A]$ que es igual a $(\gamma - \alpha_2)\text{Co}$ y considerando la definición de p (-log) queda:

$$\text{pH} = 1/4 (\text{p}K_t + K_{L'}^{\text{HL}_A} + K_{L'}^{\text{HL}_H}) - 1/2 \log [\text{HL}_A] \quad 8.16.$$

RELACIÓN DE LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE CON TAUTOMÉRICOS

Sabiendo que $K_t = [HL_n]/[HL_A]$ y que $[HL_A] + [HL_n] = Co$, tenemos:

$$K_t = \frac{Co - [HL_A]}{[HL_A]}$$

$$[HL_A](K_t + 1) = Co$$

$$[HL_A] = \frac{Co}{(K_t + 1)} \quad 8.17.$$

Con lo cual queda redefinida la ecuación 8.16. de la siguiente forma:

$$pH = 1/4 (pK_t + K_{L'}^{HL_A} + K_{L'}^{HL_H}) - 1/2 \log \frac{Co}{(K_t + 1)} \quad 8.18.$$

Considerando las ecuaciones que definen a las constantes de acidez microscópicas (8.4. y 8.9.), dentro de la ecuación, obtenemos lo siguiente:

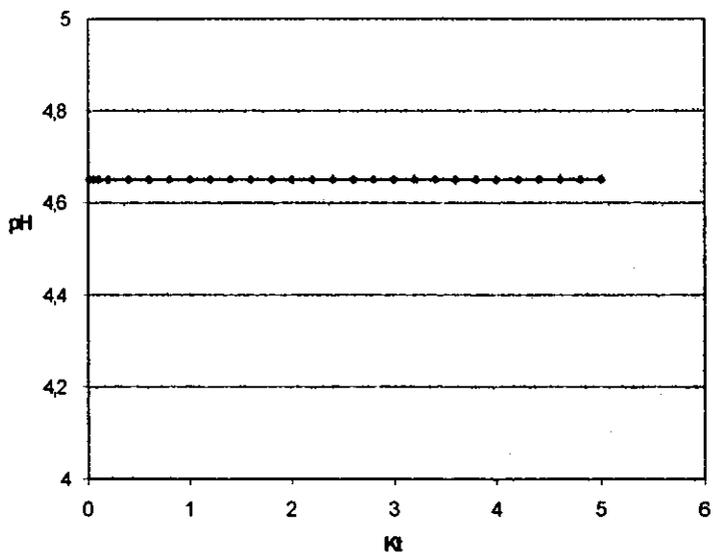
$$pH = 1/4 (pK_t + pK_{H^+}^{HL} + pK_{L'}^{HL_H}) + 1/4 (1 + K_t) + 1/2 \log Co$$

$$pH = 1/4 (pK_t + 2pK_{H^+}^{HL}) + 1/4 (1 + K_t) - 1/4 \{ 1 + (1/K_t) \} + 1/2 \log Co$$

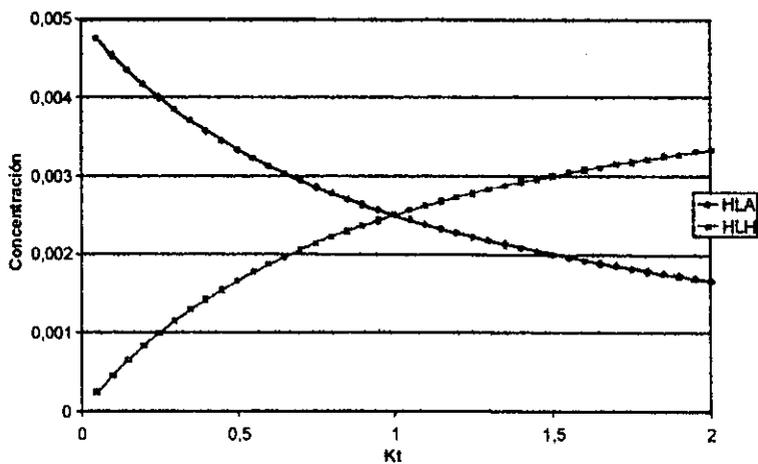
Simplificando términos tenemos:

$$pH = 1/2 pK_{H^+}^{HL} - 1/2 \log Co \quad 8.19.$$

Con respecto a la deducción anterior observamos que el equilibrio tautomérico realmente no influye dentro del pH, como se muestra en los siguientes gráficos:



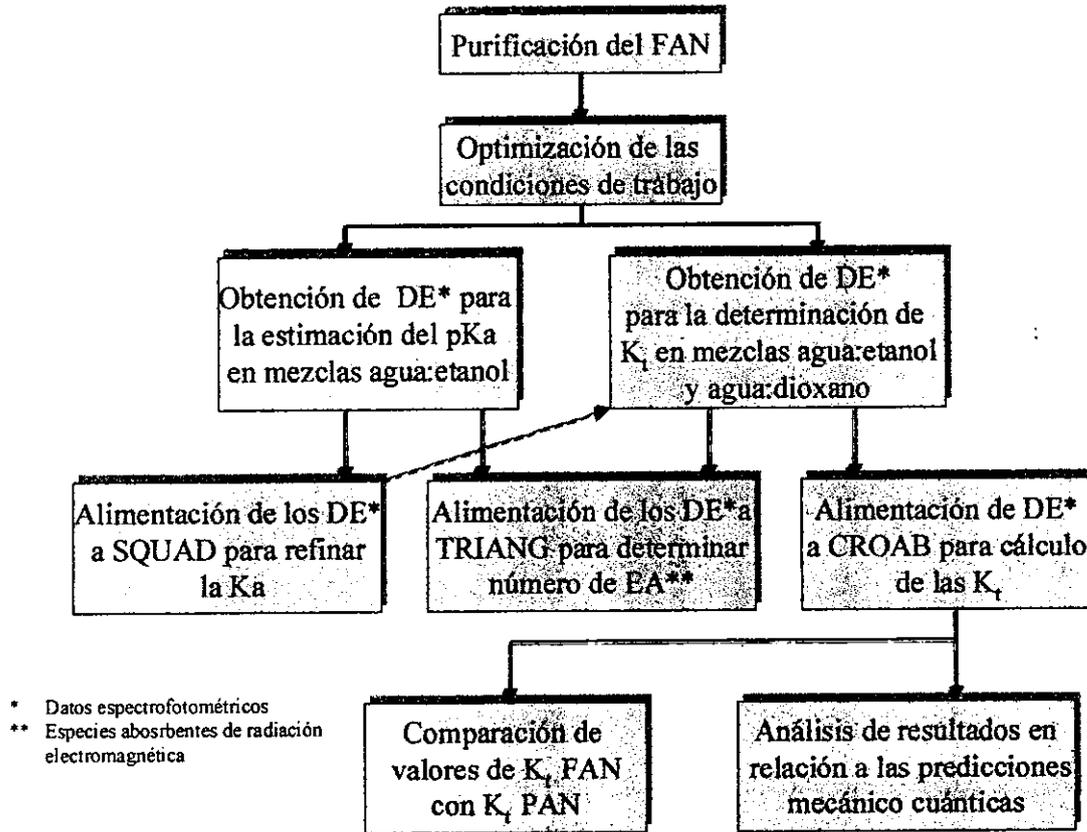
B.3. Gráfico representativo de la no influencia del K_t sobre el pH del medio.



B.4. Gráfico representativo de la influencia del K_t sobre las concentraciones de las formas tautoméricas en el medio.

Como lo demuestra el gráfico B.3. el equilibrio tautomérico no influye directamente sobre el valor del pH que va a estar presente en el medio, pero esto no quiere decir que no influya sobre el equilibrio ácido-base, sino que simplemente la variación entre una u otra forma influye sobre sus " α ", definidas para el modelo de perturbaciones aditivas, con lo cual se compensan recíprocamente (gráfico B.4.). En otras palabras, si relacionamos las concentraciones de las especies tautoméricas respecto a la constante de equilibrio tautomérico, se observa que efectivamente la concentración de la forma azo disminuye al aumentar la K_t , lo cual es lógico considerando que la K_t aumente con un aumento en la polaridad del medio, y viceversa.

9. DESARROLLO EXPERIMENTAL



9.1. REACTIVOS

- Biftalato ácido de potasio 95 % Baker®.
- Hidróxido de sodio 98.5 % Baker®.
- Azul de timol 95 % Sigma®.
- 1-Fenilazo-2-naftol 97 % Sigma-Aldrich®.
- Etilendiaminotetraacetato disódico dihidratado 99.4% Baker®.
- Etanol Absoluto.
- 1,4-Dioxano al 99.9% Aldrich®.
- Agua destilada y posteriormente desionizada y descarbonatada.
- Ácido clorhídrico concentrado, destilado isotérmicamente Baker®.
- Ácido nítrico Baker® al 5% en agua destilada.
- Metanol G.T Aldrich®.
- Acetona G.T.

9.2. CALIBRACIÓN DEL MATERIAL VOLUMÉTRICO ⁴⁷

En la bibliografía existen una gran cantidad de métodos empleados en la calibración del material volumétrico: gravimétrico, espectrofotométrico, comparativo, etc. Dentro de este trabajo se empleó principalmente el método gravimétrico y el espectrofotométrico.

Método Gravimétrico.

En el método gravimétrico el material de vidrio es lavado previamente con potasa alcohólica y detergentes no iónicos, (y se pesa vacío y aforado con el volumen de líquido hasta la marca de aforo; con tal peso y empleando tablas de densidades en función de la temperatura. Se realiza el cálculo del volumen exacto de aforo; realizando varias veces el evento y se determina un promedio.

En caso de ser muchos los matraces por calibrar, y si es necesario preparar soluciones de concentraciones iguales en ellos, se recomienda realizar la determinación y posteriormente emplear las cartas control para la observación de los resultados, descartando estrictamente al 10% de los matraces que no se aceptan, es decir, la media \pm la desviación estándar.

Método espectrofotométrico

Dentro del método espectrofotométrico se desarrollaron parámetros estadísticos muy parecidos al gravimétrico; en este caso se partió de un matraz calibrado por

gravimetría, y se preparó una solución colorida patrón (azul de timol) a diferentes concentraciones (como mínimo 5 soluciones). Se leyó en un espectrofotómetro Beckman® DU 65 empleando celdas de vidrio a la longitud de onda de absorción máxima de la luz, con lo cual se elaboró una curva de calibración directa.

Para continuar con la calibración se prepararon soluciones del mismo colorante patrón en los matraces a probar, considerando que las concentraciones queden dentro de los límites de la curva de calibración (con el fin de interpolar), y nuevamente se leyeron en el espectrofotómetro a la misma longitud de onda; se interpoló la absorción en la curva de calibración de $A=f(\text{vol. de colorante})$ para determinar el volumen.

Se emplearon métodos semejantes para el caso de las pipetas y micropipetas; para el caso del método gravimétrico se pesa en vaso de precipitados el volumen que dispensan tanto las pipetas volumétricas como las micropipetas. En cuanto al colorimétrico, se preparó la curva de calibración a partir de una pipeta o micropipeta bien calibrada y se preparan disoluciones dispensando solamente una vez en el matraz donde se elaboran las disoluciones, empleando el mismo matraz para preparar la curva y las disoluciones problema de material a calibrar.

9.3. PURIFICACIÓN DEL 1-FENILAZO-2-NAFTOL (FAN)⁴⁶

En función de lo reportado en la literatura, el FAN se puede presentar como cristal rojo o débilmente anaranjado, el reactivo comercial de SIGMA-ALDRICH® es un polvo opaco y de color naranja claro; se solubiliza predominantemente en disolventes orgánicos no polares o poco polares, pero es insoluble en agua. Por tal motivo, la mezcla de disolventes empleados en la cristalización fue agua/etanol. El FAN se disolvió en etanol caliente y se adicionó agua fría para precipitar rápidamente al FAN, el cual se filtró antes de que se redisoliera con la presencia del etanol. Finalmente, los cristales fueron almacenados en la obscuridad y sellados para eliminar el exceso de humedad; tras lo cual se determinó el punto de fusión mediante un Fisher con termómetro digital. Para garantizar pureza se corrió una placa de CCF empleando como eluyente acetato de etilo:hexano en proporción 60:40.

9.4. DETERMINACIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA MÁXIMA Y DEL COEFICIENTE DE ABSORTIVIDAD MOLAR.

Se realizaron barridos del FAN en etanol empleando celdas de cuarzo y un espectrofotómetro Perkin-Elmer®, doble haz, Lambda 1B, con el fin de determinar la longitud de onda máxima. Se realizó una curva de calibración directa, para calcular el coeficiente de absorptividad molar (ϵ) y con esto determinar los órdenes de concentración en los cuales se debe trabajar para obtener una absorbancia adecuada.

9.5. ELECCIÓN DE DISOLVENTES PARA LA OBTENCIÓN DE DATOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DEL FAN.

Para poner en evidencia el equilibrio tautomérico se eligen un par de disolventes de tal forma que en uno se favorezca el predominio de uno de los tautómeros y en el otro disolvente, el otro.

Uno de los disolventes puede ser el agua desionizada y hervida por ser altamente polar, y otro menos polar, pero que al mismo tiempo sea miscible con el agua y que disolviera al colorante. Los sistemas ensayados fueron:

AGUA:ETANOL

AGUA: DIOXANO

9.6. OBTENCIÓN DE CURVAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS DEL FAN EN LAS MEZCLAS AGUA:ETANOL Y AGUA:DIOXANO.

Preparación de las mezclas agua:disolvente orgánico.

Una vez obtenido el par de disolventes a emplear, así como la concentración del FAN para la obtención de los datos espectrofotométricos, se prepararon las mezclas de disolventes para el estudio como se muestra en la tabla 9.1. para las mezclas agua:disolvente orgánico. Después de preparadas las soluciones se almacenan en frascos de plástico (para evitar que el agua disuelva sales del recipiente), dejándose reposar por 48 a 72 horas para estabilizar la mezcla (tiempo que fue calculado en trabajos previos mediante cinéticas).

Tabla 9.1. Preparación de las disoluciones para el análisis del equilibrio tautomérico del FAN los disolventes son agua (A), etanol o dioxano (D).

MEZCLA (D:A)	CODIGO	DIOXANO (mL)	AGUA (mL)
100% D:0 % A	100	25.00	0.00
95 % D:5 % A	95:5	23.75	1.25
90 % D:10 % A	90:10	22.50	2.50
85 % D:15 % A	85:15	21.25	3.75
80 % D:20 % A	80:20	20.00	5.00
75 % D:25 % A	75:25	18.75	6.25
70 % D:30 % A	70:30	17.50	7.50
65 % D:35 % A	65:35	16.25	8.75
60 % D:40 % A	60:40	15.00	10.00
55 % D:45 % A	55:45	13.75	11.25
50 % D:50 % A	50:50	12.50	12.50
45 % D:55 % A	45:55	11.25	13.75
40 % D:60 % A	40:60	10.00	15.00

Preparación de las soluciones del FAN

Se colocaron 50 μL . de una solución concentrada de FAN (en dioxano) en un matraz volumétrico de 10 mL. y se aforó con el medio en cuestión, de manera que la concentración final osciló entre 7 a 7.5×10^{-9} M.

9.7. CÁLCULO DE LA CONSTANTE TAUTOMÉRICA DEL FAN

Todos los espectros obtenidos fueron analizados mediante el programa computacional TRIANG, con la finalidad de conocer el número de especies absorbentes, y posteriormente se trabajaron los resultados más refinados mediante el programa computacional CROAB, para asignar bandas de absorción correspondientes a cada forma tautomérica.

9.8. OBTENCIÓN DE ESPECTROS DEL FAN A DIFERENTES VALORES pH EN MEDIOS SEMIACUOSOS.

Para asegurar el predominio únicamente de la forma neutra HL del FAN y que no haya alguna interferencia de ninguna otra forma ácido-base en el análisis del equilibrio tautomérico, se procedió a la determinación de la constante de acidez del FAN. La determinación se llevó a cabo a partir de los espectros obtenidos a diferentes pH.

En primer lugar se observó el comportamiento del FAN en pH 3, 7 y 10. Se observó que a pH menor a 4.2 flocula el FAN.

Se prepararon disoluciones isomolares del FAN en medio semiacuoso. Las mezclas agua:etanol fueron preparadas en las siguientes proporciones en por ciento v/v: 100:0, 90:10, 80:20, 65:35, 50:50 y 35:65. Se empleó agua desionizada. Una vez preparadas las soluciones se dejaron reposar 72 horas, nuevamente para permitir la contracción de la mezcla. Para asegurar que la evolución del azoderivado fuera fresca, se preparó sólo antes de realizar las mediciones espectrofotométricas.

Se empleó una celda termostatada y un baño termostatado BMW Lauda modelo T-1 a 25° C +/- 1°. Para minimizar la oxidación por aire, se empleó atmósfera de nitrógeno. El potenciómetro utilizado fue Corning® modelo 250 y Metler-Toledo® con electrodo combinado Vidrio/calomel InLab® 420; calibrando el equipo con 3 diferentes buffers (pH = 4.01, 7.00 y 11.00).

Fue necesario en algunos casos emplear un "blanco del precipitado" debido a la presencia de un precipitado de NaOH, la corrección se realizó para las soluciones en altas concentración de etanol y en los valores de pH más básicos, tras lo cual se obtienen datos únicamente aproximados. El blanco fue obtenido empleando la misma solución que la del colorante y al mismo pH, incluyendo al NaOH hasta el pH de la solución, pero omitiendo obviamente al analito.

Los datos espectrofotométricos se obtuvieron mediante la preparación de disoluciones de FAN a diferentes valores de pH, los cuales fueron ajustados con NaOH o HCl diluidos con control de temperatura. La concentración final de FAN fue de 3×10^{-3} M.

Las disoluciones para las mediciones espectrofotométricas fueron preparadas a partir de 100 μ L de una disolución 3×10^{-3} M de FAN. Se ajustó el pH de las soluciones con NaOH y HCl diluidos y previamente preparados en el mismo disolvente en cuestión, empleando el potenciómetro y un electrodo combinado para medio acuoso; a un matraz volumétrico de 10 mL. se le agregó el disolvente poco antes de la marca de aforo. Inmediatamente después se agregó el colorante y se llevó a la marca, se trazaron los espectros de absorbancia, $A=f(\lambda)$, contra un blanco del mismo medio. Las disoluciones que mostraron precipitado al NaOH se corrigieron con el "blanco del precipitado" como se mencionó anteriormente.

Tratamiento previo de los datos de pH para ser analizados.

Los resultados de pH operacional obtenidos en el potenciómetro se corrigieron por el valor δ para obtener el pH*, el cual nos proporcionó el pH corregido por el empleo de un electrodo de vidrio no acondicionado para el trabajo en medio no acuoso o semiacuoso.

Tras lo cual se continuó con la corrección del pH* por eficiencia de celda⁵⁶, y después se procedió a alimentar los datos a los programas empleados.

9.9. CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE ACIDEZ DEL FAN EN DIFERENTES MEDIOS SEMIACUOSOS.

Para el cálculo de la constante se alimentaron los datos espectrofotométricos obtenidos a los programas computacionales TRIANG para la determinación del número de especies capaces de absorber radiación electromagnética y SQUAD para la determinación de las constantes de acidez a fuerza iónica variable.

10. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

10.1. CARACTERÍSTICAS DEL 1-FENILAZO-2-NAFTOL PURO.

Una vez purificado el colorante mediante cristalización fueron determinadas sus características generales:

Tabla 10.1. Resultados obtenidos de la purificación del FAN puro.

Prueba	Resultado
Apariencia	Cristales en forma de aguja, color anaranjado obscuro.
Cromatografía en capa fina	Se observa una sola mancha, tanto a simple vista como UV.
Punto de fusión	133° C (reportado de 131-133°C).

10.2. RESULTADOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DEL FAN A DIFERENTES VALORES DE pH PARA LA DETERMINACIÓN DE LA K_a .

El cálculo de la constante de acidez del FAN en medio acuoso, no fue posible llevarse a cabo debido principalmente a la baja solubilidad del colorante (concentraciones del orden de 10^{-7} M), tras lo cual, se optó por trabajar en medio semiacuoso, empleando mezclas hidroalcohólicas, con las precauciones pertinentes para estos sistemas.

Los sistemas que poseen una alta concentración de etanol provocan una precipitación del NaOH, debido a la polaridad relativamente baja del medio. Esta limitación va a dar como resultado que los datos experimentales obtenidos sean menos confiables.

Ahora bien, se observó la presencia de pequeñas burbujas que interfirieron con las determinaciones; la explicación propuesta no está relacionada con los carbonatos como ocurre comúnmente, sino que se refiere a la polaridad del medio, ya que se trabaja únicamente con agua descarbonatada sellada hasta su uso (a más de que en medio básico no se favorece la formación del CO_2), la cual se utiliza en atmósfera inerte (N_2); consideramos que el N_2 que normalmente se ocluye (y más en medio no acuoso) se libera al aumentar la polaridad del sistema por la introducción de una especie iónica como es la sosa.

10.2.1. Resultados reportados por TRIANG para los datos espectrofotométricos del FAN en el cálculo de la K_a .

Los espectros de absorbancia en función del pH fueron alimentados al programa TRIANG para la determinación del número de especies, con diferentes errores experimentales. El número de especies fue elegido en función del error experimental de ~ 0.006 en transmitancia, el cual considera al error de la técnica analítica y de manipulación operacional. Así, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 10.2. Resultados obtenidos por TRIANG de las diferentes mezclas agua-etanol, para el cálculo de la constante de acidez, calculadas en medio básico, de 9-14 de pH.

Error	100 % Et	90 % Et	80 % Et	65 % Et	50 % Et	35 % Et
0.003	3	3	3	3	3	3
0.004	3	3	3	3	3	3
0.005	3	3	3	3	3	2
0.006	3	3	3	2	2	2
0.007	3	3	2	2	2	2
0.008	3	3	2	2	2	2
0.009	2	2	2	2	2	2
0.01	2	2	2	2	2	2
0.02	2	2	1	2	2	2
0.03	1	1	1	2	2	2

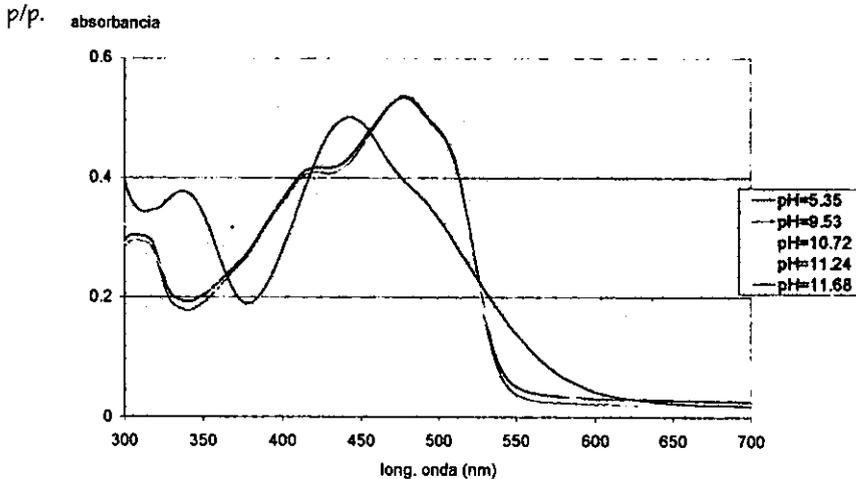
De la tabla 10.2. podemos observar que el número de especies es de 3 para porcentajes de 100%, 90% y 80% v/v, las cuales son HL_H , HL_A y L^- , y para el resto de los sistemas solamente 2 especies, las cuales se atribuyeron a HL_H y L^- ; HL_H puesto que en el medio está presente una mayor polaridad que en los primeros, con lo cual promovemos el predominio de tal especie.

Dado que la mayoría de los colorantes azoicos poseen valores de pKa por arriba de 9, es necesario analizar al FAN en pH que involucren a este valor. No obstante, los

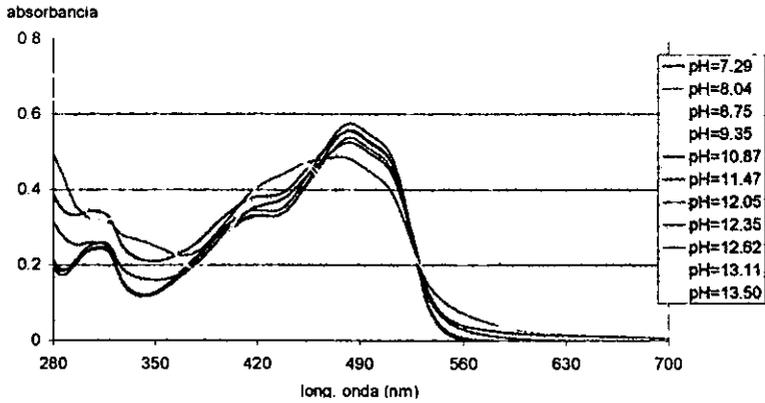
resultados a mayor proporción de alcohol, son menos confiables, ya que, como se dijo antes, se presentan problemas de solubilidad del NaOH en el sistema.

10.2.2. Espectros de absorción de los diferentes sistemas.

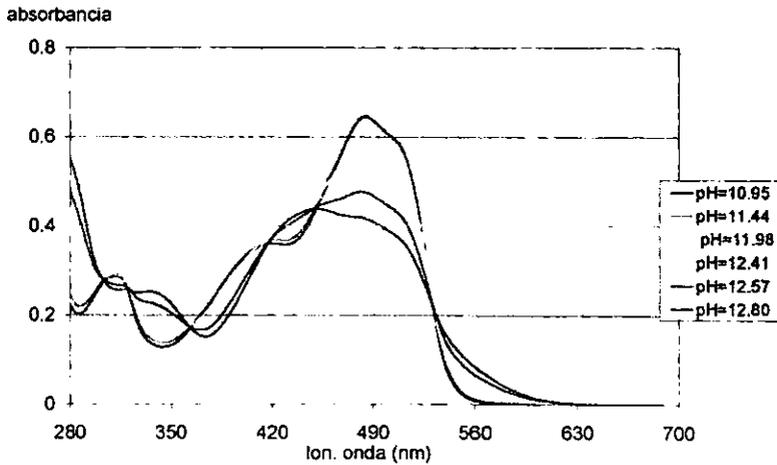
En los gráficos 10.1., 10.2., 10.3., 10.4. y 10.5. se presentan los espectros de absorción del FAN a diferentes valores de pH y a diferentes proporciones hiddroalcohólicas



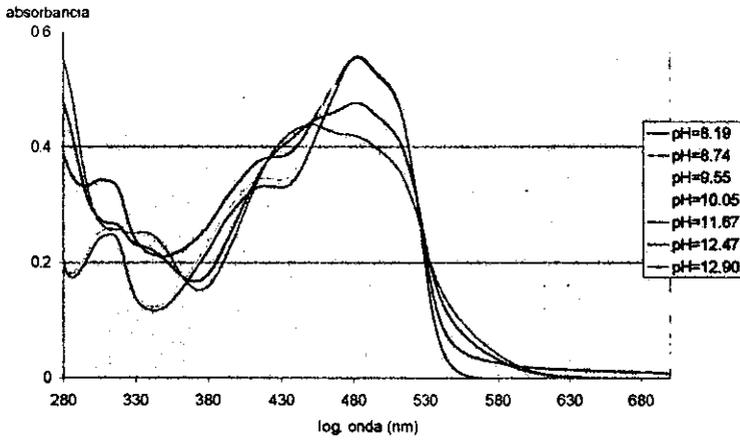
Gráfica 10.1. Espectros de absorción del FAN en función del pH*corr, en 100% P/P etanol [FAN] = 3×10^{-5} M.



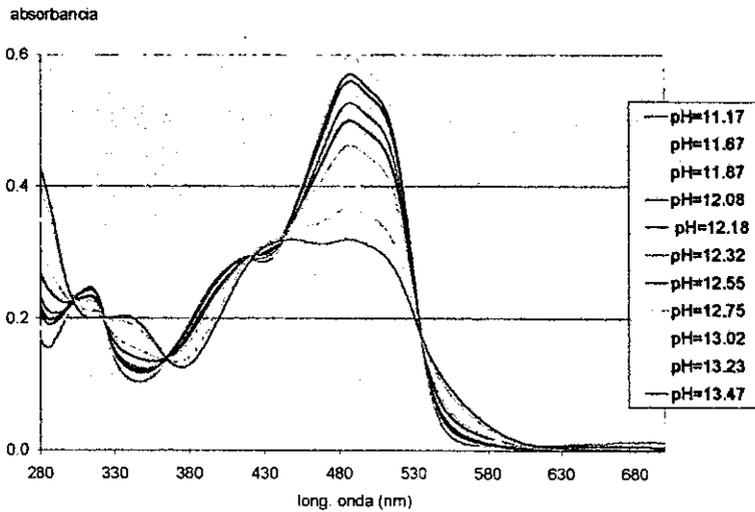
Gráfica 10.2. Espectros de absorción del FAN en función del pH*corr, en 75.955% P/P etanol [FAN] = 3×10^{-5} M.



Gráfica 10.3. Espectros de absorción del FAN en función del pH*corr, en 59.459% P/P etanol [FAN] = 3×10^{-5} M.



Gráfica 10.4. Espectros de absorción del FAN en función del pH^*corr , en 44.126% P/P etanol $[\text{FAN}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$.



Gráfica 10.5. Espectros de absorción del FAN en función del pH^*corr , en 29.836% P/P etanol $[\text{FAN}] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$.

En los 5 gráficos anteriores existen indicios de uno o varios puntos isobésticos, los cuales nos indican la presencia de equilibrios ácido-base. A medida que el medio es más polar, estos puntos se delinean con mayor claridad. Esto es debido, nuevamente a que en medios polares el problema de solubilidad de la sosa disminuye. Es importante señalar que en medios extremadamente básicos, al ajustar el pH con sosa, la polaridad se incrementa, lo cual favorece la formación del tautómero H. En consecuencia, el desplazamiento del equilibrio ácido-base, conlleva inevitablemente el desplazamiento simultáneo del equilibrio tautomérico. Esto sucede esencialmente en sistemas con valores de pKa muy altos.

Corrección de los pH operacionales por δ

La determinación del pKa fue realizada en medio semiacuoso empleando buffer y electrodos preparados para medios acuosos y no con un electrodo preparado para medio etanólico, con su respectiva referencia. En consecuencia, esta diferencia provoca un error experimental, el cual será corregido con el valor δ (ver apéndice 13.2).

Los valores de δ empleados para la corrección del pH se calcularon a partir de ecuaciones cuadráticas polinomiales, debido a que no fueron empleados los sistemas idénticos de porcentajes etanol:agua reportados por Popovich;⁴² así pues, a partir de ellos se calcularon los propios, quedando reportados en la siguiente tabla 10.3.

Tabla 10.3. Valores de δ para la corrección del pH operacional para los sistemas semiacuosos experimentales.

% P/P Etanol en Agua	δ
100	-2.910
87.666	-0.299
75.955	0.184
59.459	0.074
44.126	0.163
29.836	0.067

Como sabemos, en la ecuación de Nernst existen parámetros que dependen de la composición química del medio que modifican el valor de p_{H} (-log actividad de H); el cual es un término implícito dentro de la determinación de un pH experimental real (ver apéndice 13.2.). Para controlar esta causa de error, se optó por la medición del pH^* ; que queda definido como:

$$\text{pH}^* = \text{pH}_{\text{oper}} - \delta \quad 10.1.$$

Posteriormente a la estimación del pH real, se procedió a corregirlo en función de la eficiencia del electrodo (ver apéndice 13.4.), para lo cual se empleó la fórmula 10.2.

$$\text{pH}^*_{\text{corr}} = \left[\text{pH}^* \times \left(\frac{\text{pH}_{\text{buffer}} - \text{pH}^*}{\text{pH}_{\text{buffer}}} \right) \times \text{eficiencia} \right] + \text{pH}^* \quad 10.2.$$

Sabiendo que esta ecuación posee una pendiente a 25°C de -59.16, sólo si se considera que cumple con la ecuación de Nernst. A partir de ello, se emplearon los sistemas reportados en la tabla 10.3. en los cuales pudo ser determinado el valor de la constante delta.

10.3. RESULTADOS REPORTADOS POR SQUAD PARA EL VALOR DE LA K_a DEL FAN.

Para la determinación de las constantes de acidez se alimentaron a TRIANG 40 datos en promedio, previamente corregidos, y se obtuvieron los resultados reportados en la tabla 10.4.

Tabla 10.4. Resultados obtenidos por SQUAD de las diferentes mezclas agua-etanol, para el cálculo de la constante de acidez

% Etanol V/V	pKa	δ^*	U**
100	17.0010	0.0145	3.49 E ⁻¹
80	12.6576	0.0232	1.92 E ⁻¹
65	12.3120	0.00418	1.02 E ⁻¹
50	12.3896	0.0218	7.23 E ⁻³
35	12.6794	0.00075	2.21 E ⁻³

* δ = desviación estándar
 **U = Suma de cuadrados

En la tabla 10.4. se presentan los resultados del pKa del FAN en los diferentes sistemas agua:etanol, incluyendo las desviaciones y sumas de cuadrados; en todos los casos se alimentaron datos entre 280 y 690 nm. Considerando esta tabla, se observa que aunque los datos espectrofotométricos muestran resultados relativamente buenos,

SQUAD no logra una convergencia de mucha calidad, lo cual queda claro por los valores de "U", pero por ello son considerados valores meramente estimados del pKa en los diferentes sistemas y no un valor termodinámico concluyente. La principal interferencia que genera estos resultados es la presencia del precipitado de NaOH del cual ya se ha hablado.

Podemos observar que los resultados obtenidos en los sistemas que contienen mayor cantidad de agua tienen mayor grado de confiabilidad. En los sistemas en los cuales está presente una mayor cantidad de agua, el valor de δ es positivo, lo que causa que el valor de pKa real disminuya respecto al pKa operacional. Los valores de pKa reales en sistemas con alta proporción de etanol (90 y 100 %), debido a que δ es negativo, son mayores a los de pKa operacional. Por tanto, el FAN como ácido es más fuerte a medida que el medio es más rico en agua.

10.4. RESULTADOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS OBTENIDOS DEL FAN A DIFERENTES PROPORCIONES DE AGUA-DISOLVENTE ORGÁNICO.

Se determinaron los espectros de absorción del FAN en diferentes mezclas de agua:etanol y agua:dioxano. El número de especies absorbentes fue determinado por TRIANG y las K_t se obtuvieron utilizando el programa CROAB. Las concentraciones de trabajo fueron de 7 a 7.5×10^{-5} M y el intervalo de longitudes de onda de trabajo de 270–700 nm. El límite inferior fue determinado en función del disolvente orgánico. En las mezclas

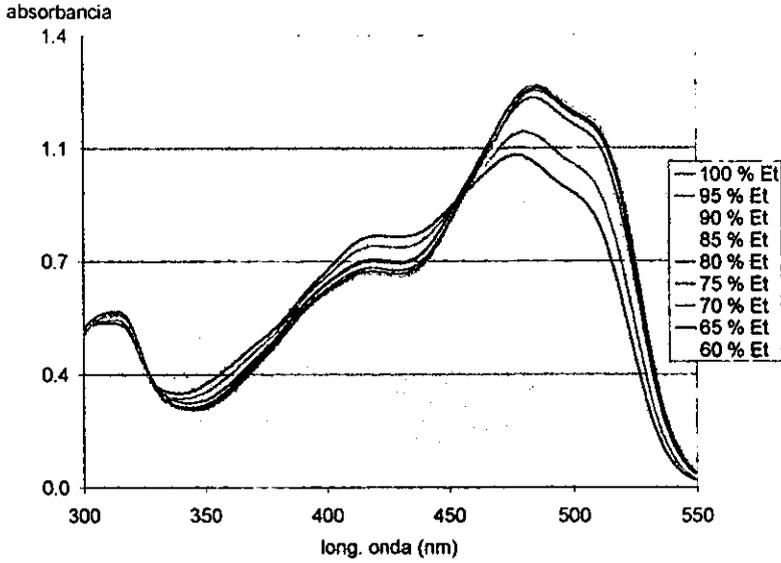
agua:dioxano se manejaron sistemas con pH ajustado y pH si ajustar, con el fin de observar la influencia del mismo en el equilibrio. El pH se ajustó con HCl y NaOH diluidos.

10.4.1. Espectros de absorción y resultados reportados por TRIANG para los datos espectrofotométricos del FAN en el cálculo de la K_1 .

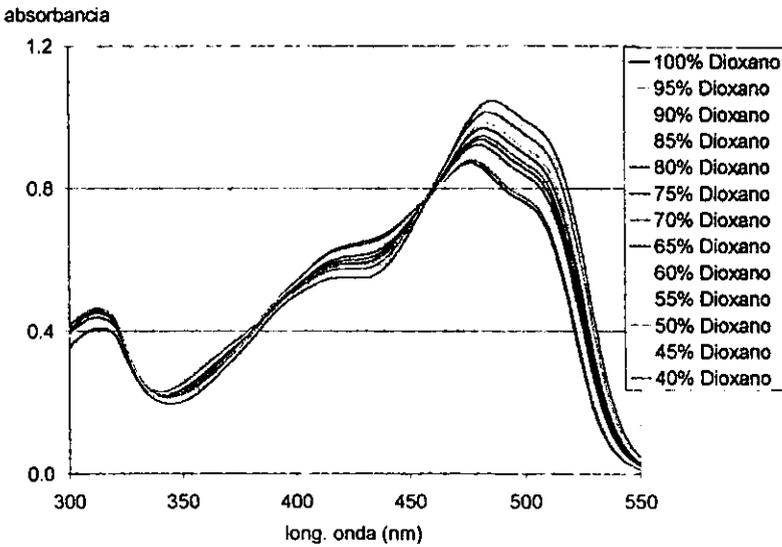
El número de especies que absorben radiación electromagnética fue determinado por el programa TRIANG. Los resultados de la tabla 10.5. muestran la existencia de solamente dos especies, atribuidas a las formas A y H, al estimar un error experimental de 0.006.

Tabla 10.5. Resultados obtenidos por TRIANG para los sistemas Agua-Etanol y Agua-Dioxano

Error	En Etanol	En Dioxano	En Dioxano en pH = 3 (HCl)
0.003	2	2	2
0.004	2	2	2
0.005	2	2	2
0.006	2	2	2
0.007	2	2	2
0.008	1	2	2
0.009	1	2	2
0.010	1	2	1



Gráfica 10.6. Espectros de absorción del FAN en función polaridad del sistema para cálculo de K_t en medio agua:etanol $[FAN] = 7.5 \times 10^{-5}$.



Gráfica 10.7. Espectros de absorción del FAN en función polaridad del sistema para cálculo de K_t en medio agua:dioxano $[FAN] = 7.5 \times 10^{-5}$.

10.5. RESULTADOS DE CROAB Y VALORES CALCULADOS DE LA K_v

10.5.1. Consideraciones generales para correr CROAB

Para obtener resultados confiables del programa computacional CROAB*, es necesario considerar los siguientes puntos:

- Ensayar varios intervalos de longitudes de onda en el programa, se opta aquí que de la menor desviación estándar en la simulación de las bandas.
- La elección del número de máximos a alimentarse es crítica en la deconvolución del espectro experimental. Éste debe coincidir con el número de transiciones electrónicas del compuesto en cuestión para obtener un resultado confiable.
- Cuando para dos máximos cercanos entre sí ($\Delta\lambda \sim 5$ nm) se presentan dos bandas superpuestas, se mejoran los resultados eliminando uno de los máximos*.

* Ver procedimiento general para correr el programa CROAB en el capítulo 6.

* Un ejemplo de ello está en la figura 6.3 donde dos bandas presentan casi el mismo máximo (entre 515 y 520 nm)

- La atribución de las bandas individuales a cada forma tautomérica, depende de dos criterios: tipo de desplazamiento y área de la banda, en función de la polaridad del medio.

Sí al aumentar la polaridad del medio

- ❖ El desplazamiento es batocrómico y el área aumenta, la banda se atribuye al tautómero H.
- ❖ El desplazamiento es hipsocrómico y el área disminuye, la banda se atribuye al tautómero A.

Nota aclaratoria: En esta tesis se emplearon dos versiones distintas de CROAB (Versión MS-DOS y para WINDOWS). Debido a que en windows (programa SPECTRUM ASSISTENT) no reporta las áreas integral de cada banda, se emplea para obtenerlas áreas la siguiente fórmula $Area = 1.063 \cdot \Lambda_{max} \cdot \Delta v_{1/2}^{59}$.

- ❖ El límite de máximos en CROAB para MS-DOS es 10, y el programa versión windows, en principio, no tiene límite.

10.5.2. Resultados obtenidos por CROAB para el valor termodinámico de la K_t del FAN en sistema etanol:agua.

La tabla 10.6. muestra las diferencias entre los valores de K_t , empleando las dos versiones del programa CROAB, así como lo reportado por otros autores, en sistemas agua:etanol. A concentraciones menores del 40 % de etanol, el FAN ya no se disuelve.

Tabla 10.6. Resultados obtenidos por CROAB para los sistemas agua-etanol del FAN.

% Etanol	Kt (CROAB DOS)	Kt ²³ (CROAB DOS)	Kt (WinCROAB)	Kt ¹⁴ (WinCROAB)
100	0,5301	0.451	0,7456	0.724
95	----	----	0,7829	----
90	----	0.590	0,8197	0.795
85	0.7234	----	0,8618	----
80	----	0.626	0,8978	0.879
75	0.8021	----	0,9352	----
70	0,8291	0.690	1,0363	----
65	----	----	1,2018	----
60	----	0.712	1,2783	0.953
55	0.9205	----	----	----
50	----	0.805	----	1.092
45	1.0030	----	1,4294	----
40	----	0.880	----	1.141

En la tabla 10.6. se observa una mayor variación de los valores obtenidos de K_t del FAN en agua:etanol, respecto a lo mostrado en la tabla 10.7. en mezclas agua:dioxano.

Las constantes tautoméricas calculadas difieren respecto a las reportadas por otros autores^{14, 23}. Estas diferencias pueden ser analizadas en función de la versión del programa y del número de máximos alimentados.

En el presente trabajo se emplearon CROAB DOS y WinCROAB, y se consideraron 5 y 13 máximos en cada programa respectivamente. Güizado²³ utilizó CROAB DOS con 5 máximos, por su parte, Stoyanov⁴ WinCROAB con 13 máximos.

En todos los casos los valores de K_t obtenidos con la versión CROAB DOS son menores a los obtenidos con WinCROAB.

En la tabla 10.6. se observa que los valores de K_t , cuando se obtienen empleando una misma versión de CROAB, muestran entre sí una mayor congruencia.

Ahora bien, al comparar los valores de K_t obtenidos en este trabajo por WinCROAB, con los obtenidos por Stoyanov, observamos que hay una mejor coincidencia a medida que el medio el más rico en etanol.

Ya que el programa de WinCROAB es el más reciente, es posible que posea un algoritmo más completo respecto a CROAB DOS, por lo que consideramos que los datos obtenidos por WinCROAB son los más confiables.

10.5.3. Resultados obtenidos por CROAB para el valor termodinámico de la K_t del FAN en medio agua:dioxano.

La tabla 10.7. muestra las diferencias entre los valores de K_t empleando las dos versiones del programa CROAB, en sistemas agua:dioxano. Ambos grupo de valores presentan la misma tendencia; así como los valores obtenidos por otros autores empleando la versión CROAB DOS.

Tabla 10.7. Resultados obtenidos por CROAB para los sistemas agua:dioxano del FAN, para ambos casos.

% Dioxano	K_t (CROAB DOS)	K_t (WinCROAB)	K_t^{23} (CROAB DOS)
100	0,8342	0,8771	0.564
95	0,8068	0,8980	----
90	0,8548	0,9229	0.615
85	0,8748	0,9289	----
80	0,9009	0,9450	0.729
75	0,9359	0,9882	----
70	0,9617	1,0425	0.812
65	1,0035	1,0894	----
60	1,0196	1,1176	0.937
55	1,0456	1,1466	----
50	1,0541	1,1795	0.988
45	1,0997	1,2077	----
40	1,1202	1,2215	1.100

Los datos de la tabla 10.7. muestran una adecuada concordancia entre sí, aún si se usan diferentes versiones del programa CROAB. Al comparar los datos con los reportados por Guizado, ambos obtenidos por CROAB DOS, existe una congruencia satisfactoria, siendo ésta aún menor cuando el sistema es más rico en agua.

Las constantes calculadas para el caso de agua:etanol y agua:dioxano (Tablas 10.6. y 10.7.) aumentan proporcionalmente con el incremento de la proporción de agua. Lo cual es un comportamiento lógico, si consideramos que la $K_t = [H]/[A]$ y que H se favorece en medios más polares.

Las constantes tautoméricas en el sistema agua:etanol son mayores que en dioxano:agua, debido a que en el primer sistema ambos disolventes son anfipróticos, lo cual favorece la formación de puentes de hidrógeno (figura 10.1.). Esta propiedad promueve la formación de la forma hidrazona.

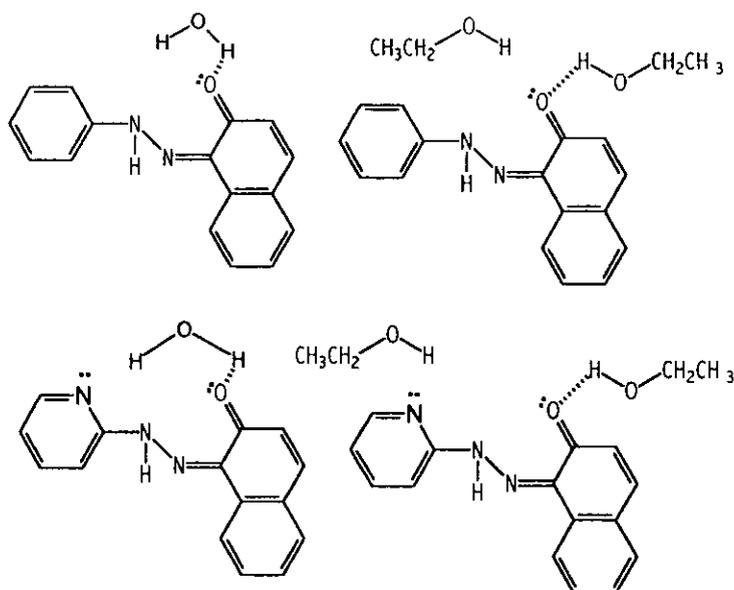


Figura 10.1. Representación esquemática de algunas interacciones soluto-disolvente.

Como se muestra en la figura, es muy común la interacción de los disolventes anfipróticos con ambos tautómeros a través de puentes de hidrógeno intermoleculares; pero el tautómero H tiene una mayor capacidad para la formación estos puentes que el A, como se justifica con los resultados de cuántica expuestos más adelante.

El dioxano se disuelve relativamente fácil con el agua por la presencia de sus átomos de oxígeno (los cuales eventualmente llegan a formar puentes de hidrógeno con hidrógenos ácidos del colorante, pero más débiles que en el caso del etanol y agua); por

otro lado, es aprótico y no interactúa con los grupos funcionales, sino más bien con los centros hidrófobos, con lo que se favorece la disolución del FAN (insoluble en agua). A partir de las simulaciones del efecto de disolvente se podría proponer que el soluto está rodeado de moléculas del medio según la figura 10.2.

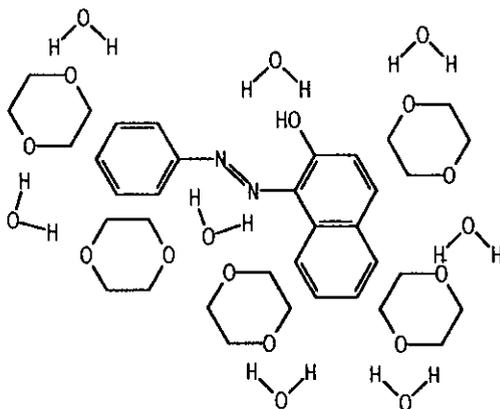


Figura 10.2. Representación esquemática de las interacciones entre el FAN y el medio dioxano:agua.

Los resultados de las constantes tautoméricas muestran que tanto en el caso de etanol-agua como dioxano:agua la forma H aumenta en proporción al incremento de agua, es decir, aumenta el $\log K_t$; y a la inversa, al aumentar la proporción de etanol o dioxano, la forma A se incrementa. Sin embargo, la fracción de A en etanol es mayor que en dioxano. Este fenómeno no puede ser explicado únicamente por la polaridad del medio. Por lo que posiblemente deben suponerse interacciones soluto-disolvente intermoleculares de diferente naturaleza.

10.5.4. Comparación de las K_t del FAN y PAN.

En esta comparación se debe tener presente que la única diferencia entre el FAN y el PAN es que el segundo contiene un nitrógeno piridínico en el anillo bencénico que no presenta el primero (ver figura 10.3.).

En la tabla 10.8 se resumen los valores de constantes tautoméricas ($K_t = [H]/[A]$) obtenidos por el PAN (1-[2-piridilazo]-2-naftol)²³ y el FAN (1-fenilazo-2-naftol) en las mezclas agua:etanol y agua:dioxano.

Tanto en las mezclas agua:etanol como agua:dioxano se observa que:

- Los valores de K_t disminuyen a medida que el porcentaje de agua aumenta, y el porcentaje de disolvente (etanol o dioxano) disminuye.
- Los valores de K_t son menores en el PAN que el FAN.

Ambas tendencias se deben esencialmente a dos fenómenos, que han sido predichos por cálculos cuánticos (apartado 10.6.):

- En el caso del FAN, el tautómero A es más estable en etanol y dioxano, que el tautómero H, mientras que en agua, el tautómero H es más estable que el tautómero A.

- En el PAN, el tautómero A es más estable en los tres disolventes que el tautómero H.

Tabla 10.B. Comparación entre los valores de las constantes tautoméricas entre el FAN y el PAN; en diferentes disolventes.

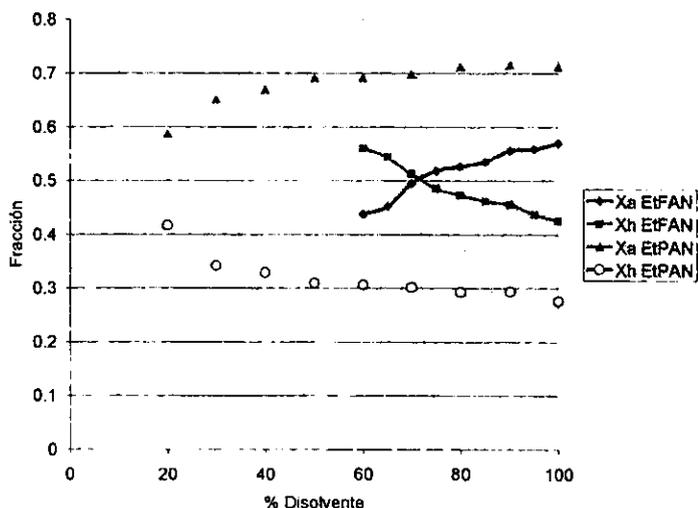
Constantes tautoméricas ($K_t = [H]/[A]$)				
% agua	FAN	PAN	FAN	PAN
	agua/etanol	agua/etanol	agua/dioxano	agua/dioxano
0	0,7456	----	0,8771	----
5	0,7829	----	0,8980	----
10	0,8197	0,3866	0,9229	----
15	0,8618	----	0,9289	----
20	0,8978	0,4099	0,9450	----
25	0,9352	0,4114	0,9882	----
30	1,0363	0,4311	1,0425	----
35	1,2018	----	1,0894	----
40	1,2783	0,4428	1,1176	----
45	----	----	1,1466	----
50	----	0,4470	1,1795	----
65	1,4294	----	1,2077	----
60	----	0,4915	1,2215	0,2898
70	----	0,5253	----	0,4839
80	----	0,7105	----	0,4914
90	----	----	----	0,5155

Otra observación interesante es que en el PAN es más soluble en medios más polares que el FAN. Los cálculos de energía de solvatación constatan que la solubilidad del PAN en agua es mayor que la del FAN. Esto podría explicarse debido a que el PAN presenta un centro nucleofílico (nitrógeno piridínico) adicional con respecto al FAN, que incrementa las interacciones del soluto con disolvente de naturaleza anfiprótica como el agua y etanol.

10.5.5. Escalas de predominio para el PAN y el FAN en función del disolvente:

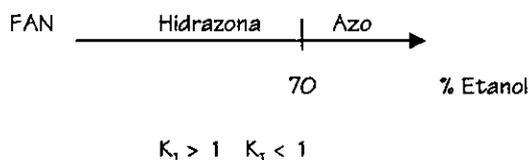
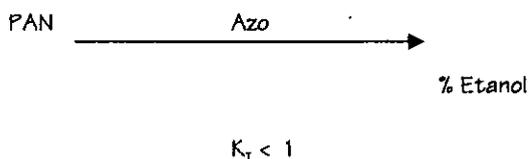
Predominios de PAN y FAN en función del porcentaje de etanol

El gráfico 10.8. nos muestra la variación de las fracciones de ambos tautómeros, X_h y X_a en función del porcentaje de etanol.



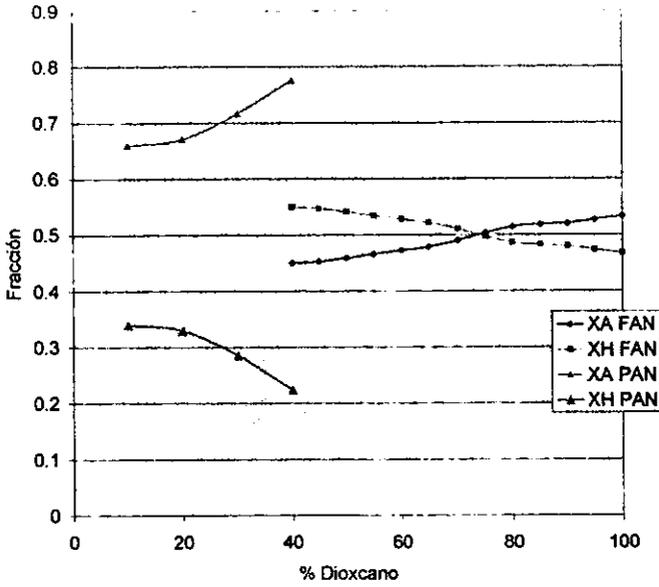
Gráfica 10.8. Distribución de especies respecto a los diferentes sistemas del FAN y el PAN en mezclas agua:etanol.

En el caso del PAN se distingue que $X_A > X_H$, es decir, $K_T < 1$ y por tanto, sólo predominará la forma azo del colorante. Con relación al FAN, hasta 70 % de etanol, $X_A < X_H$ y $K_T > 1$, predominando la forma hidrazoquinona; a porcentajes mayores a 70 % de etanol $X_A > X_H$ y $K_T < 1$ y por tanto la forma azo predomina. Las escalas de predominio siguientes, muestran estos resultados:



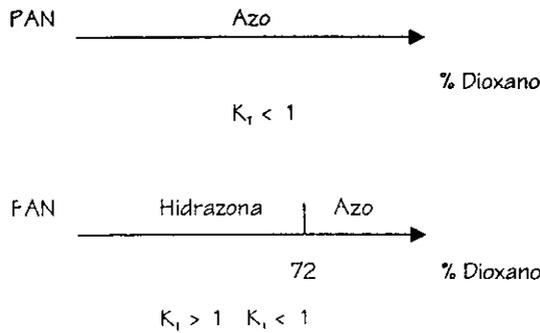
Predominios de PAN y FAN en función del porcentaje de dioxano

Este mismo análisis se realizó para ambos colorantes, pero en mezclas agua:dioxano, en lo cual podemos observar que nuevamente el PAN no predomina como tautómero H en ningún momento, y el FAN lo hace nuevamente en un porcentaje aproximado a 70; como se muestra en la gráfica 10.10.



Gráfica 10.10. Distribución de especies respecto a los diferentes sistemas del FAN y el PAN en mezclas agua:dioxano.

Al plantear los diagramas lineales de zonas de predominio tenemos un comportamiento semejante al presentado en sistemas agua:etanol:



10.6. Comparación de los resultados experimentales con datos de mecánica cuántica obtenidos por el método AM1

Se realizaron cálculos mecánico cuánticos para simular el efecto de diferentes disolventes sobre el equilibrio tautomérico. El efecto del disolvente se realizó mediante un método discontinuo, considerando la presencia de una molécula de disolvente en la vecindad de los grupos azo e hidroxilo. Estos cálculos fueron realizados considerando los conformeros de las formas tautoméricas más estables (Figura 10.3).

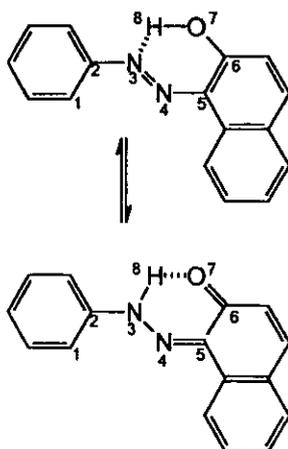


Figura 10.3. Representación esquemática del equilibrio tautomérico considerando las conformaciones más estables de los tautómeros*

*Nota: En el caso del PAN, el carbono 1 sería sustituido por un nitrógeno.

- *Estabilidad de las formas tautoméricas en cada disolvente:*

Se calcularon las entalpías de formación para el FAN y el PAN en estado gaseoso y con simulación del efecto en disolvente (agua etanol y dioxano).

Se obtuvieron las energías relativas según la tabla 10.9.

Tabla 10.9. Energías relativas para el PAN y FAN en estado gaseoso, agua, etanol y dioxano.

$E_{\text{relativa}} = \Delta \Delta H_f = \Delta H_f^H - \Delta H_f^A \text{ (kcal/mol)}$				
	gas	agua	Etanol	Dioxano
FAN	2.9496	-0.5483	0.3937	2.8236
PAN	3.6366	0.1240	3.0840	3.7571

Quando el valor de E_{relativa} del estado gaseoso es mayor que las E_{relativa} de los disolventes, esto significa que éstos estabilizan al soluto. Además, los valores positivos de E_{relativa} indican que la forma A será más estable que la forma H y los valores negativos indicarán lo contrario.

En el caso del FAN:

$$(E_{\text{relativa}})_{\text{gas}} > (E_{\text{relativa}})_{\text{dioxano}} > (E_{\text{relativa}})_{\text{etanol}} > (E_{\text{relativa}})_{\text{agua}}$$

Lo que significa que el FAN es más estable en: agua > etanol > dioxano.

Al mismo tiempo, la forma A será más estable en etanol y dioxano que la H, mientras que la forma H será más estable en agua que la forma A.

En el caso del PAN:

$$(E_{\text{relativa}})_{\text{gase}} > (E_{\text{relativa}})_{\text{etanol}} > (E_{\text{relativa}})_{\text{agua}} \text{ y } (E_{\text{relativa}})_{\text{gase}} < (E_{\text{relativa}})_{\text{dioxano}}$$

Lo que significa que el PAN es más estable en: agua > etanol pero no en dioxano. Posiblemente esto se deba a que no se favorece la interacción soluto- dioxano, y por lo tanto la disolución.

Asimismo, dado que todos los valores de E_{relativa} son positivos, esto indicará que en los tres disolventes será más estable la forma A, siendo aún más favorecida en etanol y agua.

Estas predicciones concuerdan con los resultados experimentales, según los siguientes hechos (ver apartado 10.5.4.):

- Los valores de las constantes tautoméricas ($K_t = [H]/[A]$) del PAN son menores que las del FAN para mezclas agua/etanol y agua/dioxano.
- Los valores de las constantes tautoméricas aumentan a medida que las mezclas son más ricas en agua.

Tabla 10.10. Diferencias de entalpías de solvatación para el PAN y FAN en estado gaseoso, agua, etanol y dioxano.

$\Delta \Delta H_{\text{solvatación}} = \Delta H_{\text{solvatación}}^{\text{H}} - \Delta H_{\text{solvatación}}^{\text{A}} \text{ }^{\circ} \text{ (kcal/mol)}$			
	agua	Etanol	Dioxano
FAN	-3.4980	-2.5559	-0.1261
PAN	-3.5126	-0.5526	0.1206

Los valores negativos de $\Delta \Delta H_{\text{solvatación}}$ significan que el disolvente estabiliza a la molécula de soluto. Esto ocurre para el FAN en todos los casos y para el PAN para el agua y etanol, excepto para dioxano. Como ya lo mencionamos, esto significa que la disolución de PAN en dioxano, no está favorecida.

En la tabla 10.10. observamos que para el FAN y el PAN, las $\Delta \Delta H_{\text{solvatación}}$ son:

agua < etanol < dioxano, esto significa que la estabildades son en:

agua > etanol > dioxano.

- Puentes de Hidrógeno Intra e Intermoleculares

$$^{\circ} (E_{\text{relativa}})_{\text{disolvente}} - (E_{\text{relativa}})_{\text{gas}}$$

En el PAN y FAN existe la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares con el disolvente. Estos dos tipos de interacciones, determinan la estabilidad del soluto en el disolvente.

En el PAN y el FAN, tanto la forma A como la H, la existencia de puentes hidrógeno intramoleculares del O(7) H(8) y N(3) H(8) provocan la formación de ciclos de 6 átomos, confiriéndoles a las moléculas mayor estabilidad (figura 10.3).

Las tablas 10.11., 10.12., 10.13. y 10.14., presentan las distancias de estos puentes en estado gaseoso y en los tres disolventes considerados, así como sus correspondientes órdenes de unión[®].

En el estado gaseoso, como es lógico, sólo existen puentes de hidrógeno intramoleculares. En el caso de un soluto disuelto, la formación de puentes intermoleculares soluto-disolvente, favorece la estabilidad del soluto en ese medio.

En general, la presencia de una molécula de disolvente en la vecindad del soluto, tiende a debilitar los puentes de hidrógeno intramoleculares.

En el caso del agua y etanol, disolventes anfipróticos, observamos:

[®] $(E_{\text{relativa}})_{\text{disolvente}} - (E_{\text{relativa}})_{\text{gas}}$

- En las formas H existen dos puentes intermoleculares soluto-disolvente, mientras que en las formas A, sólo uno. Esto ocasiona que la forma H se favorezca en disolventes anfipróticos como agua y etanol, y por lo tanto polares.

- La distancia del puente intermolecular N(3)-H(8) de la forma A es mayor que la del puente O(7)-H(8) de la forma H, y por tanto los órdenes de unión son menores para A que para H.

Tabla 10.11. Parámetros electrónicos obtenidos por el método AM1 en estado gaseoso

Tautómero	Puentes hidrógeno Intramoleculares (Å)	Órdenes de unión
FAN A	N(3)-H(8) 2.121	0.0096
PAN A	N(3)-H(8) 2.126	0.0092
FAN H	O(7)-H(8) 2.079	0.0091
	N(4)-H(8) 2.027	0.0322
PAN H	O(7)-H(8) 2.075	0.0094
	N(4)-H(8) 2.033	0.0332

Tabla 10.12. Parámetros electrónicos obtenidos por el método AM1 en agua

Tautómero	Puentes hidrógeno intramoleculares (Å)	Orden de unión	Puentes hidrógeno intermoleculares (Å)	Orden de unión
FAN A	N(3)-H(8) 2.261	0.0071	O(7)-H _{H₂O} 2.206	0.0062
PAN A	N(3)-H(8) 2.340	0.0058	O(7)-H _{H₂O} 2.185	0.0067
FAN H	O(7)-H(8) 2.099	0.0079	O(7)-H _{H₂O} 2.239	0.0027
	N(4)-H(8) 2.031	0.0314	O(7)-H _{H₂O} 2.239	0.0027
PAN H	O(7)-H(8) 2.076	0.0080	O(7)-H _{H₂O} 2.235	0.0027
	N(4)-H(8) 2.037	0.0323	O(7)-H _{H₂O} 2.235	0.0026

Tabla 10.13. Parámetros electrónicos obtenidos por el método AM1 en etanol

Tautómero	Puentes hidrógeno intramoleculares (Å)	Orden de unión	Puentes hidrógeno intermoleculares (Å)	Orden de unión
FAN A	N(3)-H(8) 2.092	0.0112	H(8)-O _{E₁OH} 2.182	0.0063
PAN A	N(3)-H(8) 2.136	0.0089	H(8)-O _{E₁OH} 3.752*	0.0006
			O(7)-H _{E₁OH} 2.254	0.0030-
FAN H	O(7)-H(8) 2.117	0.0074	H(8)-O _{E₁OH} 2.142	0.0092
	N(4)-H(8) 2.034	0.0318	O(7)-H _{E₁OH} 2.200	0.0033
PAN H	O(7)-H(8) 2.077	0.0092	H(8)-O _{E₁OH} 4.969*	.00000
	N(4)-H(8) 2.032	0.0334	O(7)-H _{E₁OH} 2.157	0.0063

* distancias no corresponden a distancias de puente de hidrógeno

En el caso del dioxano observamos que sólo existe formación de puentes intermoleculares en el caso de la forma A, pero no en el caso de la forma H.

Tabla 10.14. Parámetros electrónicos obtenidos por el método AM1 en dioxano

Tautómero	Puentes hidrógeno Intramoleculares (Å)	Orden de unión	Puentes hidrógeno Intermoleculares (Å)	Orden de unión
FAN A	N(3)-H(B) 2.166	0.0084	H(B)-O _{dioxano} 2.253	0.0047
PAN A	N(3)-H(B) 2.206	0.0072	H(B)-O _{dioxano} 2.229	0.0052
FAN H	O(7)-H(B) 2.132 N(4)-H(B) 2.036	0.0071 0.0324	no puentes	-
PAN H	O(7)-H(B) 2.120 N(4)-H(B) 2.041	0.0076 0.0336	no puentes	-

- **Polaridad**

En todos los casos se observa que a mayor polaridad del medio (mayor porcentaje de agua), el valor de X_H aumenta. Esto concuerda con los valores de momento dipolar predichos por los cálculos cuánticos, ya que los momentos dipolares de la forma H son siempre mayores a los de la forma A.

Tabla 10.15. Momentos dipolares en DEBYE calculados en estado gaseoso, agua, etanol y dioxano por el método semiempírico AM1

Tautómero	Gas	Agua	Etanol	Dioxano
FAN A	0.884	1.881	0.881	0.675
PAN A	1.239	1.490	2.174	1.607
FAN H	1.625	2.939	1.125	1.463
PAN H	1.120	4.164	2.372	1.117

- Cinética de la conversión de la forma Azo a la forma Hidrazoquinona en los diferentes disolventes.

En la figura 10.4. se observa la variación de la entalpía en función de las etapas elementales en las que los reactivos se van transformando en productos. En nuestro caso, para obtener la transformación de A en H, se realizó la transposición del H(B), del O(7) hacia el N (3) del grupo hidrazona. El perfil de energía relativa se obtuvo en estado gaseoso, en agua, etanol y dioxano. El máximo de este perfil correspondió a la energía de activación.

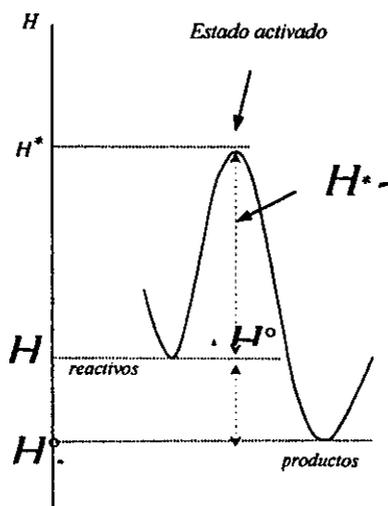


Figura 10.4 Variación de la Entalpía de una reacción.

Tabla 10.16. Energías de activación del FAN y PAN de la conversión de A a H en estado gaseoso, agua, etanol y dioxano

Azocompuesto	Energía de Activación (kcal/mol)			
	Gas	agua	etanol	Dioxano
FAN	26.5114	23.8486	22.8689	25.3376
PAN	26.3712	22.4263	23.8844	24.8310

La energía de activación se puede interpretar como la energía que el H(β) necesita para que sea transferido desde el hidroxilo de la forma A al N(α) de la forma H, en los diferentes disolventes. Dado que la energía de activación es un parámetro cinético, la magnitud de este término estará relacionada con la rapidez con la que la forma A se convierta en la H. Así, la energía necesaria desde el punto de vista cinético para convertir la forma A en la H según el disolvente será:

- ✓ En el FAN etanol < agua < dioxano
- ✓ En el PAN agua < etanol < dioxano

Al expresar las energías de activación con respecto al estado gaseoso (tabla 10.17.) observamos que en todos los casos los valores son negativos; esto significa que la presencia de los disolventes abate la barrera energética de la transformación de A en H. En el caso de los disolventes anfipróticos, etanol y agua, este efecto está determinado por la formación de puentes de hidrógeno soluto-disolvente. En el caso del dioxano, como disolvente aprótico, la interacción con el soluto es menor.

Tabla 10.17. Diferencias de Energías de activación del FAN y PAN de la conversión de A a H en agua, etanol y dioxano con respecto al estado gaseoso

Δ Energía de Activación (kcal/mol)			
Azocompuesto	agua	etanol	Dioxano
FAN	-2.6628	-3.6425	-1.1738
PAN	-3.9449	-2.4868	-1.5402

Tabla 10.18. Valores de K_t en agua obtenidos por AM1

Azocompuesto	K_t (por AM1)
PAN	1.425
FAN	3.907

Los valores de K_t presentados en la tabla 10.18 fueron calculados para medio acuoso por AM1, las tendencias de estos resultados concuerdan con las experimentales.

11. CONCLUSIONES

- ✓ *Se establecieron relaciones algebraicas de los equilibrios de acidez macro y microscópicos con el equilibrio tautomérico.*

- ✓ *Fueron estimadas las constantes de acidez del 1-fenilazo-2-naftol (FAN) en diversas mezclas agua:etanol a partir de datos espectrofotométricos, con el apoyo de los programas computacionales TRIANG y SQUAD.*

- ✓ *Fueron determinadas las constantes tautoméricas del 1-fenilazo-2-naftol (FAN) a partir de datos espectrofotométricos en mezclas agua:dioxano y agua:etanol, con el apoyo de los programas computacionales TRIANG y CROAB.*

- ✓ Se realizó un análisis comparativo de los parámetros termodinámicos y electrónicos del 1-fenilazo-2-naftol (FAN) y el 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) que repercuten en el comportamiento tautomérico del sistema.

- ✓ Se analizó la concordancia de los datos experimentales del 1-fenilazo-2-naftol (FAN) y el 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) con los cálculos cuánticos obtenidos empleando el método semiempírico AM1.

13. REFERENCIAS

- 1) RODRÍGUEZ Ocaña, Enrique. Tesis de Licenciatura, FESC, UNAM, México, 1995.
- 2) CHARLOT, Gastón. Curso de Química Analítica General. Tomo I. Edit. Toray-Masson; España. 1975, p.154-273.
- 3) LUQUE, E. J.; J. M. López.Bes; J. Cemeli; M. Aroztegui y M. Orozco. Solventes Effects on tautomerism equilibria in heterocycles. Theor. Chem. Acc. No. 96. 1997, pp.105-113.
- 4) MILLS, S. G.; and P. Beak. Solvent effects on keto-enol equilibria: Test of quantitative models. Vol 50. 1985, pp. 1216-1224.
- 5) MAZUREK, A. P.; L. Skulski and J. G. Dobrowoleki. Tautomeric azo-hidrazo equilibria in β -arykazotheophyllines: theoretical and experimental studies. J. Mol. Estruc. No. 410-411. 1997, pp. 421-424.
- 6) CRUZ-GARRITZ, Diana; J.A. Chamizo y A. Garritz. Estructura atómico. Un enfoque químico. Edit. Addison-Wesley, U.S.A. 1991. pp.17.
- 7) ACREE, W. E. Jr. Thermochemical Investigations of Tautomeric Equilibrium. Physics and Chemistry of liquids. Vol. 23, No. 2/3. 1989, pp. 135.
- 8) FRANCO, Douglas W. The Rutenium (II) Center and the Phosphite-Phosphonato Tautomeric Equilibrium. Inorganic Chemistry. Vol. 28, No. 18. 1989, pp. 2485.
- 9) BALAHUARA, Robert, A. Sorokin, J. Bernadou y B. Meunier. Origin of the oxygen atom in C-H bond oxidations catalized by a water-soluble metalloporphyrin. Inorganic chemistry. V. 36. No. 97. 1997, pp. 3488-3492.

- 10) GALIĆ, N.; D. Matković y Z. Cimerman. Structural characteristics of N,N'-bis(salicylidene)-2,6-pyridinediamine. *Journal of molecular structure*. V. 406, 1997, pp. 153-158.
- 11) ARJONA, Odón, Pérez, R. Origin of mutarotation in some N-substituted ketimines. *J. of organic chemistry*. V. 49. No. 22, 1984, pp. 2624-2627.
- 12) SCHOLZ, A. y A. Wokaun. Assignment of N=N vibrational frequencies and tautomeric effects in the vibrational spectra of 1-aryl-3-alkyl-3-hydroxy-triazenes and their platinum complexes. *Applied spectroscopy*. V. 49. No. 12, 1998, pp. 637.
- 13) TAWARAH, Khalid M. A Spectrophotometric Determination of the Formation Constants of the Inclusion Complexes of Alpha and Beta-Cyclodextrine with the Azonium & Ammonium Tautomers of Methyl Orange &.. *Journal of inclusion phenomena and molecular rec.* Vol. 11, No. 1, 1991, pp. 29.
- 14) ANTONOV, L. y S. Stoyanov. *Applied Spectroscopy*. Vol. 47, No. 7, 1993, pp. 1030.
- 15) ANTONOV, L. y S. Stoyanov. *Applied Spectroscopy*. Vol. 47, No. 10, 1993, pp. 1712.
- 16) KIRK, Othmer. *Enciclopedia de Tecnología Química*. Tomo V. 1977 pp. 287.
- 17) CLAISEN, L. y Liebigs. *Ann. Chem.* Vol. 291. 1986, pp. 25.
- 18) Ibid 16, pp.290-293.
- 19) FINAR, Y. L. *Organic Chemistry*. Vol. 1. 6ª. ed., Edit. Longman Scientific & Technical. Estados Unidos de Norteamérica. 1986, pp. 280, 391.
- 20) Ibid 19 pp. 676-686.

- 21) MARCH, Jerry. *Advanced Organic Chemistry*. 2a. ed. Edit. McGraw-Hill. Estados Unidos de Norteamérica, 1977, pp. 71-74.
- 22) CHAVEZ, Adán, Ivonne Castillo. *Reporte de servicio social*. FES-Cuautitlán, 1997, pp. 37.
- 23) GÜIZADO Rodríguez, Mariéol. *Tesis de Licenciatura*, FESC, UNAM, México, 1996, pp. 25-29.
- 24) ALTAMIRANO Lugo, Verónica; Ruíz Flores, Yenelli. *Tesis de Licenciatura*, FESC, UNAM, México, 1996, pp. 7B.
- 25) REICHADT, Christian. *Solvents and solvents effects in organic chemistry*. 2a. ed. Edit. Verlagsgesellschaft mbH. 1990, pp. 91-105.
- 26) LIN, S. H. *Hydrogen Bonding. Physical Chemistry- An Advanced Treatise*. Academic Press. (New York). U.S.A. Vol V, Chapter 8, 1970, pp. 439.
- 27) ELGUERO, J.; C. Marzin; A.R. Katrizky and P. Linda. *The Tautomerism of heterocycles*. Academic Press, U.S.A. Chapter 1, 1976, pp.265.
- 28) OSPENSON, N. *Abstrac*. In *Acta Chemical Scandinavian*. Vol 4, 1950, pp. 1352-55.
- 29) SAWICKJ, E. *Comunication in Journal of Organic Chemistry*. Vol 21, 1956, pp. 605.
- 30) SAWICKJ, E. *Comunication in Journal of Organic Chemistry*. Vol 22, 1957, pp. 743.
- 31) STOYANOV, Stefan and L. Antonov. *Resolution of overlapping UV-vis absorption bands: quantitative analysis of tautomeric equilibria*. *Analytica chimica acta*. Vol. 314, 1995, pp. 225-232.

- 32) JAFFE, H. H. and M. Orchin. Theory and applications of ultraviolet spectroscopy. Edit. Wiley, U.S.A.. Chapter IV, 1962, pp. 956.
- 33) HORAK, M. and A. Vitek. Interpretation and Processing of vibrational spectra. Technica Literature, Praga, Rep. Checa, 1978.
- 34) SKOOG, Douglas y James J. Leary. Análisis Instrumental. 4ª. Ed. Edit. McGraw Hill. España, 1993, pp. 935.
- 35) JONES, R. N.; R. Venkataraghavan and J.W. Hopkins. In. Spectrochimical acta 23A.; Vol .925. 1965, pp. 95.
- 36) KAUPPINEN, J.K.; D.J. Moffatt; M.R. Hollberg and Mantech. Applied Spectroscopy Vol. 45, 1991, pp. 1516.
- 37) CHENG, Yeno y Imamura. Handbook of organic analytical Reagents. 1984, pp. 195.
- 38) GANS, P. Data fitting in the chemical sciences by the method of least squares. Edit. Wiley—Chichester, England, 1992.
- 39) FRAGOSO Trón, Laura Olívia. Tesis de Licenciatura, FESC, UNAM, México, 1992, pp. 50-54.
- 40) PINO Pérez, F. Equilibrios iónicos en disolución. Análisis Volumétrico. 2ª. Ed. Edit. Urmo de Ediciene, (Universidad De Sevilla), España, 1978, pp. 210.
- 41) Ibid 2 Tomo II, pp. 166-179.
- 42) POPOVYCH, O. y R.P.T. Tomkins. Nonaqueous solution chemistry. Edit. John Wiley & Sons; U.S.A., 1981, pp.77-80.
- 43) Ibid 42 pp. 348.

- 44) SERJEANT, E. P. *Potentiometry and potentiometric titrations*. Edit. Kireger Publishing Company. (Florida) U.S.A., 1991. pp. 80-120 y 363-481.
- 45) *Ibid* 39 pp. 57-61.
- 46) *Ibid* 23, pp. 32-33.
- 47) HARRIS, Daniel. *Química Analítica Cuantitativa*. Edit. Iberoamericana, México, 1992 pp. 19-33.
- 48) PERRIN, D. D. y W. L. F. Armarego. *Purification of laboratory chemicals*. 3a ed. Edit. Pergamon Press, 1993, pp. 108.
- 49) *Ibid* 42, pp. 197.
- 50) *Ibid* 14, pp. 99.
- 51) *Ibid* 25, pp. 137-142.
- 52) MUSSINI, T.; A.K. Covington; P. Longhi and S. Rondinini. *Criteria for standardization of pH measurements in organic solvents and water + organic solvent mixtures of moderate to high permittivities*. *Pure and applied chemistry*. V. 57, No. 6, 1985, pp. 865-876.
- 53) DEBLYE, P. And E. Hückel. *Physikis Z.* V.2, No. 185, 1923 pp. 56.
- 54) BATES, R. G. *Determination of pH-theory and practice* 2ª. ed.. Edit. Wiley Press. (New York) U.S.A., 1973, pp. 170-253.
- 55) MUSSINI, P.R. Mussini and S. Rondinini. *Reference value standards and primary standards for pH measurements in organic solvents and water + organic solvent*

- mixtures of moderate to high permittivities. *Pure and applied chemistry*. V. 57, No. 8, 1985, pp. 1550-1560.
- 56) PERRIN, D.D. and B. Dempsey. *Buffers for pH and metal ion control*. Edit. Chapman & Hall. (London) England, 1974, pp. 77-93.
- 57) BALDERAS Hernández, Patricia. *Tesis de Licenciatura*, FESC, UNAM, México, 1995, pp. AIII-3-10.
- 58) MORALES Pérez, Adriana. *Tesis Maestría*. FESC, UNAM, México, 1993, pp. 25-27.
- 59) BONILLA Martínez, Dalia; Martha Angélica Villegas González. *Tesis de Licenciatura*. FESC, UNAM, México, 1997, pp. 76.

13. APENDICES

13.1. CLASIFICACIÓN DE LOS DISOLVENTES

LOS DISOLVENTES⁵¹

A lo largo de la metodología del presente trabajo se habla de la polaridad del medio debido al uso de diferentes disolventes (agua, dioxano y etanol); por lo tanto, es necesario tener en cuenta la clasificación química de los disolventes, para conocer su aplicación; así pues, pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de enlaces en:

- a) Líquidos moleculares (moléculas fundidas; sólo enlaces covalentes),
- b) Líquidos iónicos (sales fundidas, enlaces iónicos),
- c) Líquidos atómicos (metales de bajo punto de fusión como el mercurio o el sodio líquido, enlaces metálicos),

ahora bien, también existe una clasificación de acuerdo a su constitución química partiendo de la idea "similia similibus solventur", es decir, un disolvente solubiliza al soluto con grupos funcionales semejantes al del disolvente.

Para los fines prácticos de esta tesis, existe otro tipo de clasificación, la que va encaminada a sus propiedades fisicoquímicas, como son el punto de fusión, punto de ebullición, calor de vaporización, índice de refracción, densidad, viscosidad, tensión superficial, momento dipolar, constante dieléctrica, polarizabilidad, conductividad específica, etc.

Existe otro parámetro conocido como constante de Trouton conocido como el grado de asociación de las moléculas en el líquido, lo cual nos puede dar una idea de la forma de la molécula y la polaridad, mientras más pequeña sea la constante de Trauton, menor será la polaridad, y las moléculas son cuasi-esféricas.

Los disolventes como moléculas poseen un momento dipolar permanente (dipolar se maneja como opuesto a no polar o apolar); y este en conjunto con la constante dieléctrica se manejan indiscriminadamente para definir la polaridad o apolaridad de un disolvente, sabiendo que no están directamente relacionados estos.

Hay que tener en cuenta que no solamente existen momentos dipolares, sino que pueden ser más complejos (multipolares), todo queda en función de la fórmula 2^n polos, encontrando monopolos ($n = 0$), dipolos ($n = 1$, como CO_2 , C_6H_6), octupolos ($n = 3$, CH_4 , CCl_4) y hexadecapolos ($n = 4$, SF_6). A partir de esto se ha establecido que sólo las especies neutras con distribución de carga esférica (gases raros), pueden denominarse apolares. Por otro lado, todos los que no tengan distribución de carga esférica pueden llamarse apolares (dipolares, cuadrupolares, etc.). Respecto a esto, el CH_4 y el CCl_4 son polares, así como el *cis*-(dipolar) y el *trans*-1,2-dicloroetano (cuadrupolar), el 1,3-dioxano (dipolar y el 1,4-dioxano (cuadrupolar).

La constante dieléctrica es trascendental en la caracterización de los disolventes. Su importancia sobre otros criterios se debe a la simpleza de los modelos electrostáticos de solvatación y que facilita la medición de la polaridad.

Tanto los momentos dipolares (μ) como la constante dieléctrica (ϵ_r) son los factores que facilitan la clasificación fisicoquímica de los disolventes, a partir del factor electrostático (EF), que se define como el producto de μ y ϵ_r ; con el cual y a base de la estructura se tiene otra clasificación:

- a) Disolventes hidrocarbonados ($EF = 0$ a 7×10^{-30} cm),
- b) Disolventes electrón donador ($EF = 7$ a 70×10^{-30} cm),
- c) Disolventes hidroxílicos ($EF = 500$ a 170×10^{-30} cm),
- d) Disolventes dipolar no próticos ($EF > 170 \times 10^{-30}$ cm).

13.2. SOLUCIONES AMORTIGUADORAS EMPLEADAS

EN MEDIOS NO ACUOSOS

SOLUCIONES BUFFER EN MEZCLAS AGUA-ETANOL. ^{b2, b3, b4, b5}

% P/P ETANOL	Oxalato *	Bifalato ácido de potasio **	Acetato ***	Succina-to +	Trieta- nolamina ++	Fosfato +++	Otros
0	2.146	4.000	---	---	---	---	---
10	---	4.236	4.822	---	---	7.104	---
16.32	---	---	---	---	7.367	---	---
20	---	4.508	4.967	---	---	7.310	9.81 (a)
30	2.322	---	---	4.691	---	---	---
33.2	---	---	---	---	7.176	---	---
40	---	4.976	5.395	---	---	7.597	---
50	2.502	---	---	5.064	---	---	10.79 (a)
52	---	---	---	---	6.923	---	---
70	---	5.472	---	---	---	---	---
71.89	2.971	---	---	5.697	---	---	---
73.4	---	---	---	---	6.745	---	---
85.4	---	---	---	---	6.743	---	---
100	---	---	---	---	9.048	---	8.305 (b) 13.232(c)

* ácido oxálico 0.01 m + oxalato de litio 0.01 m.

** bifalato ácido de potasio 0.025 m.

*** ácido acético 0.05 m + acetato de sodio 0.025 m.

+ ácido succínico 0.01 m + succinato ácido de litio 0.01 m.

++ cloruro de trietanolamonio + trietanolamina

+++ Fosfato diácido de potasio 0.025 m. + fosfato ácido de sodio 0.025 m.

(a) Tetraborato de sodio 0.0335 m.

(b) ácido salicílico 0.01 m. + salicilato de litio 0.01 m.

(c) ácido dietilbarbitúrico 0.01 m. + dietilbarbiturato de litio 0.01 m.

Nota: los valores presentados en las tablas son los correspondientes al pH, pero como se explica en el apartado sobre medición de pH en medio no acuoso, es equivalente al pH_s .

SOLUCIONES BUFFER EN MEZCLAS AGUA-DIOXANO.⁵⁰

% P/P de DIOXANO	pH del buffer
0	4.003
10	4.329
30	5.015
50	5.782

El buffer empleado es biftalato ácido de potasio 0.025 m.

13.3. PROGRAMAS COMPUTACIONALES

TRIANG Y SQUAD

TRIANG^{68, 57}

El programa computacional TRIANG está escrito en lenguaje FORTRAN y es empleado para la estimación del número de especies que absorben radiación electromagnética en el sistema; siendo empleados para ello valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda para distintas soluciones y alimentando, además, un error en las lecturas (en forma de transmitancia ΔT).

Para determinar el número de especies presentes en una solución en equilibrio, la técnica empleada debe medir algunos parámetros físicos que sean en función del número de moléculas de un tipo dado. Por lo tanto, por lo cual, cada especie debe ser capaz de proporcionar una única contribución que se observará cuantitativamente, y que debe ser un factor intensivo. Por ello el método es completamente general y puede ser aplicado en análisis espectrofotométrico, pero igualmente a potenciometría o extracción, por el empleo de Z o D en vez de A.

A partir de la ley de Lambert-Beer y la ley de las aditividades se hace posible que el programa haga una comparación entre los valores de absorbancia y los errores relacionados a ellas.

El espectro de absorción es un indicador del número de especies que hay en la solución. Al superponer los espectros debe observarse un punto producido por la serie de

curvas empleadas, el cual no varía, que denominamos isobéctico, es cual indica la presencia de mínimo dos especies. El programa a partir de ello estima cuantas son.

El programa calcula los elementos de una matriz de error, considerando el valor ΔT , la ecuación del error en absorbancia y la teoría de propagación del error. La fórmula que determina el error en las lecturas de absorbancia es:

$$\Delta T = (\text{Error}_{\text{instrumental}}^2 + \text{Error}_{\text{volumétrico}}^2)^{1/2}$$

El error instrumental es el que se comete en las lecturas de absorbancia y está en función directa del espectrofotómetro empleado. El volumétrico está relacionado con el material volumétrico empleado en la realización del experimento.

SQUAD (Stability Quotients from Absorbance Data)²⁹

Al igual que TRIANG, éste programa fue creado en lenguaje FORTRAN; con la finalidad de refinar constantes de estabilidad, partiendo de un modelo de equilibrio. Los datos empleados son absorbancias determinadas de una serie de soluciones de composición química distinta y a diferentes longitudes de onda.

Pueden proponerse uno o varios equilibrios, considerando que el modelo químico puede ser dependiente o independiente del pH; solamente considerando que se ajuste a lo siguiente:

$$M_m M'_i H_j L_l L'_q$$

$$m, i, j, l, q \geq 0$$

El refinamiento de las constantes se realiza por medio de una minimización (mínimos cuadrados no lineales) empleando el algoritmo de Gauss-Newton para la suma de los cuadrados de los residuos:

$$U = \sum_1^I \sum_1^{NW} (A_{i,k}^T - A_{i,k}^E)^2$$

Dónde:

I = Todas las soluciones,

NW = Todas las longitudes de onda,

$A_{i,k}^T$ = Absorbancia calculada por SQUAD en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda,

$A_{i,k}^E$ = Absorbancia experimental en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda,

Para conocer los valores de absorbancias es necesario resolver la ecuación de Lambert-Beer , para lo cual SQUAD propone los coeficientes de absorptividad molar por especie y determina la concentración de cada una empleando el algoritmo de Newton-Raphson.

La convergencia se da si la diferencia en la minimización de un ciclo iterativo a otro difiere como máximo 0.001. El hecho de que el criterio anterior se cumpla no significa que se tiene el mejor refinamiento de las constantes, debido a que se puede caer en el caso de una convergencia en un mínimo relativo. Los parámetros estadísticos que plantea SQUAD para la determinar si el modelo químico propuesto explica la información experimental alimentada son los siguientes:

1. Parámetro de correlación (matriz).
2. La desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ_{datos}), y de las constantes (σ_{cte}).
3. La desviación estándar por espectro (σ_{espectro}).
4. La desviación estándar sobre los coeficientes de absorptividad molar (σ_{coef}).

13.4. CORRECCIÓN DE pH POR EFICIENCIA DE CELDA

CORRECCIÓN DE pH POR EFICIENCIA DE CELDA⁶⁰

La medición de pH en una matriz de trabajo puede estar influenciada por una gran cantidad de factores, teniendo como consecuencia errores en la medición; tales variaciones pueden ser originadas por motivos eléctricos o químicos; siendo esto más evidente en los pH extremos y en los que se alejan al valor del pH de calibración.

La ecuación para la corrección del pH por eficiencia de celda está basada en la premisa de que un análisis por pH debe seguir un comportamiento nerstiano; convencionalmente empleamos la siguiente ecuación:

$$pH^*_{corr} = \left[pH^* \times \left(\frac{pH_{buffer} - pH^*}{pH_{buffer}} \right) \times \text{eficiencia} \right] + pH^*$$

Dónde:

pH^* = pH operacional (para nuestro caso corregido por la presencia del disolvente).

pH^*_{corr} = el pH corregido por eficiencia de celda.

pH_{buffer} = pH de calibración del equipo.

Eficiencia = eficiencia de celda.

La eficiencia de celda no es un valor impuesto puntual, sino que debe ser obtenido a partir de iteraciones de la ecuación aplicada a la serie de los datos experimentales, hasta obtener la pendiente de -59.16 que representa una actividad nerstiana a $25^\circ C$; y por convención, dicho valor debe ser lo más pequeño posible.

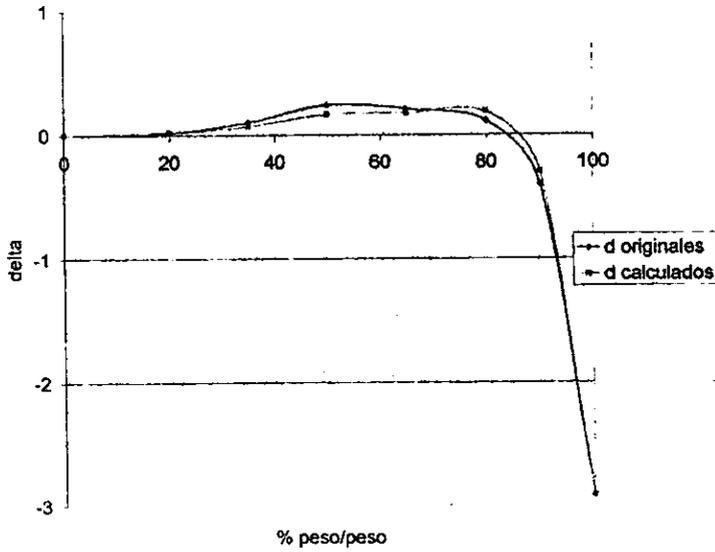
*13.5. OBTENCIÓN DE LOS VALORES DE δ EMPLEADOS
EN LA CORRECCIÓN POR EL MANEJO DE DISOLVENTES
NO ACUOSOS*

CORRECCIÓN DE LOS VALORES DE DELTA (δ) de %v/v a %p/p

Los valores que reporta Popovich respecto a la corrección del pH en medio semiacuoso está referido a proporciones agua-disolvente orgánico en % peso/peso. . Por tanto, las proporciones de las mezclas etanol/agua expresadas en %v/v, se expresaron en %p/p mediante las densidades de las mezclas. Posteriormente estos porcentajes se relacionaron con el valor de δ correspondiente, a partir de las ecuaciones de $\delta = f(\%p/p \text{ etanol})$ según la tabla 14.5.1. La gráfica x presenta la comparación entre los valores predichos por las ecuaciones y los valores originales. Poner la tabla antes que la gráfica.

14.5.1. Ecuaciones cuadráticas para el cálculo de δ en %p/p a 25 °C.

%peso etanol	Ecuación	r ²
100 % a 65 %	$\delta = [0.0017 \times (\% p/p)^2] + [0.2369 \times (\% p/p)] - 8.002$	0.9976
50 % a 20 %	$\delta = [0.0001 \times (\% p/p)^2] - [0.0007 \times (\% p/p)] - 0.001$	0.9899



Gráfica 14.5.1. Comparación de los valores de δ originales y los predichos por las ecuaciones según la tabla 14.5.1.

Los valores originales de delta y los obtenidos mediante las ecuaciones son presentados en la tabla 14.5.2. y 14.5.3

Tabla 14.5.2. Valores de la constante δ en mezclas agua-etanol a 25°C reportados por Popovich ⁴².

% p/p Etanol en agua	δ
0	0.000
20	0.020
35	0.100
50	0.210
65	0.240
80	0.110
90	-0.400
100	-2.910

Tabla 14.5.3. Valores de δ para la corrección del pH operacional para los sistemas semiacuosos a 25°C obtenidos para este trabajo.

% p/p Etanol/ Agua	%v/v Etanol/Agua	Valor δ
100	100	-2.910
87.666	90	-0.299
75.955	80	0.184
59.459	65	0.074
44.126	50	0.163
29.836	35	0.067
16.488	20	0.015
0,000	0	0.000