



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE LAS
CONSTANTES DE ACIDEZ DE DOS AZODERIVADOS:
2-(4-SULFOFENILAZO)-4-FENILFENOL Y 2-(4-
NITROFENILAZO)-4-FENILFENOL EN MEDIOS AGUA-
ETANOL POR METODOS COMPUTACIONALES.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A N :

ADRIANA RENDON RIVERA
OLGA LIDIA SANCHEZ MENDOZA

ASESORA: M. en C. MARIA GUADALUPE PEREZ CABALLERO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



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

ATN: 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:

Determinación espectrofotométrica de las constantes de acidez de dos
azoderivados: 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-
fenilfenol en medios agua-etanol por métodos computacionales.

que presenta la pasante: Olga Lidia Sánchez Mendoza
 con número de cuenta: 9757691-6 para obtener el título de :
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 5 de Noviembre de 2003

- | | | |
|------------------|---|--|
| PRESIDENTE | <u>M. en C. Guadalupe Pérez Caballero</u> | |
| VOCAL | <u>Dr. Rene Miranda Ruvalcaba</u> | |
| SECRETARIO | <u>Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez</u> | |
| PRIMER SUPLENTE | <u>Q. Pablo Hernández Matamoros</u> | |
| SEGUNDO SUPLENTE | <u>Q.F.B. Enrique Ramos López</u> | |

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



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

D. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



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

ATN: 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:

Determinación espectrofotométrica de las constantes de acidez de dos
azoderivados: 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-
fenilfenol en medios agua-etanol por métodos computacionales.

que presenta la pasante: Adriana Rendón Rivera
con número de cuenta: 9757538-0 para obtener el título de :
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 5 de Noviembre de 2003

PRESIDENTE M. en C. Guadalupe Pérez Caballero

VOCAL Dr. Rene Miranda Ruvalcaba

SECRETARIO Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez

PRIMER SUPLENTE Q. Pablo Hernández Matamoros

SEGUNDO SUPLENTE Q.F.B. Enrique Ramos López



AGRADECIMIENTOS

A Dios por la oportunidad de vivir

A mis padres Lidia Mendoza y Carlos V. Sánchez por su amor, confianza, apoyo y por ser ejemplo a seguir

A mis hermanas, A. Daniela, Ana E., Alma V., y Carlos A., por estar siempre conmigo.

A mis tías, Esperanza, Raquel y Rosa María por sus palabras de aliento y por creer en mí.

A Octavio Sánchez por su cariño y apoyo incondicional.

Olga Lidia

A Dios por haberme permitido llegar a esta etapa de mi vida.

A mis padres Martha Rivera y Arturo Rendón por su apoyo, cariño y en especial a mi mamá por su ejemplo.

A mis hermanos Lorena y Cristian A. Rendón por su apoyo incondicional, los quiero mucho.

Adriana

A Paty, Violeta, Sugeil, Marlen, Antonio Guerrero, Tomás y Lalo por todo lo bueno que hemos vivido.

A todos nuestros amigos de la Generación 24 de Ingeniería Química.



AGRADECIMIENTOS

A nuestra asesora M. en C. Guadalupe Pérez Caballero por su confianza, apoyo, ayuda e invaluable conocimiento que nos proporcionó durante el desarrollo de esta tesis.

A nuestros sinodales por sus observaciones y por su tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.

Al Instituto de Química de la UNAM por las facilidades brindadas para la obtención de los espectros.

Al señor Draucin Jiménez Celí por el apoyo técnico proporcionado para la realización de esta tesis.

A Q.F.B. Flora Lázaro Torres por el apoyo proporcionado en el Laboratorio de Química Analítica.

A Q. Gabriela Magaña y Q. Ma. del Carmen Campo así como a las personas que participaron en la síntesis de los azocompuestos.

A la sección de Química Analítica por las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

Al programa de Becas de Tesis de Licenciatura (PROBETEL) por el apoyo económico brindado.

A la UNAM por la formación que nos ha dado.



INDICE



1. RESUMEN	5
2. INTRODUCCIÓN	7
3. OBJETIVOS	10
4. GENERALIDADES	12
4.1 Obtención de azocompuestos	13
4.2 Propiedades de los azocompuestos	14
4.2.1 Equilibrios químicos	17
4.2.1.1 Solvatación preferencial en mezclas de disolventes	21
4.2.1.2 Interacciones soluto-disolvente específicas y no específicas	21
4.3 Aplicaciones de azocompuestos	27
5. DETERMINACIÓN DEL pH	32
5.1 Determinación del pH en medio acuoso	33
5.2 Determinación del pH en disoluciones semiacuosas	35
6. DETERMINACIÓN DEL pKa	38
6.1 Espectrofotometría	39
6.1.1 Limitaciones del método espectrofotométrico	40
6.2 Equilibrio químico y punto isobéptico	41
6.3 Determinación espectrofotométrica de la constante de acidez	43
6.3.1 Métodos de determinación espectrofotométrica de constantes de equilibrio	43
6.3.2 Métodos computacionales	49
7. EXTRAPOLACIÓN DEL pKa A MEDIO ACUOSO	54
7.1 Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky	55
8. PARTE EXPERIMENTAL	56
8.1 Diseño experimental	57
8.2 Preparación de disoluciones para la obtención de los espectros en función del pH*	57



9. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
9.1 Análisis espectrofotométrico	60
9.1.1 Características espectrales del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en medios ácido y básico	60
9.1.2 Espectros de absorción del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en mezclas Agua:EtOH	61
9.2 Resultados del número de especies absorbentes por TRIANG	72
9.3 Determinación de los psKa's para SFF y NFF en mezclas Agua:EtOH mediante SQUAD	73
9.3.1 Corrección del $pH_{operacional}$ por δ	74
9.3.2 Resultados de los psKa's obtenidos por SQUAD	74
9.4 Simulación de espectros experimentales del SFF y NFF	75
9.5 Diagrama de distribución de especies (DDE)	78
9.6 Determinación de las constantes de acidez del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en medio acuoso	81
9.6.1 Extrapolación del pKa en agua usando la función de Yasuda-Shedlovsky	81
9.6.1.1 Resultados para SFF	81
9.6.1.2 Resultados para NFF	82
9.6.2 Extrapolación del pKa en agua mediante regresión multiparamétrica	83
10. CONCLUSIONES	86
11. REFERENCIAS	88
12. APENDICES	93
Apéndice I	
Obtención, purificación y caracterización del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol	



Apéndice II

Espectros del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol

Apéndice III

Discusión químico-espectrofotométrica

Apéndice IV

Cálculo de la fuerza iónica

Apéndice V

Obtención de los valores de δ

Apéndice VI

Cálculo de la constante dieléctrica de mezclas Agua:Etanol

Apéndice VII

Datos para la obtención del valor de pKa del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol



RESUMEN



Los azocompuestos han tenido una amplia aplicación en el medio industrial y de investigación. Dichas moléculas han contribuido a la industria de pigmentos con un número mucho mayor que cualquier otra clase química de materiales colorantes orgánicos sintéticos. Es por eso que son motivo de un sinnúmero de investigaciones.

En este trabajo se determinaron las constantes de acidez de dos azocompuestos, 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol (SFF) y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol (NFF) mediante espectrofotometría en mezclas agua-etanol. Para este fin, se partió de estos azoderivados los cuales fueron sintetizados mediante una metodología ya establecida. Las estructuras químicas y su pureza se corroboraron espectroscópicamente mediante infrarrojo, resonancia magnética nuclear, masas y análisis elemental.

Se obtuvieron experimentalmente los datos espectrofotométricos en mezclas agua-etanol de composición variable, bajo estricto control de las condiciones experimentales (temperatura, fuerza iónica y atmósfera de nitrógeno). A partir de los espectros obtenidos, se determinaron el número de especies absorbentes y las constantes de acidez por medio de los programas computacionales TRIANG y SQUAD respectivamente.



INTRODUCCIÓN



Los colorantes azoicos conforman el grupo más extenso de colorantes certificados¹, estos se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azo, los cuales son de fácil síntesis y múltiples aplicaciones.

Los pigmentos azoicos, son hidrófobos y tienden a disolverse parcialmente en disolventes orgánicos², son agentes cancerígenos y mutagénicos³. Hoy en día, se cuenta con colorantes para teñir lana, seda natural, cuero, algodón, papel, fibras sintéticas (como la seda de acetato, el rayón de viscosa y el nailon); para dar color a las pinturas, los barnices, los plásticos, las tintas de imprenta, el caucho, los productos alimenticios, los medicamentos y los cosméticos; para teñir superficies pulidas, superficies absorbentes⁴ y en diazotipia⁵.

Los azocompuestos sirven como importantes herramientas analíticas, ya que poseen un fuerte nivel cromofórico y su concentración es fácilmente determinada por colorimetría o métodos espectrofotométricos. También sirven como indicadores de pH, indicadores complejométricos y en menor proporción como reactivos preconcentrados. Aplicando técnicas de espectrofotometría derivativa pueden analizarse mezclas de analitos⁶.

Es importante el estudio de nuevos azoderivados para mejorar la selectividad y sensibilidad de los diferentes métodos y técnicas de análisis químico así como en nuevas aplicaciones de alta tecnología como son la investigación de nuevos materiales ópticos⁷.

En este trabajo se describe un método para la determinación de los valores de las constantes de acidez de dos azoderivados, el 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y el 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol, en mezclas agua-etanol. Estos medios se emplearon debido a que ambos compuestos presentan baja solubilidad en medio acuoso. Posteriormente, se determinó el valor de la constante en agua, mediante un método de extrapolación^{8,9,10} y una regresión multiparamétrica que involucró parámetros de polaridad.

⁵ Diazotipia: capacidad de impresión a la luz.



Utilizando la información obtenida de los espectros de absorbancia en mezclas agua-etanol a diferentes pH's fue posible determinar los valores de las constantes de acidez y el número de especies absorbentes, a través de los programas SQUAD y TRIANG^{11,12} respectivamente.



OBJETIVOS



Objetivo General:

Determinar espectrofotométricamente las constantes de acidez del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en medios agua-etanol y medio acuoso por métodos computacionales.

Objetivos Particulares:

1) Establecer las condiciones experimentales más adecuadas para la determinación de las constantes de acidez en medios agua-etanol.

2) Determinar el número de especies absorbentes y las constantes de acidez del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en medios agua-etanol a partir de datos espectrofotométricos por métodos computacionales.

3) Determinar el pKa en medio acuoso por el método de extrapolación de Yasuda-Shedlovsky y una regresión multiparamétrica que involucró parámetros de polaridad.



GENERALIDADES



4.1 Obtención de azocompuestos

La mayor parte de los azocompuestos son coloridos y excelentes tintes conocidos como colorantes azo. A continuación se muestran las síntesis de algunos de estos colorantes.

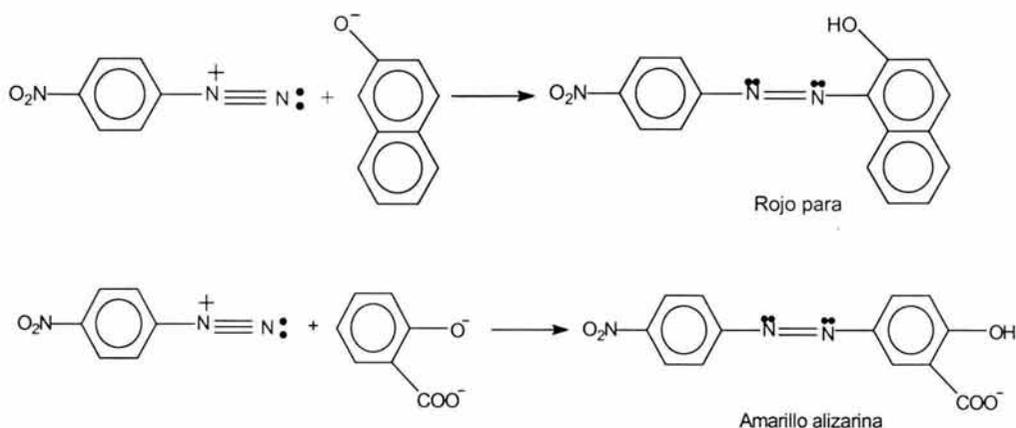


Figura 4.1 Reacciones de síntesis.

Con frecuencia esas reacciones de copulación de sales de diazonio se llevan a cabo en soluciones básicas, debido a que la desprotonación de los grupos OH fenólicos de los ácidos sulfónicos y los ácidos carboxílicos ayudan a activar a los anillos aromáticos hacia la sustitución electrofílica aromática. Muchos de los colorantes azo comunes tienen uno o más grupos sulfonato (SO_3^-) o carboxilato (COO^-) en la molécula para promover la solubilidad en agua y ayudar a unir el colorante a las superficies polares de las fibras comunes, como el algodón y la lana.



4.2 Propiedades de los azocompuestos

Los colorantes azoicos forman la clase más numerosa y de las más variadas aplicaciones. Son producto de la reacción entre aminas primarias aromáticas y diversos agentes oxidantes, en donde el anillo aromático favorece reacciones que dan lugar a la formación de uno o varios grupos azo ($-N=N-$)¹⁵.

Los azocompuestos poseen grupos funcionales ácidos y básicos como sulfo, carboxilo y grupos amino.

Los azocompuestos son capaces de formar complejos coloridos con iones metálicos solubles en agua.

Los colorantes azoicos más sencillos suelen ser amarillos. Cuando esos colores sufren ciertos cambios químicos, como por sustitución, el color puede variar del amarillo al violeta y al azul. Los sustituyentes que producen este efecto se llaman batocrómicos*, y los que producen el efecto opuesto hipsocrómicos¹⁶.

Una molécula de colorante contiene dos agrupamientos: uno cromóforo el cual causa que la molécula absorba la luz en la parte visible del espectro, esto da como resultado la percepción del color producida por la reflexión de la luz no absorbida y otro auxócromo que altera la longitud de onda y el coeficiente de absorptividad del máximo de absorción.

Los compuestos con un enlace azo entre dos anillos aromáticos presentan una intensa coloración, ya que tienen un sistema conjugado muy extendido y por ello sus absorciones máximas aparecen en la zona visible del espectro electromagnético. Los grupos hidroxilo y amino, especialmente en la posición orto o para respecto al enlace azo, intensifican el color de los compuestos azoicos. Los azoderivados en los que un grupo donador de electrones en uno de los anillos aromáticos está conjugado con un grupo atrayente de electrones en el otro anillo, presentan una coloración muy intensa. Un ejemplo de esto es el

*Efecto batocrómico: desplazamiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores. Efecto hipsocrómico: desplazamiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda menores.



azobenceno que tiene un grupo nitro en posición para respecto al grupo azo, en uno de los anillos, y un grupo dimetilamino en el otro anillo también en posición para con respecto al azo¹⁷:

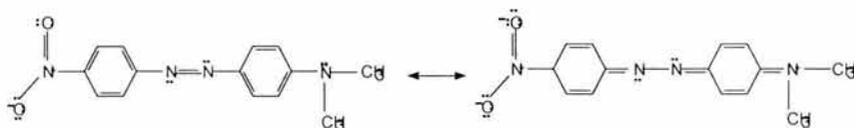


Figura 4.2 Estructura del 4-dimetilamino-4'-nitroazobenceno.

Los anillos aromáticos de un azoderivado permiten la fácil introducción de una amplia variedad de grupos funcionales que pueden interaccionar con puntos ácidos, básicos o polares de las fibras utilizadas en la fabricación de ropa o papel. Muchos colorantes tienen grupos sulfónicos como sustituyentes, lo cual los capacita para adherirse a fibras como la seda o la lana que están compuestas mayoritariamente de proteínas y tienen grupos funcionales básicos. Como ejemplo podemos mencionar al naranja de metilo¹⁸.

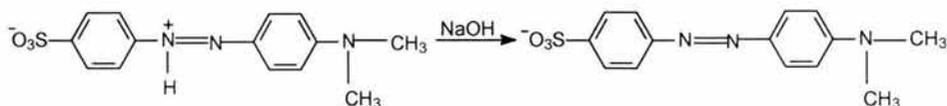


Figura 4.3 Estructura del naranja de metilo.

Toxicidad⁶

La degradación de colorantes azoicos produciendo aminas aromáticas puede ser la causa de los efectos cancerígenos o mutagénicos registrados en trabajadores en contacto con dichos colorantes.

Algunos grupos de investigadores han confirmado por estudios epidemiológicos que el contacto con algunos colorantes azoicos causa cáncer de



vesícula en humanos. Estos datos se obtuvieron en diferentes países como Japón, Alemania y Unión Soviética en trabajadores de la industria de colorantes. Se sabe que la actividad biológica de los colorantes azoicos puede ser explicada a través de su formación metabólica.

Decoloración y Degradación⁶

El principal problema de los azocompuestos es removerlos del agua residual. Los métodos de decoloración más utilizados son absorción, degradación química, fotodegradación o biodegradación. Existen otros métodos como absorción, carbón activado, silica gel, intercambio iónico en resinas; pero no son factibles económicamente.

La degradación oxidativa por cloración y ozonación han sido muy utilizadas. El tratamiento por cloración es muy efectivo para colorantes monoazoicos, pero no es efectivo con colorantes azoicos dispersos. La ozonación es más efectiva, pero más cara.

La degradación fotoquímica en lagos, ríos, y océanos es un proceso muy lento. Se ha establecido que el tiempo de vida de los azocompuestos expuestos a la luz del sol alcanza las 2000 horas.

Los materiales húmicos en agua pueden acelerar la fotodescomposición de los colorantes realizando una oxidación por enchaquetamiento de oxígeno o radicales oxi los cuales se forman por la fotosensibilización a través de la luz solar.

La biodegradación puede ser un método efectivo para la decoloración de efluentes coloridos y la posterior mineralización efectiva. Este proceso puede ser aerobio, anaerobio o ambos. La síntesis de colorantes se lleva a cabo bajo condiciones xenobióticas y el ambiente no contiene enzimas que degraden los compuestos en presencia de aire. Por lo tanto los colorantes pueden ser degradados bajo condiciones anaerobias.



4.2.1 Equilibrios químicos

Tautomería

Se le llama así al fenómeno de existencia de mezclas en equilibrio de isómeros funcionales mutuamente interconvertibles por el cambio de posición de un núcleo atómico y un par de electrones.

Aunque existen otros equilibrios tautoméricos los casos comunes se refieren al sistema ceto-enol. Un ejemplo es la siguiente reacción en la cual la reactividad especial de los hidrógenos alfa se debe a que los derivados carbonílicos existen en equilibrio con unos isómeros funcionales que contienen un doble enlace y un enol (eno por el doble enlace y ol por alcohol)¹⁹.

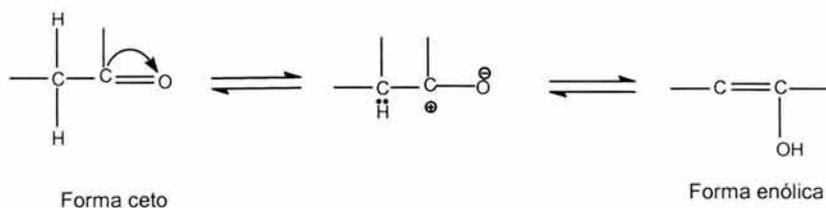


Figura 4.4 Tautomería ceto-enol

Las transposiciones del tipo enol-cetónico se producen con mucha facilidad, debido a la polaridad del enlace -O-H, ya que el ion hidrógeno se separa sin dificultad del oxígeno.

En la siguiente tabla se presentan algunos otros equilibrios tautoméricos:



Tabla 4.1 Ejemplos representativos de diversos sistemas tautoméricos

SISTEMA	EQUILIBRIO REPRESENTATIVO
Tres - carbonos.	$\text{CH-C=C} \leftrightarrow \text{C=C-CH}$
Nitroso - acinitro	$\text{CH-NO}_2 \leftrightarrow \text{C=NOOH}$
Nitroso - oximino	$\text{CH-N=O} \leftrightarrow \text{C=NOH}$
Amidina	$\text{NH-C=N} \leftrightarrow \text{N=C-NH}$
Amido - imidol	$\text{NH-C=O} \leftrightarrow \text{N=C-OH}$
Azo - hidrazona	$\text{N=N-CH} \leftrightarrow \text{NH-N=C}$
Diazo - amino	$\text{N=N-NH} \leftrightarrow \text{NH-N=N}$
Diazo - nitrosamina	$\text{Ar-N=NOH} \leftrightarrow \text{Ar-NH-N=O}$

En el caso del 4-fenilazo-1-naftol que es un compuesto azoico que presenta tautomerismo, el incremento en la polaridad del disolvente desplaza el equilibrio tautomérico hacia la forma hidrazo que es la más polar.

Complejos

Algunos colorantes azoicos como el PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftol] y el PAR [4-(2-piridilazo)-resorcinol]²⁰ actúan como ligandos tridentados complejándose con muchos metales por medio del grupo orto-hidroxi. Por lo que ambos reactivos han sido empleados en la determinación analítica de metales, así como en los procesos de separación de tierras raras por intercambio iónico y extracción.

Los complejos ión metálico-PAN han sido estudiados desde 1951 y en 1955 Cheng y Bray establecieron el uso del PAN como indicador complejométrico en titulaciones directas con EDTA. Por su parte, el PAR forma complejos mixtos con tierras raras que son fácilmente extraíbles en fases orgánicas polares como el nitrobenzono permitiendo que las interferencias que hay en la fase acuosa se eliminen.



Figura 4.5 Estructuras del PAN y PAR.

Acido-Base

Los ácidos tiene la propiedad de alterar el color de ciertos colorantes vegetales y la virtud de disolver metales, ciertos óxidos, carbonatos etc. para formar sales. Estas propiedades son neutralizadas por las bases o álcalis. Solo se puede llegar a una total comprensión de los sistemas ácido - base, si se entiende bien el papel que desempeña el disolvente, de ahí que en 1928 Candy²¹ diera la siguiente definición de los ácidos y bases según el solvo-sistema: "Los ácidos son sustancias que en solución producen cationes del disolvente, y las bases son sustancias que en solución producen aniones del disolvente". Los conceptos son muy generales y se pueden aplicar no sólo a disolventes protónicos sino también a disolventes que no contienen hidrógeno.

Por otra parte, el pKa de un ácido varia en función del disolvente en que está disuelto y de la temperatura a la que se ha efectuado la determinación, ya que la interacción del disolvente con el ácido no disociado y con los aniones y cationes que se forman en la disociación contribuye enormemente a la estabilización de estas especies. Tales interacciones son importantes en agua, ya que participa con numerosos enlaces por puente de hidrógeno. Cuando un ácido se disuelve en agua, el conjunto de enlaces entre las moléculas de disolvente se altera y se forman nuevos enlaces entre las moléculas de agua y las partículas de soluto.

Otro punto importante que se debe tomar en cuenta en la acidez es el efecto de resonancia, ya que el hecho de que un anión pueda o no deslocalizar su



carga entre varios átomos, es un factor que afecta la basicidad y por lo tanto también a la acidez. Hay otras características estructurales en los ácidos que afectan su acidez como son el efecto inductivo, que es la transmisión del efecto del grupo atrayente o aceptor o el del grupo donador de electrones a través de enlaces σ . Y el efecto de campo que deriva de los momentos dipolares del enlace de una molécula y se trasmite a través del espacio que se encuentra alrededor de la molécula²².

Hasta el momento hemos hablado de los efectos en la acidez y la basicidad en soluciones acuosas, a continuación se mencionan algunos efectos pero en soluciones no acuosas.

La comparación cuantitativa de la acidez en soluciones no acuosas o parcialmente acuosas es un problema de gran complejidad para la determinación de los valores de pH, ya que éstos están limitados sólo para soluciones acuosas. Para poder determinar una escala de pH en otros medios, es necesario conocer la función del disolvente en los equilibrios ácido-base²³.

El disolvente juega un papel importante en muchas reacciones ácido - base, ya que muchos de ellos son ácidos o básicos por sí mismos. Los disolventes que actúan como donadores de protones como el ácido acético glacial y el ácido fluorhídrico, son llamados acídicos o protogénicos, y los disolventes que son aceptores de protones como el amonio líquido y el éter son llamados básicos o protofílicos. En cambio los líquidos como el agua y el alcohol que son capaces de aceptar y donar protones son llamados anfipróticos y a los solventes que no pueden ganar ni aceptar protones como los hidrocarburos son conocidos como inertes o apróticos. Muchos de los disolventes contienen átomos de oxígeno o nitrógeno, los cuales les proporcionan propiedades básicas; por otra parte, los disolventes con propiedades ácidas no son comunes.

El fenómeno conocido como disociación ácida o básica es en realidad un proceso de transferencia de protones o hidrólisis en el cual el disolvente participa. La reacción ácido-base o formación de sales es gobernada por las propiedades ácidas o básicas del disolvente. Los iones formados, así como la constante dieléctrica del disolvente, influyen también en la disociación.



4.2.1.1 Solvatación preferencial en mezclas de disolventes³⁸

La solvatación de un soluto en una mezcla de disolventes es mucho más compleja que la solvatación en un disolvente puro, por lo que existen diversas teorías y modelos para este proceso^{39,40}. Pero en general todas ellas llegan a un punto en común, el cual es que cuando un soluto se disuelve en una mezcla de disolventes, el efecto de la solvatación específica determina la proporción de los disolventes que están presentes en la esfera de solvatación del soluto y es diferente a la del resto de la disolución. El soluto interactúa con una mayor fuerza con uno o más de los disolventes y es solvatado preferencialmente por estos disolventes, la solvatación preferencial es atribuida al exceso o la deficiencia de uno de los disolventes^{35,36,37}. Los valores de pK_a , dependen de la composición y de las propiedades de estos disolventes en la esfera de solvatación, por lo que éstos son muy sensibles a la solvatación preferencial. En principio esto depende de las propiedades de cada disolvente y normalmente se observa que el pK_a de un soluto solo presenta un comportamiento lineal dentro de un intervalo de composición limitado de alguno de los disolventes. Las teorías desarrolladas en este sentido tratan de explicar la influencia del disolvente en dichos valores. Desafortunadamente hasta ahora, estas teorías no han sido totalmente satisfactorias, lo que ha dado lugar al establecimiento de diversas escalas empíricas de polaridad que han tratado de medir estos efectos a través de parámetros obtenidos experimentalmente.

4.2.1.2 Interacciones soluto-disolvente específicas y no específicas

Ahora es conveniente tener claridad sobre el significado preciso de algunos de los parámetros que serán en particular manejados en el presente estudio.

La constante dieléctrica o permitividad relativa, ϵ_r

El método de campo de reacción basado en la teoría de Onsager, considera la energía de un dipolo puesto en un medio de constante dieléctrica ϵ . El campo de reacción es el campo eléctrico sentido por la molécula de



soluto debido a la orientación y/o polarización de las moléculas del disolvente por el dipolo del soluto. La energía generada por esta interacción está relacionada con el término bien conocido de Kirkwood-Onsager $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$, según la ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{solv}} = G^{\circ}_{\text{vapor}} - G^{\circ}_{\text{solución}} = -1 \cdot \frac{(\epsilon - 1)}{4 \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{\mu^2}{(2 \epsilon + 1) r^3} \quad (4.1)$$

donde ϵ_0 = permitividad en el vacío.

Parámetros empíricos de polaridad

Durante mucho tiempo los únicos medios disponibles para describir a los disolventes fueron los valores de las constantes físicas del mismo (punto de fusión y de ebullición, índice de refracción, constante dieléctrica, etc.). Sin embargo, siempre se encontraron inconsistencias en el comportamiento de los solutos en los disolventes. Estas aparentes contradicciones revelaron que los disolventes no podían ser considerados como sistemas macroscópicos continuos, sino más bien como estructuras dinámicas compuestas de moléculas que interactúan de manera diferente entre ellas y con los diferentes solutos. Los parámetros macroscópicos, como la constante dieléctrica, pueden usarse como descriptores del comportamiento global del disolvente, pero son incapaces de proporcionar una adecuada descripción de la esfera de solvatación alrededor del soluto. Esto generó la necesidad de establecer nuevos parámetros para la descripción cuantitativa de las interacciones entre el soluto y el disolvente que involucran escalas empíricas de polaridad.

Existen una gran diversidad de parámetros empíricos de polaridad los cuales han sido aplicados acertadamente para describir la influencia de los disolventes en las propiedades fisicoquímicas de los solutos los cuales han sido establecidos a partir de mediciones de equilibrio, cinéticas, espectroscópicas, etc.

En general, todos los parámetros de esta naturaleza, constituyen medidas más completas de la polaridad del disolvente que cualquier otra



característica única física del disolvente, ya que reflejan una descripción más confiable de todas las fuerzas intermoleculares actuando entre el soluto y las moléculas del disolvente. La aplicación de parámetros únicos para predecir efectos sobre equilibrios, velocidades de reacción y espectros de absorción, debe ser restringida. No se puede esperar que un parámetro sea universalmente útil para toda clase de procesos sensibles al disolvente; si se comparan varias escalas empíricas de disolventes, basadas en varios procesos de referencia sensibles a los procesos del disolvente, se observa que las energías involucradas varían enormemente; sin embargo, se encuentra sorprendentemente, que la mayoría de dichas escalas concuerdan cualitativamente muy bien y algunas veces aún cuantitativamente.

A continuación se describen dos de los parámetros empíricos de polaridad ácido-base $E_T(30)$ y B_{KT} (o β) ampliamente aplicados, cuyos valores han sido determinados para la mayoría de los disolventes orgánicos más comunes. En particular, sus valores han sido determinados para mezclas binarias de disolventes orgánicos, o bien para mezclas de disolvente orgánico miscibles con agua como son agua etanol y agua dioxano.

Parámetro $E_T(30)$ o E_T^N

Dimeroth y Reichardt propusieron un parámetro de polaridad del disolvente que denominaron $E_T(30)$. Este parámetro mide principalmente la acidez de Lewis. El $E_T(30)$ está basado en la energía de transición para la banda de absorción solvatocrómica de longitud de onda más larga del colorante betaína fenóxido N-piridonio que se muestra en la siguiente figura:

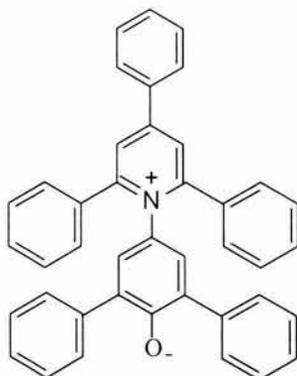


Fig. 4.6 Estructura del colorante betaína fenóxido N-piridonio

De acuerdo con la ecuación:

$$E_T/(\text{kcal/mol}) = h \cdot c \cdot \nu \cdot N_A = 2.859 \cdot 10^{-3} \nu / \text{cm}^{-1} \equiv Z \quad (4.2)$$

El valor $E_T(30)$ para un disolvente es simplemente definido como la energía de transición del colorante betaína disuelto en este disolvente, medido en kcal/mol⁴¹.

La mayor ventaja de esta aproximación es que la banda de absorción solvatocrómica se encuentra a longitudes de onda más grandes para este colorante (betaína fenóxido N-piridonio) que para el colorante de Kosowers (Yoduro de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridonio^{*}), lo que genera un intervalo extraordinariamente grande para el comportamiento solvatocrómico: desde $\lambda = 810 \text{ nm}$, $E_T(30) = 35.3 \text{ kcal/mol}$, para el difenileter, hasta $\lambda = 453 \text{ nm}$, $E_T(30) = 63.1 \text{ kcal/mol}$ para el agua. Debido a este gran desplazamiento de la banda de absorción solvatocrómica, los valores de $E_T(30)$ constituyen una excelente y muy sensible caracterización de la polaridad del disolvente. Ya que la mayor parte de este intervalo solvatocrómico se encuentra en la región visible del espectro, es incluso posible hacer una estimación visual de la polaridad del

^{*} El colorante de Kosowers presenta un intervalo de desplazamiento de aproximadamente 171 nm cuando se cambia del cis-1,2-dicloroetano a agua pura. El problema es que este colorante no es soluble en muchos solventes no polares.



disolvente. A medida que el valor de $E_T(30)$ es mayor, la polaridad del disolvente es más alta.

Con el fin de manejar un parámetro adimensional equivalente a $E_T(30)$, se ha definido un parámetro normalizado:

$$E_T^N = \frac{E_{T(\text{disolvente})} - E_T(\text{TMS})}{E_{T(W)} - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_{T(\text{disolvente})} - 30.7}{32.4} \quad (4.3)$$

donde TMS = Tetrametilsilano.

Se ha encontrado que cuando en el sistema no existen interacciones específicas, en el parámetro $E_T(30)$ predomina la influencia de la constante dieléctrica del medio. En algunos casos el $E_T(30)$ como único parámetro en correlaciones de procesos que dependen del disolvente, se ha aplicado exitosamente. Este parámetro involucra una gran gama de interacciones soluto-disolvente. Los valores de $E_T(30)$ representan una medida combinada de dipolaridad/polarizabilidad y de la acidez o capacidad donadora del enlace de hidrógeno del disolvente o de la acidez de Lewis. Siendo esta última propiedad significativa solo para los disolventes donadores de protones. Por lo que este parámetro es especialmente útil cuando ocurren interacciones de puente de hidrógeno.

Debido a que en la betaína, la carga negativa del átomo de oxígeno fenólico está localizada, este colorante, además de las interacciones no específicas, mide preferentemente la acidez específica de los disolventes orgánicos. Por otra parte, al estar deslocalizada la carga positiva del piridinio, la basicidad de Lewis no puede ser medida por esta molécula. Es por eso que si la basicidad del sistema bajo estudio es relevante, tendrán que ser tomados en cuenta parámetros que sean sensibles a esta propiedad como lo es el parámetro B_{KT} .



Parámetro B_{KT} .

Kamlet y Taft propusieron el parámetro B_{KT} (o parámetro β) como una medida de la basicidad de Lewis de un medio dado. Este parámetro es complementario del parámetro $E_T(30)$ que representa la acidez de Lewis. En otras palabras, B_{KT} es una medida combinada de dipolaridad/polarizabilidad y de la capacidad aceptora del puente de hidrógeno del disolvente (HBA).

Relación entre E_T^N y B_{KT} .

En 1985 Krygowski y colaboradores pusieron de manifiesto que algunas mezclas binarias de disolventes orgánicos-agua presentaban una dependencia lineal de acuerdo a la función $E_T^N = a B_{KT} + b$ (coeficiente de correlación $|R| \geq 0.981$).

Tabla 4.2 Coeficientes de correlación de la función $E_T^N = a B_{KT} + b$

Disolvente	a	b	R
MeOH	-0.506	1.070	-0.982
EtOH	-0.502	1.073	-0.987
1-PrOH	-0.602	1.084	-0.981
1-PrOH	-0.602	1.084	-0.981
2PrOH	-0.632	1.097	-0.994
DMSO	-0.922	1.164	-0.996

Los valores negativos de la pendiente a indica una gran similitud con el equilibrio ácido base de Brønsted: un incremento del parámetro de basicidad B_{KT} está asociados a una disminución del parámetro de acidez de Lewis, E_T^N . Sin embargo, este comportamiento solo es seguido por las mezclas agua con disolventes orgánicos con alta permitividad relativa ($\epsilon_r > 30$). Para otras mezclas binarias es sólo aplicable en un reducido intervalo de fracciones mol.



4.3 Aplicaciones de los azocompuestos

La parte más importante que se ha desarrollado de los azocompuestos es la de los colorantes azoicos.

Algunas de las características que hacen a los azocompuestos apropiados como colorantes son, en primer lugar, el grupo azo que sirve como un eslabón conjugante entre los dos sistemas aromáticos, dándonos un sistema con una conjugación importante. Entre más alta es la conjugación, menor es la diferencia de energía entre el orbital π lleno más alto y el orbital π vacío más bajo. Si esta diferencia es suficientemente pequeña, entonces luz de muy baja energía en el espectro visible será suficiente para excitar la molécula. La absorción de la luz visible por una sustancia hará que estas parezcan tener un color complementario de la longitud de onda realmente absorbida. En segundo lugar, el eslabón azo se forma fácilmente a partir de precursores baratos y es bastante estable, particularmente hacia la hidrólisis¹³.

Colorantes azoicos para lana:

Este tipo de colorantes son mono y bisazoicos con uno o varios grupos del ácido sulfónico, que favorecen la solubilidad en medios ácidos diluidos. Químicamente se han clasificado de la siguiente manera: monoazoicos, bisazoicos primarios, secundarios y terciarios. Pero según su método de aplicación forman tres grupos: 1) Colorantes ácidos que tiñen directamente en el baño del colorante, 2) Colorantes para mordiente, los cuales forman lacas metálicas en la fibra si se tratan después con sales sódicas, 3) Colorantes permeabilizados.

Colorantes azoicos solubles en aceite:

A esta clase pertenecen los colorantes que no tienen grupos solubilizadores en agua. Son empleados para colorear hidrocarburos, ceras, aceites, gasolinas, bujías, etc.



Colorantes azoicos solubles en alcohol:

A esta clase pertenecen los colorantes solubles en disolventes polares como alcohol y acetona; éstos son utilizados para teñir lacas, papeles metálicos, plásticos, papel glaseado, etc.

Los pigmentos azoicos o vigorizadores azoicos son compuestos azoicos derivados de grupos formadores de sales, y las lacas azoicas son colorantes solubles en agua precipitados como sales metálicas insolubles.

Los azocompuestos sirven como importantes herramientas analíticas, ya que poseen un fuerte nivel cromofórico y su concentración es fácilmente determinada por colorimetría o espectrofotometría. También sirven como indicadores de pH, indicadores complejométricos y en menor proporción como reactivos preconcentrados. Aplicando técnicas de espectrofotometría derivativa pueden analizarse mezclas de analitos.

Al utilizar los colorantes azoicos como aditivos en productos alimenticios, farmacéuticos y cosméticos su uso se tuvo que legislar en la ley de 1906¹⁴ sobre alimentos y medicamentos en Estados Unidos (Federal Food and Drug Act.), asignando las siguientes categorías:

- FD and C Food, Drug and Cosmetic.
- D and C Drug and Cosmetic.
- Ext. D and C External Drug and Cosmetic.

En la siguiente tabla se enlistan algunos colorantes y sus usos más comunes en el sector industrial:



Tabla 4.3 Usos más comunes de los colorantes

FDA Coding	Color Index	Industria de cosméticos	Industria alimenticia	Industria farmacéutica
FD&C Red No.2	Food red 9	Shampoo	Aceites y grasas	Jarabes
FD&C Red No.4	Food red 1	Loción	Productos de cereal	Recubrimientos
FD&C Yellow No.5	Food yellow 4	Cremas	Pasteles	Emulsiones
FD&C yellow No.6	Food yellow 3	Sales de baño	Productos de pasta	Cápsulas
D&C Orange No. 4	Acid orange 7	Tintes de pelo	Quesos	Soluciones biológicas
D&C Red No. 33	Acid red 33	Aceites minerales	Jamón	Insecticidas
D&C Yellow No. 5	---	Pomadas de petrolato	Confitería de azúcar	Envases
D&C yellow No. 6	---	Jabón	Aguas minerales	Medios de cultivo
D&C Red No. 6	Pigment red 57	Ondulantes de pelo	Bebidas de fruta	---
D&C Red No. 7	---	Polvo de tocador	Productos de menta	---
D&C Red No. 8	Pigment red 53	Lápiz labial	Jaleas	---
D&C Red No. 9	---	Barniz de uñas	---	---
D&C Red No. 10	Pigment red 4	Rubores	---	---

Otro uso no muy conocido de los colorantes azoicos es la capacidad de impresión a la luz, conocida como diazotipia⁵. El procedimiento de la impresión involucra a dos componentes en una base o papel revestido con una solución que contiene productos diazoicos sensibles a la luz y un componente de copulación azoico, la exposición a la luz ultravioleta en el papel produce una reacción de copulación de los componentes presentes, dando impresiones fotográficas que pueden ser reveladas por diferentes sustancias.

Fotocromismo⁷

El fotocromismo está definido como una fototransformación reversible de especies químicas entre dos estados teniendo diferentes espectros de absorción. Durante la fotoisomerización, no solo la absorción cambia sino varias propiedades fisicoquímicas, tales como el índice de refracción, la constante dieléctrica, el potencial de oxido-reducción, y la estructura geométrica. Estos cambios en las propiedades moleculares pueden ser aplicados a varios dispositivos fotónicos tales como medios de memoria óptica borrable y componentes de interruptores foto-ópticos. A pesar de que los orígenes de los



primeros compuestos fotocromicos se remontan al siglo XIX, siguen en espera de que se les pueda dar una aplicación a dispositivos fotónicos. Los medios de memoria borrable se desarrollaron utilizando materiales inorgánicos que utilizan efectos magneto-ópticos o cambios de fase como la base para la grabación óptica.

Los materiales orgánicos no se han considerado como candidatos viables debido a la insuficiente confiabilidad. De cualquier manera esta situación ha estado cambiando en forma dramática. La aceptación mundial de los discos compactos grabables, que usan pigmentos orgánicos como medios de memoria han cambiado la situación y los materiales fotocromicos se están considerando como candidatos prometedores para elaborar los medios de memoria borrable de la siguiente generación.

En los dispositivos interruptores de fibra óptica se usan generalmente los polímeros orgánicos, que cambian su índice de refracción mediante calentamiento. Estos componentes pueden ser sustituidos por materiales fotocromicos, los cuales cambian su índice de refracción mediante fotorradiación.

Los materiales orgánicos fotocromicos tienen muchas posibles aplicaciones en varios dispositivos fotónicos, para aplicaciones prácticas, se tiene que evaluar el desempeño de los compuestos desde diferentes puntos de vista, incluyendo aquellos de los ingenieros electrónicos y los físicos, no se debe analizar solo desde el punto de vista de los químicos. Tal evaluación, de los materiales fotocromicos, se ha llevado a cabo recientemente. En el Tercer Simposium Internacional de Fotocromismo Orgánico (Nov.1999) se presentaron numerosos trabajos donde el fenómeno fotocromico fue discutido desde puntos de vista tanto fundamentales como prácticos. Entre los tópicos más importantes estuvieron: las redes óptico neurales que usan medios fotocromicos de memoria, las aplicaciones en sistemas tridimensionales (3D), dispositivos para interruptores foto-ópticos que usan materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, interruptores quiro-ópticos moleculares, las propiedades ópticas no lineales de las moléculas fotocromicas y los sistemas líquido-



cristalinos fotocromicos para medios de memoria e interruptores. Esto nos da una visión del gran desarrollo que puede tener este tipo de materiales.



DETERMINACIÓN DEL pH



Puesto que las propiedades químicas de un sistema soluto-disolvente son distintas de un medio con respecto a otro, la determinación de pH en una mezcla etanol-agua requiere un análisis más cuidadoso que cuando se trata de un medio acuoso. Por ende, debemos establecer las condiciones experimentales para determinar el pH para nuestro sistema o para cualquier sistema de esta naturaleza.

5.1 Determinación del pH en medio acuoso²⁴

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 logaritmo negativo de la actividad del hidrógeno:

$$p_{aH} = -\log(m_H \gamma_H) \quad (5.1)$$

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 soluciones acuosas 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:

$$\log \gamma = - \frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + B\bar{a} I^{1/2}} \quad (5.2)$$

donde:

I = fuerza iónica

z = carga iónica

\bar{a} = parámetro de tamaño del ion en Å

A = 0.509 (para solución acuosa)

B = 0.329 (para solución acuosa)



Para propósitos prácticos, el pH queda operacionalmente explicado en términos de la fem (fuerza electromotriz) de una celda completa; compuesta por un electrodo de hidrógeno y uno de referencia; lo más común es emplear un electrodo de vidrio (en vez de electrodo de gas hidrógeno) y un electrodo de calomel y más recientemente el electrodo de $Ag^0/AgCl$.

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

$$E = E^0 + 0.05916 \text{ pa}_H - 0.05916 \log a_{Cl_{ref}} + E_j \quad (5.3)$$

Si definimos $E^{0'} = E^0 - 0.05916 \log a_{Cl_{ref}}$, es decir, reuniendo dentro de $E^{0'}$ aquellos términos que deben permanecer constantes, para un mismo par de electrodos, se puede resolver pa_H :

$$\text{pa}_H = \frac{E - (E^{0'} + E_j)}{0.05916} \quad (5.4)$$

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

De la ecuación (5.4) podemos derivar la definición de pH operacional como sigue: la cantidad $(E^{0'} + E_j)$ es evaluada a través de la ecuación (5.4) mediante la fem medida (E) para una solución buffer de pH conocido que se asume igual a pa_H .

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

$$\text{pH}_d = \text{pH}_e + \frac{E_d - E_e}{0.05916} \quad (5.5)$$



5.2 Determinación del pH en disoluciones semiacuosas²⁴

Solamente hay dos parámetros que deben ser modificados en la ley de Nernst para extrapolar la medición del pH a medios semiacuosos, de los cuales deriva el p_{aH} , y que varían en función de la composición del disolvente. Uno de ellos es el coeficiente de actividad, ya que la variación en la constante dieléctrica altera las constantes A y B de la ecuación de Debye-Hückel. En segundo término se ve modificado también el E^0 . Una vez consideradas estas variaciones, se puede describir la expresión formal para el p_{aH} en soluciones semiacuosas, pero ahora se expresa como p_{aH}^* y los potenciales y coeficientes de actividad con una "s":

$$p_{aH}^* = \frac{E - {}_sE^0}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log {}_s\gamma_{Cl} \quad (5.6)$$

donde:

$$p_{aH}^* = -\log (m_H {}_s\gamma_H)$$

Los nuevos coeficientes de actividad se aproximan a la unidad en soluciones muy diluidas. De la misma forma, se asignan valores de pH_s^* a las soluciones amortiguadoras en cualquier disolvente anfiprótico y con ello, establecer una escala pH^* por cada disolvente. Este procedimiento de medir y definir valores de pH conduce a tantas escalas independientes de pH, como disolventes existen. La manera de hacer que todas las escalas de pH tengan un denominador común, es estimar el coeficiente de actividad de transferencia de los iones hidrógeno ${}_m\gamma_H$ en los disolventes para los que la correlación de la escala sea deseable.

Definiendo que:

$$p_{aH} = p_{aH}^* - \log {}_m\gamma_H \quad (5.7)$$



Podemos entonces darnos cuenta que si conocemos el valor del $\log m\gamma_H$ para un medio determinado, el valor numérico de pa_H^* en ese medio puede ser expresado en términos de la escala de pa_H .

Otra manera para realizar esta correlación entre escalas, es empleando el valor del E^0 del electrodo de $\text{Ag}^0\text{-AgCl}$ en medio acuoso, cuando se tiene una medida de potencial de una celda de hidrógeno-plata-cloruro de plata en un medio no acuoso. Así pues la ecuación para el pa_H se define así:

$$\text{pa}_H = \frac{E - {}_{\text{H}_2\text{O}}E^0}{0.05916} + \log m_{\text{Cl}} + \log {}_s\gamma_{\text{Cl}} + \log m\gamma_{\text{Cl}} \quad (5.8)$$

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

Al interpretar lo anterior, queda claro que si conocemos el valor numérico del efecto del medio (coeficiente de transferencia de actividad) para el ion cloruro, es posible expresar el pa_H medido en un medio no acuoso dentro de una escala acuosa.

Se debe considerar que, la interpretación de una cierta cantidad de datos de pH es posible sin el conocimiento de los efectos del medio. Esto fue demostrado mediante un estudio para mezclas metanol-agua y etanol-agua como disolventes. En dicho estudio se obtuvieron ciertas correlaciones entre el pH y el pa_H^* y fueron demostradas sus aplicaciones prácticas en soluciones amortiguadoras en medios alcohol-agua. Las mediciones de pH fueron hechas con electrodos de vidrio y calomel saturado estandarizados con amortiguadores acuosos y la fem de celda de hidrógeno fue también medida en



dichas soluciones. 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 primeros términos de la parte derecha de la ecuación (5.8). La diferencia de las dos cantidades medidas da:

$$pH - p(a_H \gamma_{Cl}) = \frac{\Delta E_j}{0.05916} + \log m \gamma_{Cl} + \log s \gamma_{Cl} \quad (5.9)$$

Después de estimar el efecto salino del coeficiente de actividad para el ion cloruro ($s \gamma_{Cl}$) a partir de la ecuación de Debye-Hückel, 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:

$$\frac{\Delta E_j}{0.05916} - \log m \gamma_H = \delta \quad (5.10)$$

Con lo anterior se llega a la definición del pa_H^* , y considerando lo expresado en un principio es el valor que en realidad nos interesa conocer, la actividad de los iones hidrógeno:

$$pa_H^* = pH_{operacional} - \delta \quad (5.11)$$

Para diversos sistemas alcohol-agua se han estudiado los valores de δ (ver apéndice V), los cuales obviamente son constantes e independientes del pH; así pues, la interpretación de los valores operacionales de pH a partir de la ecuación 5.11 es posible.



DETERMINACIÓN DEL pK_a



6.1 Espectrofotometría^{25,26,27}

Es un método en el cual un haz luminoso de longitud de onda determinada atraviesa la solución que se va a analizar y a partir de la intensidad luminosa absorbida por la solución se deduce la concentración de la sustancia absorbente.

La espectroscopia de absorción es uno de las técnicas más útiles de que dispone el químico para análisis cuantitativo. Las características más importantes de los métodos espectrofotométricos y fotométricos son:

1. Gran aplicación. Una gran variedad de especies inorgánicas y orgánicas absorben en las longitudes de onda de la región ultravioleta y visible, y por ello, son susceptibles de cuantificación. Además, muchas especies no absorbentes pueden analizarse después de ser convertidas en especies absorbentes mediante tratamiento químico apropiado.
2. Alta sensibilidad. Las absorptividades molares de 10,000 a 40,000 son comunes, particularmente para los complejos de transferencia de carga de las especies inorgánicas. En consecuencia, es posible el análisis para concentraciones dentro del intervalo de 10^{-4} a 10^{-5} M; este intervalo se puede ampliar en algunas ocasiones a 10^{-6} o aún a 10^{-7} M por medio de modificaciones adecuadas en la técnica.
3. Selectividad de moderada a alta. Puede ser posible encontrar una región en la que el único componente absorbente de una muestra sea la sustancia que se desea determinar. Además, cuando existe una superposición parcial de las bandas de absorción, a menudo son posibles las correcciones basadas en más mediciones a otras longitudes de onda. Como consecuencia, puede omitirse el paso de la separación.
4. Buena precisión. Para el procedimiento espectrofotométrico o fotométrico típico, el error relativo en las mediciones de concentración se encuentra entre los límites de 1 a 3%. Estos errores pueden ser reducidos en muchos casos a unas pocas décimas de porcentaje por medio de precauciones especiales.



5. Facilidad y comodidad. Se realizan mediciones espectrofotométricas y fotométricas con facilidad y rapidez, usando instrumentos modernos.

Las aplicaciones de los métodos de absorción cuantitativos no sólo son numerosas, sino que también favorecen a cualquier área en la que se necesite información química cuantitativa.

Algunas variables comunes que influyen en el espectro de absorción en una sustancia son la naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la temperatura, la concentración elevada de electrolitos y la presencia de sustancias que interfieren. Es necesario conocer los efectos de estas variables y escoger un conjunto de condiciones analíticas adecuadas, de tal modo que la absorbancia no alcance a ser influida perceptiblemente por pequeñas variables de magnitud incontroladas.

6.1.1 Limitaciones del método espectrofotométrico

Al leer escalas de absorbancia o transmitancia se puede caer en cierto tipo de errores, los cuales dependerán de diversos tipos de factores instrumentales, de la región de la escala donde se lea y de la concentración.

Cuando la muestra absorbe una pequeña cantidad de luz, hay un error relativo apreciable al leer la ligera disminución de transmitancia y cuando la cantidad de luz absorbida es muy grande se necesita un instrumento muy estable para leer con exactitud la gran disminución de transmitancia.

La transmitancia para el error relativo mínimo puede derivarse a partir de la ley de Beer, si el error se debe únicamente a la incertidumbre en la lectura de la escala del instrumento y si el error absoluto al leer la transmitancia es independiente y constante. El error mínimo relativo en la concentración se produce teóricamente cuando $T=0.368$ o $A=0.434$.

Cuando se utiliza un instrumento de doble haz con lectura nula el error limitante puede no residir en la escala de lectura sino más bien en el límite de



ruido del receptor, es decir, al leer la transmitancia el error absoluto no es constante para todos los valores de T y las expresiones se vuelven más complicadas. Para este caso el error mínimo se ha calculado en $T=0.136$ o $A=0.87$ y el intervalo óptimo para tomar datos se encuentra en $0.4 < A < 1.4$.

6.2 Equilibrio químico y punto isobéptico^{25,27,28}

El concepto de equilibrio químico es el principal concepto que informa la Química cuantitativa. La mayoría de los experimentos físico-químicos son investigaciones de las propiedades del estado de equilibrio, o de las velocidades de aproximación hacia el equilibrio.

En la experiencia diaria rara vez se observa el estado de equilibrio químico. La característica que define el equilibrio químico es un conjunto de propiedades invariables, no obstante estar sufriendo el mundo físico cambios constantemente.

Considerada desde el punto de vista de átomos y moléculas individuales, una solución en equilibrio químico aparece como un caos dinámico al azar. La descripción detallada de todos los movimientos y posiciones moleculares existentes en un vaso de solución es inalcanzable, debido al número, fantásticamente grande, de moléculas implicadas. Pero si se considera una solución en equilibrio químico como un conjunto formado por un gran número de moléculas, la misma se encuentra caracterizada por una semejanza invariable de todas sus partes. La temperatura es la misma en todas las partes del sistema. En un vaso de solución la presión y la composición química son las mismas en todas las partes de aquélla.

Esta cualidad de homogeneidad macroscópica invariable de un sistema en equilibrio permite la descripción del estado de este sistema en términos de un reducido conjunto de propiedades de estado. El estado de un sistema en equilibrio puede especificarse completamente con los valores de temperatura, presión y composición química o de temperatura, volumen y composición. Otros conjuntos de propiedades de estado pueden escogerse de forma que definan y



caractericen un estado particular del sistema. La mayoría de las propiedades macroscópicas de interés para el químico tienen valores únicos en el equilibrio que pueden ser medidas cuando se fija el estado del sistema. El método del equilibrio en una forma simple permite la caracterización de un sistema que contenga del orden de 10^{24} moléculas aproximadamente en términos de unas cuantas propiedades de estado. Una vez conseguido el equilibrio, las propiedades de estado no pueden evolucionar más allá y todo futuro será igual que el presente. La aproximación de un sistema hacia el equilibrio, en un medio circundante constante, es un proceso irreversible. Todo cambio tiene lugar en una dirección, el equilibrio nunca se rebasa y el sistema tiende invariablemente hacia un estado de uniformidad macroscópica.

Dentro de este tema de equilibrio químico, es importante definir el concepto de constante de equilibrio; en general, la constante de equilibrio para una reacción es el producto de las actividades de los productos resultantes de la reacción dividido por el producto de las actividades de los reactivos, elevada cada actividad a una potencia igual al coeficiente estequiométrico que le corresponde en la ecuación química balanceada. A las concentraciones usuales en los experimentos químicos, pocas veces el coeficiente de actividad resulta ser igual a la unidad, por tanto, es raro que la actividad sea igual a la concentración.

Punto isobéptico

A menudo, durante una reacción química una especie absorbente X se convierte en otra especie absorbente Y. Si ambas especies del equilibrio químico son absorbentes y existe cierta superposición de sus curvas, la longitud de onda a que se produce ésta, se llama punto isobéptico y en este punto la absorbividad de ambas especies es la misma. Los espectros se grafican a distintos valores de pH, porque generalmente es el pH el que hace que se desplace el equilibrio. Haciendo que la solución sea muy ácida o muy básica, predominará una especie y mejorará la sensibilidad al efectuar mediciones en estas condiciones.



La existencia de al menos un punto isobéptico es una condición necesaria para probar que sólo hay dos sustancias absorbentes en equilibrio con bandas de absorción que se superponen. Si ambas especies absorbentes se rigen por la ley de Beer, entonces los espectros de absorción de todas las mezclas en equilibrio se interceptarán a determinada longitud de onda.

6.3 Determinación espectrofotométrica de la constante de acidez

6.3.1 Métodos de determinación espectrofotométrica de constantes de equilibrio^{25,29,30}

La determinación experimental de constantes de equilibrio se realiza por diferentes métodos analíticos: espectrofotométricos, potenciométricos, radioquímicos, etc. La espectrofotometría UV/Visible es de los métodos más empleados debido a que es relativamente sencillo, económico y de uso general.

La determinación de constantes requiere que el sistema se encuentre en equilibrio o al menos en estado estacionario, el cumplimiento de las leyes ideales de la absorción (ley de Beer y la ley de aditividades) y una estequiometría simple.

La forma de procesar los datos espectrofotométricos va a depender de la complejidad química que presenta el sistema. En el caso de sistemas sencillos el procesamiento de los datos puede simplificarse aplicando los métodos clásicos tradicionales; pero en el caso de sistemas más complicados el tratamiento de los datos requiere la aplicación de métodos gráficos más desarrollados o bien de métodos computacionales.

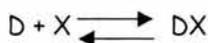
Método gráfico

Los métodos gráficos son importantes, ya que en un tiempo solamente se podían estimar las constantes de equilibrio por medio de ellos; sin embargo, estas estimaciones para algunos equilibrios químicos, no son de calidad debido a



que los métodos gráficos presentan una serie de limitaciones tales que pocos sistemas se ajustan a ellos.

Considérese el equilibrio:



En donde D y X son solutos capaces de existir independientemente, pero que se pueden asociar para generar el complejo DX.

X y D difieren en su modo de absorber radiación en la región UV-visible, lo que sugiere que las mediciones de absorbancia debieran ser útiles para hallar el grado de conversión de X a DX, en una mezcla reaccionante que se halla en equilibrio. Una ventaja singular de la espectrofotometría sobre otros métodos de análisis químicos es su capacidad de "observar" varias especies en solución, mediante la elección de longitudes de onda apropiadas, sin alterar el sistema bajo estudio. Además, se pueden hacer las determinaciones espectrofotométricas con precisión excelente, sobre rangos amplios de concentración de solutos, y con soluciones en solventes distintos de agua.

Definición del sistema:

Vamos a considerar la sustancia D como una especie que dictamina el avance que logrará la reacción hacia la derecha. Por supuesto, en ausencia de D, no puede haber reacción, y toda sustancia X permanecerá sin cambios. A concentraciones elevadas de D, la reacción será desplazada hacia la derecha, quizá aproximándose a una conversión del 100% de X en DX.

Se describen más claramente estas ideas en conexión con la expresión para el cociente de equilibrio para la reacción:

$$Q = [DX] / [X] [D]$$

y por tanto:

$$[DX] / [X] = Q[D]$$



Apreciamos que la razón de DX a X depende, en la mezcla equilibrada, directamente de la concentración de equilibrio de D, como también del valor del cociente de equilibrio. Para complejos fuertes con un Q grande, solo hace falta un pequeño exceso de D para lograr una conversión casi completa de X en DX.

Para complejos débiles, con $Q = 10$ por ej., incluso con una molaridad tan alta como 1.0 para D, la razón sólo valdrá 10, lo que corresponde a una conversión de 90%, aproximadamente.

Supongamos que se prepara una solución mezclando C_d moles de la sustancia D y C_x moles de sustancia X por litro. A medida que la reacción procede hacia el equilibrio, hay una disminución de las concentraciones D y X y un aumento en la de DX:

Reacción	D	+	X	=	DX
Molaridad inicial	C_d		C_x		0
Molaridad final	$C_d - [DX]$		$C_x - [DX]$		$[DX]$

Para el caso favorable en que se puede encontrar una longitud de onda, a la que DX es la única especie que absorbe, se podrá obtener los datos para calcular $[DX]$ con una determinación de la absorbancia, siempre que esta sustancia tenga una absorptividad molar conocida a dicha longitud de onda.

El modelo básico:

La solución contiene una concentración de equilibrio conocida de la sustancia D tal, que la sustancia X sólo se convierte parcialmente a DX. La absorbancia de esta solución, determinada a λ_2 con una celda de 1.00 cm, sería,

Si cumple la ley de aditividades:

$$A = \epsilon_X [X] + \epsilon_{DX} [DX]; \quad b=1$$



Es esto una consecuencia directa de la aplicación de la ley de Beer a dos especies que absorben en la mezcla. Podemos definir ahora la absorptividad aparente:

$$\epsilon \equiv A_{\text{mezcla}} / b C_X$$

de donde:

$$A = \epsilon_X C_X \quad b=1$$

en que C_X es la concentración total de X y DX

$$C_X = [X] + [DX]$$

igualando hallamos:

$$A = \epsilon_X C_X = \epsilon_X [X] + \epsilon_{DX} [DX]$$

sustituyendo el valor de DX tenemos:

$$[DX] = C_X [\epsilon - \epsilon_X / \epsilon_{DX} - \epsilon_X]$$

y

$$[X] = C_X [\epsilon_{DX} - \epsilon / \epsilon_{DX} - \epsilon_X]$$

Se obtiene un resultado importante si dividimos las dos últimas ecuaciones:

$$[DX] / [X] = \epsilon - \epsilon_X / \epsilon_{DX} - \epsilon$$

La ecuación anterior indica como se puede determinar la razón de molaridades mediante ecuaciones de absorbancia solamente. Una vez establecida esta razón, dada la suposición establecida de que se conoce la concentración de equilibrio de la sustancia D, se tiene de inmediato el cociente de equilibrio buscado:

$$Q = 1/[D] \cdot [DX]/[X] = 1/[D] \cdot [\epsilon - \epsilon_X / \epsilon_{DX} - \epsilon]$$

El modelo propuesto:

El cálculo de Q a partir de la última ecuación requiere cuatro valores experimentales: la concentración de equilibrio de la sustancia D, la



absortividad de la mezcla equilibrada, y las absortividades de las dos especies X y DX.

Sea:

A = La absorbancia del sistema a cualquier valor de pH.

A_I = La absorbancia del sistema en medio ácido.

A_{II} = La absorbancia del sistema en medio básico.

C_0 = Suma de las concentraciones de H_2L y HL

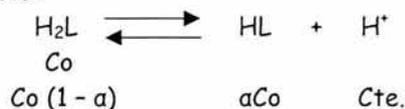
$l = 1.0$

donde:

I = La forma H_2L

II = La forma HL

Considérese el equilibrio:



$$A_I^\lambda = A_{H_2L}^\lambda = \epsilon_{H_2L}^\lambda \cdot C_0$$

$$A_{II}^\lambda = A_{HL}^\lambda = \epsilon_{HL}^\lambda \cdot C_0$$

a un pH dado:

$$C_0 = |H_2L| + |HL|$$

si cumple con la ley de aditividades:

$$A_X^\lambda = A_{H_2L}^\lambda + A_{HL}^\lambda$$

$$A_X^\lambda = [\epsilon_{H_2L}^\lambda \cdot l] |H_2L|_{eq.} + [\epsilon_{HL}^\lambda \cdot l] |HL|_{eq.}$$

$$A_I^\lambda - A_X^\lambda = [\epsilon_{H_2L}^\lambda \cdot C_0] - [\epsilon_{H_2L}^\lambda \cdot l |H_2L|_{eq.} + \epsilon_{HL}^\lambda \cdot l |HL|_{eq.}]$$

de donde:

$$|H_2L| = C_0 - |HL|$$



combinando ambas ecuaciones:

$$A_I^\lambda - A_X^\lambda = [\epsilon_{H2L}^\lambda - \epsilon_{HL}^\lambda] |HL|$$

de igual manera:

$$|HL| = C_0 - |H_2L|$$

$$A_X^\lambda - A_{II}^\lambda = [\epsilon_{H2L}^\lambda - \epsilon_{HL}^\lambda] |H_2L|$$

dividiendo:

$$\frac{A_I^\lambda - A_X^\lambda}{A_X^\lambda - A_{II}^\lambda} = \frac{[\epsilon_{H2L}^\lambda - \epsilon_{HL}^\lambda] |HL|}{[\epsilon_{H2L}^\lambda - \epsilon_{HL}^\lambda] |H_2L|}$$

de lo cual se obtiene:

$$\frac{A_I^\lambda - A_X^\lambda}{A_X^\lambda - A_{II}^\lambda} = \frac{|HL|}{|H_2L|}$$

Por otra parte de K_A , se obtiene:

$$pH = pK_A + \log \frac{|HL|}{|H_2L|}$$

$$pH = pK_A + \log \frac{A_I^\lambda - A_X^\lambda}{A_X^\lambda - A_{II}^\lambda}$$

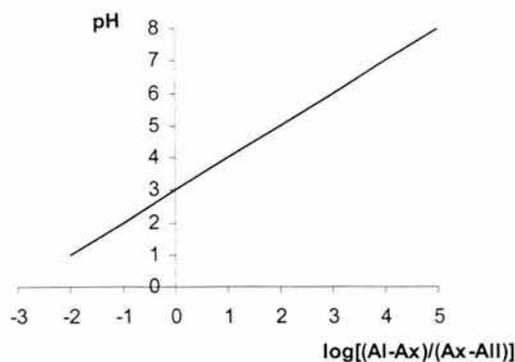


Figura 6.1 Método Gráfico



6.3.2 Métodos computacionales

Con el auge de la computación se crearon una serie de programas computacionales para el refinamiento de constantes de equilibrio en sistemas multirreaccionantes y multicomponentes. Estos programas varían de acuerdo al algoritmo matemático que emplean y a la información experimental que se utiliza.

Algunos de ellos son:

Tabla 6.1 Programas para la determinación de constantes de estabilidad

PROGRAMA	ALGORITMO	DATOS
SQUAD	GAUSS-NEWTON	ABSORBANCIA
DALSFEX	MARQUARDT	ASORBANCIA FEM
SUPERQUAD	GAUSS-NEWTON	FEM
MIQUV	GAUSS-NEWTON	FEM
SPECFIT	MARQUARDT	ABSORBANCIA FEM
PKPOT ^{31,32}	MINIMOS CUADRADOS	FEM

Los programas computacionales tienen la ventaja, además de permitir el estudio de sistemas complicados (multirreaccionantes y multicomponentes), de realizar un estudio estadístico de la información resultante. Esto es importante, ya que con esta información estadística se puede determinar la calidad de los resultados obtenidos.

Esta calidad puede ser evaluada, en principio, mediante parámetros estadísticos tales como la desviación estándar y la suma de cuadrados.

Aunque los métodos computacionales tienen grandes ventajas sobre los métodos gráficos, no se puede prescindir totalmente de éstos, debido a que se



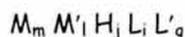
requiere alimentar valores de constantes de equilibrio, relativamente cercanos al real. Esta información puede estimarse a partir de los métodos gráficos.

En el presente trabajo se utilizó el programa computacional SQUAD para la determinación de las constantes de acidez en medios agua-etanol (psKa).

Programa SQUAD:

SQUAD es un programa computacional creado por Legget^{11,12} escrito en lenguaje FORTRAN. Está diseñado para refinar constantes de equilibrio de un modelo químico propuesto, a partir de datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferente composición química del sistema.

El modelo químico propuesto puede ser dependiente o independiente del pH. Dicho modelo químico puede tener especies del tipo:



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

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

$$U = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{NW} (A_{i,k}^T - A_{i,k}^E)^2$$

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 absorbancia 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 Gauss-Newton.

La convergencia se da si la diferencia en la minimización de un ciclo iterativo a otro difiere como máximo 0.001. Que el criterio anterior se cumpla no significa que se tiene el mejor refinamiento de constantes, debido a que se puede caer en el caso de una convergencia en un mínimo relativo. Los parámetros estadísticos que plantea SQUAD para 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_{ntes}).
3. La desviación estándar por espectro (σ_{espectro}).
4. La desviación estándar sobre los coeficientes de absorptividad molar (σ_{coef}).

Programa TRIANG:

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



La forma de establecer si una especie química absorbe radiación electromagnética involucra una comparación entre los valores de absorbancia y los errores asociados a la misma, suponiendo el cumplimiento de la ley de Beer y la de aditividad, de acuerdo al algoritmo que se encuentra en la siguiente figura:

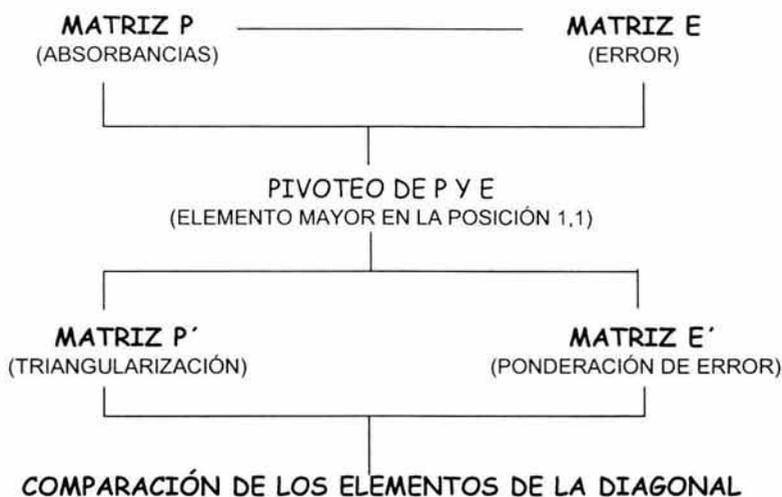


Figura 6.2 Algoritmo que usa el programa de TRIANG

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

Al comparar las diagonales, verifica si el elemento $E'_{j,j}$ de la matriz del error multiplicado por tres es menor que el elemento $P'_{j,j}$ de la matriz de absorbancias; entonces, se concluye que este elemento diagonal de la matriz de absorbancias es diferente de cero. En caso contrario se concluye que ese elemento es igual a cero.



El número de especies que absorben en el sistema se estima como suma de los elementos P'_{jj} diferentes de cero.

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

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

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

El error volumétrico está asociado fundamentalmente al material volumétrico utilizado en el experimento.

Para datos espectrofotométricos obtenidos experimentalmente el valor de ΔT debe encontrarse en el intervalo de $0.003 \leq \Delta T \leq 0.010$. De hecho, el número de especies que se obtienen a través del programa TRIANG es muy sensible al valor de ΔT .



EXTRAPOLACIÓN DEL pK_a A MEDIO ACUOSO



Las constantes de disociación (valores de pK_a) son datos físico-químicos muy útiles que describen el grado de ionización de grupos funcionales con respecto al pH. Estos parámetros son muy importantes en áreas tales como: la industria química, en la que se llevan a cabo la obtención y caracterización de nuevos y numerosos compuestos; en la investigación farmacéutica, en la que el estado de ionización de un grupo funcional en particular es de vital importancia para entender las propiedades fármaco-cinéticas y fármaco-dinámicas de una sustancia.

7.1 Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky^{8,9,10}

Basados en el modelo electrostático de Born y en la teoría de asociación de iones de Bjerrum, Yasuda y Shedlovsky derivaron independientemente una correlación en donde una gráfica de $pK_a + \log [H_2O]$ vs $A/\epsilon + B$ produce una línea recta, donde $[H_2O]$ representa la concentración del agua y ϵ es el valor de la constante dieléctrica de la mezcla. Los términos A y B simbolizan la pendiente y la ordenada al origen respectivamente.

Se ha encontrado que cuando se utilizan mezclas agua/disolvente con valores de ϵ mayores a 50, la extrapolación para agua pura es lineal y produce valores de pK_a relativamente correctos.



PARTE EXPERIMENTAL



8.1 Diseño experimental

- EQUIPO :

- Espectrofotometro UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda de doble haz.
- pHmetro Mettler Toledo modelo MP230.
- Electrodo de calomel Mettler Toledo inLab 409.
- Baño termostataado Polyscience.

- REACTIVOS :

- 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol.
- 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol.
- Agua desionizada.
- Alcohol etílico absoluto.
- NaCl.
- HCl destilado isotérmicamente y valorado.
- NaOH valorado y libre de CO_2 .

- DISOLUCION MADRE DE 2-(SULFOFENILAZO)-4-FENILFENOL

Se colocaron 47.4 mg de 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol en un matraz volumétrico de 100ml, se agregaron 70 gotas de NaOH 0.2M ; se aforó con EtOH absoluto y se colocó en ultrasonido por 5 min.

- DISOLUCION MADRE DE 2-(NITROFENILAZO)-4-FENILFENOL.

Se colocaron 43.0 mg de 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en un matraz volumétrico de 100ml, se agregaron 35 gotas de NaOH 0.832M ; se aforó con EtOH absoluto y se colocó en ultrasonido por 5 min.

8.2 Preparación de disoluciones para la obtención de los espectros en función del pH*.

Se realizaron ensayos preliminares para determinar las condiciones óptimas de obtención de los espectros, tales como fuerza iónica, concentración del colorante, pH, temperatura, estabilidad de las soluciones.



Debido a que el 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y el 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol son insolubles en agua pura se trabajó en mezclas de disolvente y se optó por el etanol debido a que no es tóxico, relativamente económico y uno de los disolventes más estudiados.

Los espectros se trazaron en un intervalo de longitud de onda de 240 a 660 nm en diferentes proporciones H₂O:EtOH; 96:04, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 v/v para el 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y EtOH:H₂O; 82.5-17.5, 80-20, 77.5-22.5, 75-25, 73-27, 70:30, 65-35, 60:40 para el 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol; en función del pH.

Para la obtención de los espectros se prepararon dos disoluciones una básica y una ácida, para cada colorante.

DISOLUCION BASICA

Se colocó 1ml de la disolución madre en un matraz volumétrico de 25ml, se agregó NaOH 0.01M y NaCl 0.04M valorados; se aforó con etanol y agua según la proporción. Siendo la concentración resultante $C=5.043 \times 10^{-5} M$ para SFF y $C=2.696 \times 10^{-5} M$ para NFF.

DISOLUCION ACIDA

Se colocó 1ml de la disolución madre en un matraz volumétrico de 25ml, se agregó HCl 0.04M y NaCl 0.05M valorados; se aforó con etanol y agua según la proporción. Siendo la concentración resultante $C=5.043 \times 10^{-5} M$ para SFF y $C=2.696 \times 10^{-5} M$ para NFF.

Se partió de la disolución básica a la que se le agregaron volúmenes variables de la disolución ácida para cambiar gradualmente el pH. La temperatura se mantuvo a 25°C utilizando un baño termostático. Todas las mediciones se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno. En ambas disoluciones la fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 0.05. Este valor se mantuvo constante, mediante la neutralización de las disoluciones ácida y básica valoradas previamente (ver apéndice IV).



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



El 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol se caracterizó como sal de sodio, resultó ser un sólido de aspecto cristalino y rojo. El 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol resultó ser un sólido cristalino rojo oscuro; punto de fusión: 158-160°C. La estructura de cada compuesto se determinó empleando diversas técnicas espectroscópicas como la absorción infrarroja, espectrometría de masas de impacto electrónico y alta resolución, así como diversos experimentos de resonancia magnética nuclear: ^1H , ^{13}C y análisis elemental (ver apéndices II y III).

9.1 Análisis Espectrofotométrico

9.1.1 Características espectrales del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en medios ácido y básico

La figura 9.1 muestra los espectros representativos del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y la figura 9.2 muestra los del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en la forma ácida, HL y básica L⁻. El aspecto de los espectros es básicamente el mismo en todas las mezclas. La forma ácida del SFF presenta tres máximos de absorción y la forma básica presenta dos.

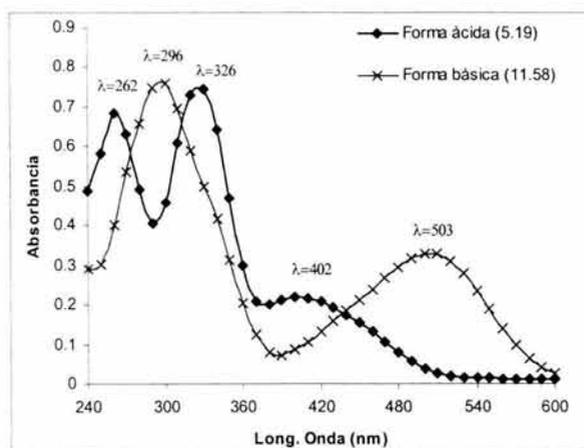


Figura 9.1 Espectros de absorción de las formas ácida y básica del SFF Sistema 20% en volumen de Etanol $C_0=5.043 \times 10^{-5}\text{M}$



La forma ácida y básica del NFF presentan tres máximos de absorción.

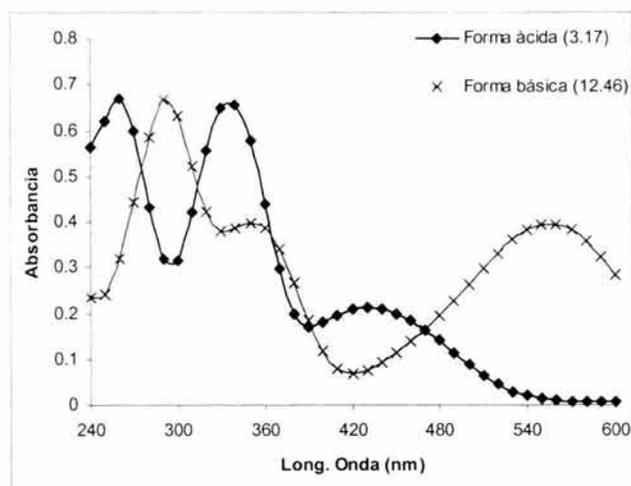


Figura 9.2 Espectros de absorción de las formas ácida y básica del NFF Sistema 75% en volumen de Etanol $C_0=2.696 \times 10^{-5}$

Como puede observarse, para ambos colorantes los espectros se cruzan en diferentes puntos, lo que dará lugar a la aparición de más de un punto isobéptico para un solo equilibrio ácido-base.

9.1.2 Espectros de absorción para el 2-(4-sulfonilazo)-4-fenilfenol y el 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en mezclas Agua:EtOH .

En las figuras 9.3, 9.4, 9.5, 9.6, 9.7, 9.8, y 9.9 se muestran los espectros de absorción del SFF a diferentes valores de pH, a diferentes proporciones hidroalcohólicas en un intervalo de 240 a 660 nm.



Tabla 9.1 Datos de los sistemas de trabajo para SFF

SISTEMA % VOLUMEN ETANOL	INTERVALO DE TRABAJO (pH)
4	7.22-10.44
10	7.87-9.75
20	7.72-10.84
30	9.05-11.07
40	8.84-10.88
50	9.35-12.00
60	9.72-11.41

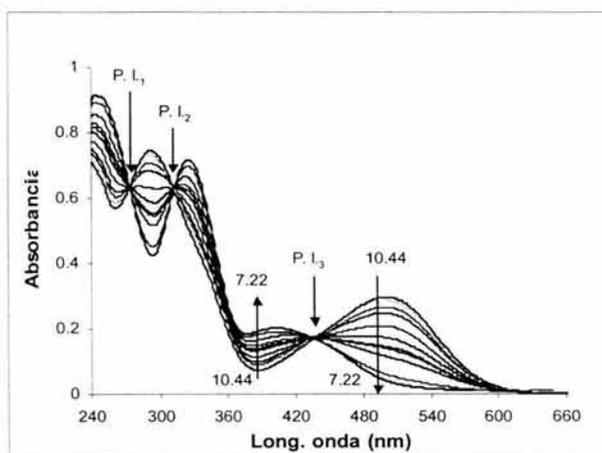


Fig. 9.3 Espectro de absorción del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 96:4 $C_0=5.043 \times 10^{-5} M$ $T=25^\circ C$ $I=0.05 M$

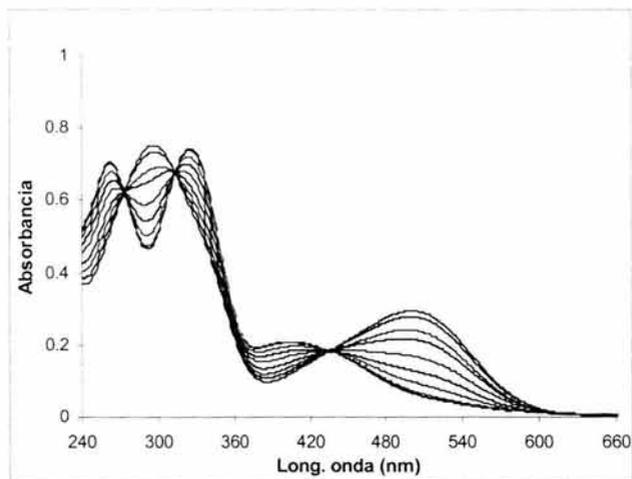


Fig. 9.4 Espectro de absorción del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 90:10 $C_0=5.043 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ}C$ $I=0.05M$

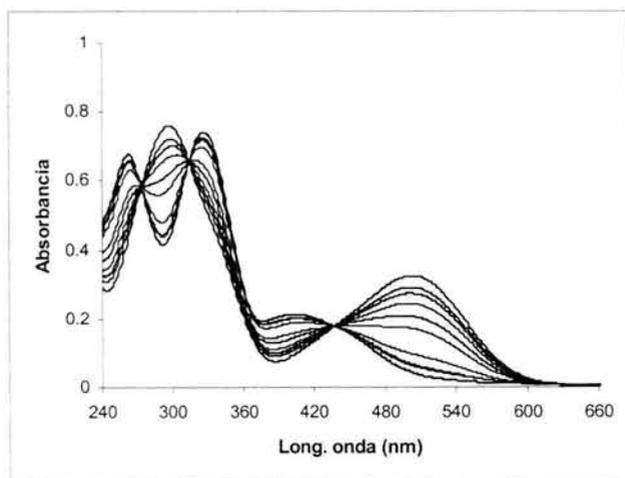


Fig. 9.5 Espectro de absorción del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 80:20 $C_0=5.043 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ}C$ $I=0.05M$

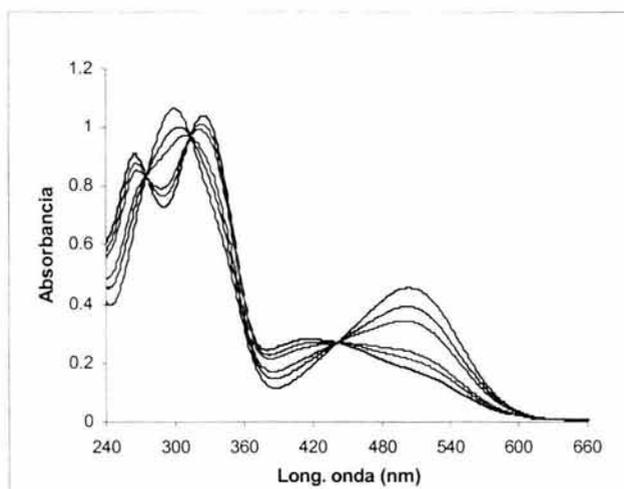


Fig. 9.6 Espectro de absorción del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 70:30 $C_0=5.043 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ}C$ $I=0.05M$

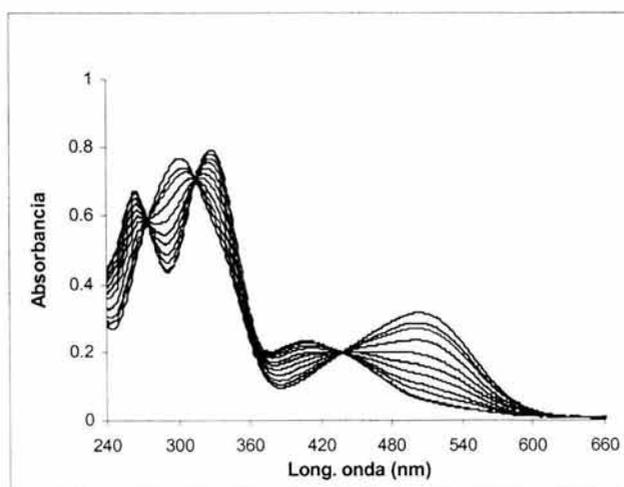


Fig. 9.7 Espectro de absorción del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 60:40 $C_0=5.043 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ}C$ $I=0.05M$

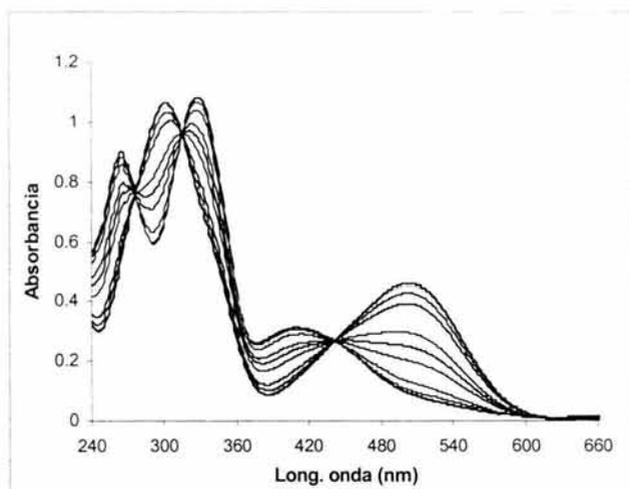


Fig. 9.8 Espectro de absorción del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 50:50 $C_0=5.043 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ}C$ $I=0.05M$

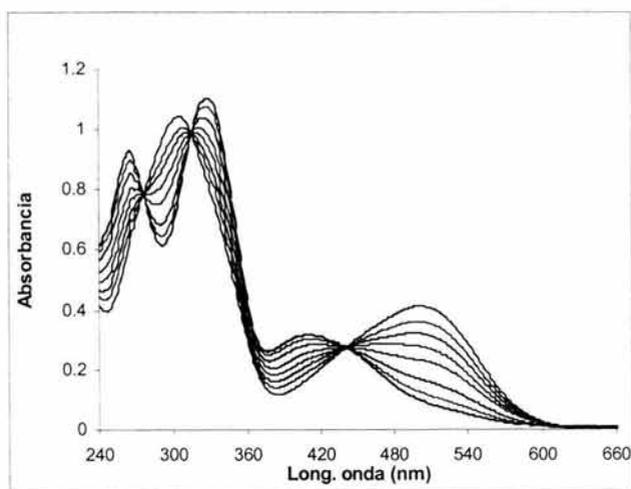


Fig. 9.9 Espectro de absorción del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 40:60 $C_0=5.043 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ}C$ $I=0.05M$



En las figuras 9.10, 9.11, 9.12, 9.13 y 9.14 se presentan los espectros de absorción del 2-(nitrofenilazo)-4-fenilfenol a diferentes valores de pH y a diferentes proporciones hidroalcohólicas en un intervalo de 240 a 660 nm.

Tabla 9.2 Datos de los sistemas de trabajo para NFF

SISTEMA % VOLUMEN ETANOL	INTERVALO DE TRABAJO (pH)
80	9.72-11.46
77.5	9.51-11.73
75	9.33-12.46
65	9.54-11.10
60	9.09-11.51

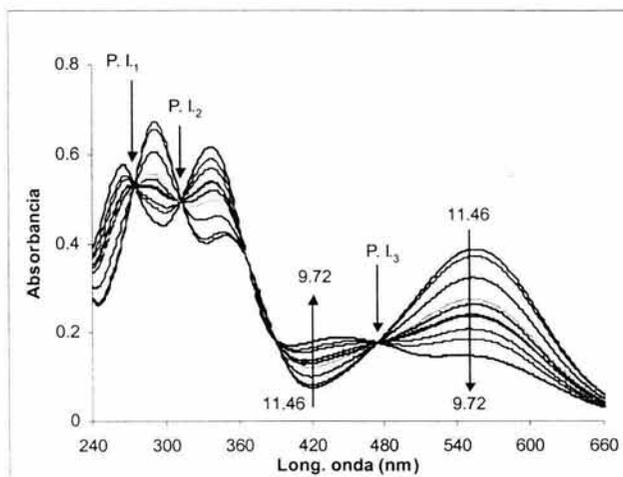


Fig. 9.10 Espectro de absorción del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 20:80 $C_0=2.696 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ} C$ $I=0.05 M$

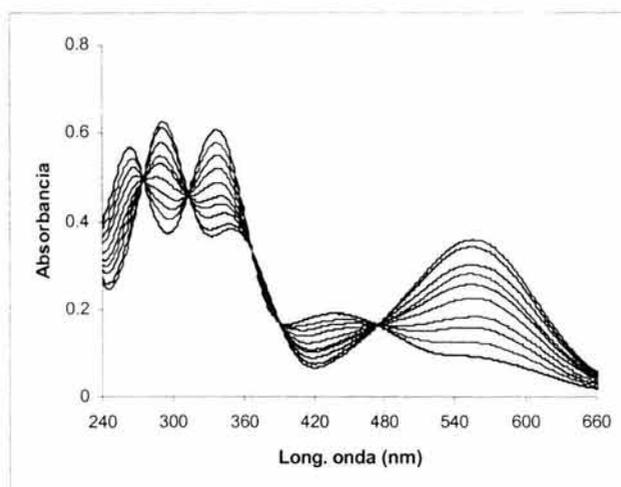


Fig. 9.11 Espectro de absorción del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 22.5:77.5 $C_0=2.696 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ}C$ $I=0.05M$

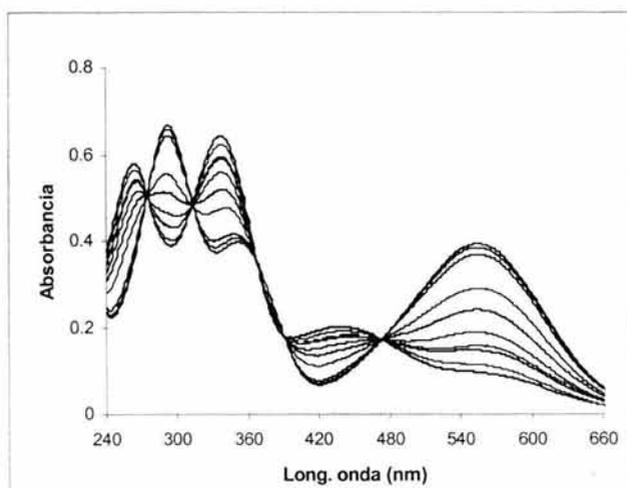


Fig. 9.12 Espectro de absorción del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 25:75 $C_0=2.696 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ}C$ $I=0.05M$

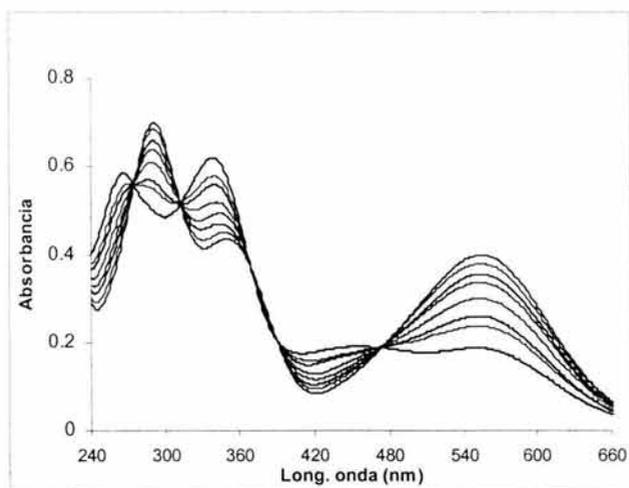


Fig. 9.13 Espectro de absorción del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 35:65 $C_0=2.696 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ}C$ $I=0.05M$

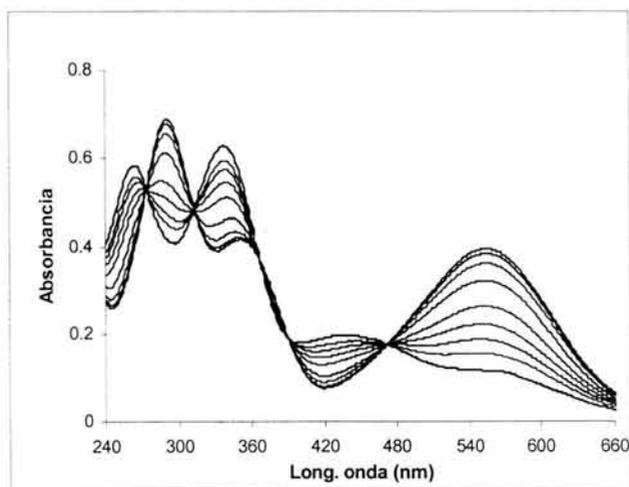


Fig. 9.14 Espectro de absorción del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol
Sistema Agua:Etanol 40:60 $C_0=2.696 \times 10^{-5} M$ $T=25^{\circ}C$ $I=0.05M$



En todos los gráficos anteriores existen indicios de tres puntos isobstéticos bien definidos en el intervalo de longitud de onda (240 a 660 nm) los cuales nos indican la presencia de un equilibrio ácido-base del tipo $HL/L^-/H^+$ para ambos colorantes.

En las tablas 9.3 y 9.4 se enlistan las longitudes de onda en las que se presentan los puntos isobstéticos.

Tabla 9.3 Longitudes de onda de los puntos isobstético para SFF

SISTEMA % VOLUMEN ETANOL	λ_1	λ_2	λ_3
4	273.36	312.11	435.46
10	272.65	313.51	435.46
20	273.59	313.96	437.41
30	274.73	313.59	440.08
40	274.10	315.22	438.58
50	275.58	314.45	440.18
60	275.67	315.13	439.92

Se observa que en general, para el SFF, los puntos isobstéticos tienden a sufrir un cambio batocrómico (hacia menor nivel de energía) a medida que la polaridad del medio va disminuyendo.

Tabla 9.4 Longitud de onda de punto isobstético para NFF

SISTEMA % VOLUMEN ETANOL	λ_1	λ_2	λ_3
60	273.15	312.87	471.75
65	275.17	312.75	472.70
75	274.10	313.26	473.18
77.5	274.43	313.51	474.31
80	274.52	312.64	473.17



Las tablas 9.5 y 9.6 enlistan las longitudes de onda de los máximos de absorción para cada forma.

Tabla 9.5 Longitud máxima de absorción de las especies HL y L⁻ en cada sistema, para SFF

SISTEMA % VOLUMEN ETANOL	ESPECIE ABSORBENTE	$\lambda_{M\acute{a}x,1}$	$\lambda_{M\acute{a}x,2}$	$\lambda_{M\acute{a}x,3}$
4	L ⁻	291.4	499.95	---
	HL	244.16	324.96	407.72
10	L ⁻	296.16	499.40	---
	HL	262.26	324.22	403.33
20	L ⁻	296.37	503.78	---
	HL	262.81	326.86	402.78
30	L ⁻	298.75	504.16	---
	HL	265.07	324.23	403.75
40	L ⁻	301.93	503.83	---
	HL	264.10	328.77	408.00
50	L ⁻	301.55	503.03	---
	HL	264.64	327.18	410.94
60	L ⁻	304.49	501.79	---
	HL ⁻	264.53	327.92	409.70

La tabla anterior muestra que los valores de las longitudes de onda de los máximos de absorción en general tienden a sufrir un desplazamiento hipsocrómico (hacia mayor nivel de energía) al incrementarse la polaridad del medio. Este comportamiento es llamado solvatocromismo negativo y ocurre en moléculas con electrones π cuando en una transición $\pi \rightarrow \pi^*$, el estado basal tiene un momento dipolar mayor que el estado excitado, ya que la distribución de carga en ambos estados es significativamente diferente³⁴.



Tabla 9.6 Longitud máxima de absorción de las especies HL y L⁻ en cada sistema, para NFF.

SISTEMA % VOLUMEN ETANOL	ESPECIE ABSORBENTE	$\lambda_{M\acute{a}x,1}$	$\lambda_{M\acute{a}x,2}$	$\lambda_{M\acute{a}x,3}$
60	L ⁻	290.45	350.45	554.95
	HL	263.97	337.09	436.95
65	L ⁻	290.30	349.32	554.87
	HL	262.57	337.44	431.56
75	L ⁻	292.03	351.67	555.96
	HL	263.75	337.04	439.54
77.5	L ⁻	291.04	351.13	554.97
	HL	263.69	336.57	433.14
80	L ⁻	291.04	349.13	554.12
	HL	265.36	337.04	441.69



9.2 Resultados del número de especies absorbentes por TRIANG

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 $\Delta T = 0.006$ en transmitancia, el cual considera el error de la técnica analítica y de manipulación operacional; el intervalo de longitud de onda al cual se trabajó fue de: 240-660 para ambos colorantes. Así, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 9.7 Número de Especies absorbentes determinadas por TRIANG para el SFF en mezclas agua-etanol .

SISTEMA(%EtOH - % H ₂ O)	INTERVALO DE ΔT	NUMERO DE ESPECIES
04-96	0.001 - 0.01	2
10-90	0.001 - 0.01	2
20-80	0.002 - 0.01	2
30-70	0.001 - 0.01	2
40-60	0.001 - 0.01	2
50-50	0.001 - 0.01	2
60-40	0.001 - 0.01	2

Tabla 9.8 Número de Especies absorbentes determinadas por TRIANG para el NFF en mezclas agua-etanol .

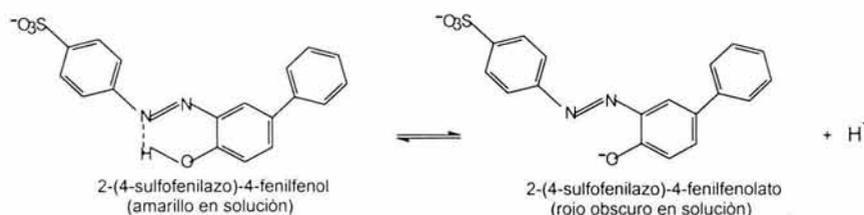
SISTEMA(%-EtOH- % H ₂ O)	INTERVALO DE ΔT	NUMERODE ESPECIES
60-40	0.003 - 0.01	2
65-35	0.002 - 0.01	2
75-25	0.004 - 0.01	2
77.5-22.5	0.003 - 0.01	2
80-20	0.003 - 0.01	2

En las tablas 9.7 y 9.8 podemos observar que el número de especies es de 2 para todos los intervalos de ΔT .



El número de especies determinado por TRIANG en el intervalo de pH estudiado, es congruente con la naturaleza de las especies existentes en los sistemas, es decir, HL y L⁻. Las especies ácido-base propuestas para el SSF son el 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y el 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenolato y para el NFF 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol y el 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenolato, las cuales se muestran a continuación:

para SFF:



para NFF:

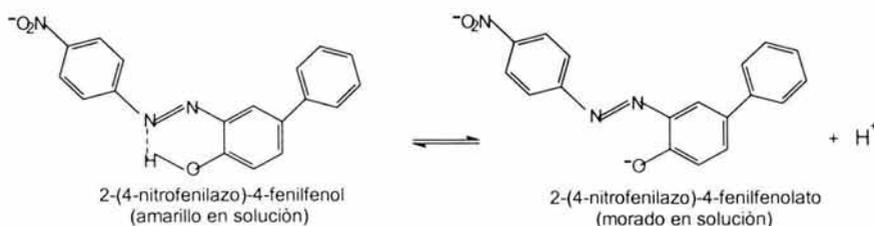


Fig.9.15 Especies ácido-base propuestas para SFF y NFF

9.3 Determinación de los psK_a's para SFF y NFF en mezclas Agua: EtOH mediante SQUAD.

La determinación de los valores de psK_a se realizó mediante la alimentación al programa SQUAD de los espectros de absorción en función del pH* obtenidos en las mezclas etanol-agua de composición variable.



9.3.1 Corrección del $pH_{operacional}$ por δ .

La determinación de los valores del pK_a fue realizada en medio semiacuoso empleando electrodos de vidrio que comúnmente se usan para la determinación de valores de pH en medio acuoso, por lo cual los valores de pH deben ser corregidos de la siguiente forma:

$$pH^* = pH_{operacional} - \delta$$

Debido a que los valores de δ reportados por Popovich²⁴ para las proporciones etanol:agua difieren con respecto a los de este trabajo, éstos se calcularon por interpolaciones a partir de ecuaciones polinomiales. Las ecuaciones y los valores de δ utilizados en el presente trabajo se encuentran reportados en el apéndice V.

9.3.2 Resultados de los psK_a obtenidos por SQUAD

En las tablas 9.9 y 9.10 se muestran los valores de psK_a para las mezclas de trabajo e intervalo de longitud de onda de 240-660 nm (para todos los sistemas en ambos colorantes) obtenidos mediante SQUAD.

Tabla 9.9 Valores de p_sK_a obtenidos para el SFF mediante SQUAD

% EtOH -% H ₂ O	p_sK_a	σ	U*
04-96	8.76	1.89×10^{-3}	1.45×10^{-3}
10-90	8.93	1.70×10^{-3}	7.50×10^{-4}
20-80	9.21	1.85×10^{-3}	1.01×10^{-3}
30-70	9.56	2.22×10^{-3}	1.09×10^{-3}
40-60	9.91	1.61×10^{-3}	8.63×10^{-4}
50-50	10.21	2.65×10^{-3}	2.32×10^{-3}
60-40	10.44	2.34×10^{-3}	1.21×10^{-3}

*U es la suma de cuadrados de la diferencia entre la absorbancia calculada y experimental

Los valores para la desviación estándar y la suma de cuadrados obtenidos, indican que SQUAD logra una convergencia de buena calidad para el SFF.



Tabla 9.10 Valores de p_3K_a obtenidos para NFF mediante SQUAD.

% EtOH-% H ₂ O	p_3K_a	σ	U*
60-40	9.36	4.44×10^{-3}	4.36×10^{-3}
65-35	9.53	2.82×10^{-3}	1.75×10^{-3}
75-25	9.96	3.81×10^{-3}	4.28×10^{-3}
77.5-22.5	10.13	4.76×10^{-3}	6.69×10^{-3}
80-20	10.30	4.76×10^{-3}	6.69×10^{-3}

*U es la suma de cuadrados de la diferencia entre la absorbancia calculada y experimental

Si bien los parámetros estadísticos U y σ indican que SQUAD logra una convergencia de buena calidad, el NFF en particular, mostró un comportamiento experimental poco estable. Los espectros $A=f(\text{pH}_{\text{operacional}})$ fueron determinados hasta que la lectura del pH operacional se mantuvo constante con el tiempo.

El efecto del disolvente sobre el equilibrio de disociación está íntimamente relacionado con la naturaleza de los fenómenos existentes entre las especies H^+ , HL, L^- y las moléculas de etanol y agua que conforman el medio. Al aumentar el contenido de agua, la constante dieléctrica se incrementa y el equilibrio de disociación tanto del SFF como del NFF es favorecido. Así mismo, la capacidad del agua para aceptar el protón ácido del SFF y del NFF es mayor que la del alcohol, por lo que este efecto también favorece la disociación y los valores de p_3K_a disminuyen. El efecto anterior es similar al observado en otros azocompuestos en medios semiacuosos^{35,36,37}

9.4 Simulación de Espectros Experimentales del SFF y NFF.

Como se sabe el sistema obedece la ley de aditividad de Beer, que expresada para un sistema de dos componentes queda de la siguiente manera:

(9.4.1)

$$A_S^{\lambda} = A_{\text{HA}}^{\lambda} + A_{\text{A}^-}^{\lambda}$$



En la ecuación anterior A_S^λ es la absorción total del sistema a una longitud de onda λ , A_{HA}^λ y A_A^λ son las contribuciones de las especies ácida y básica respectivamente, a la absorción total del sistema.

De la definición de la ley de aditividad de Beer y sabiendo que $X_{HA} \text{ ó } A = C_{HA} \text{ ó } A / C_0$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$A_S^\lambda = (\epsilon_{HA}^\lambda X_{HA} C_0 + \epsilon_A^\lambda X_A C_0)_{pH} \quad (9.4.2)$$

En donde el subíndice indica que es a un valor de pH constante. La ecuación anterior permite obtener los espectros de las especies individuales y/o de mezclas.

En las figuras siguientes se trazan los espectros simulados y experimentales para diferentes valores de pH* para ambos colorantes.

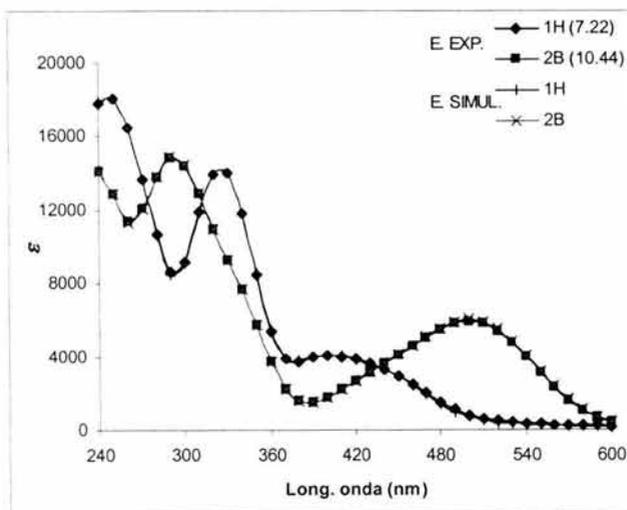


Fig. 9.16 Espectros de absorción simulados y experimentales del SFF para el sistema 4% en volumen de Etanol

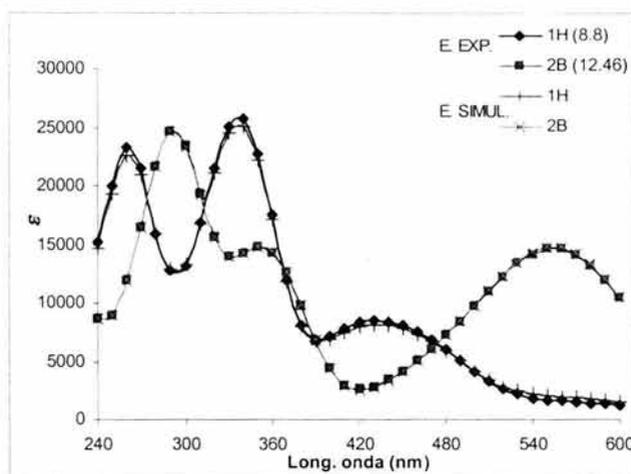


Fig. 9.17 Espectros de absorción simulados y experimentales del NFF para el sistema 75% en volumen de Etanol

De las figuras anteriores se puede ver que los espectros teóricos y experimentales tanto para el sistema del SFF y del NFF son muy similares por lo cual se puede decir que SQUAD simula de manera adecuada los datos experimentales. El mismo comportamiento se observa para ambos colorantes en los demás sistemas por lo que se omiten.



9.5 Diagrama de Distribución de Especies (DDE)

Como los valores de pK_a han sido estimados, es posible realizar los DDE en los diferentes sistemas.

El equilibrio a considerar es el siguiente:



cuya constante de disociación es la siguiente:

$$K_a = \frac{[L^-][H^+]}{[HL]} \quad (9.5.1)$$

o bien:

$$pK_a = pH - \log \frac{[C_L]}{[C_{HL}]} \quad (9.5.2)$$

Aquí L^- representa a la forma básica, mientras que HL representa la ácida.

Los diagramas fueron construidos considerando que la concentración total, C_o , de las dos formas del SFF en el sistema es de $5.043 \times 10^{-5} M$ y para el NFF es de $2.696 \times 10^{-5} M$, es decir:

$$C_o = C_{HL} + C_L \quad (9.5.3)$$

La fracción de una especie se define como:

$$X_i = \frac{C_i}{C_o} \quad (9.5.4)$$

donde X_i es la fracción de la especie "i", C_i es su concentración y C_o es la concentración total del sistema.



Por lo cual, la fracción de la especie ácida del SFF es:

(9.5.5)

$$X_{HL} = \frac{C_{HL}}{C_0}$$

Si despejamos C_L de la ecuación 9.5.2 y sustituimos en la ecuación 9.5.5, se obtiene:

(9.5.6)

$$X_{HL} = \frac{C_{HL}}{C_{HL} + 10^{(pH - pK_a)} C_{HL}}$$

Simplificando la ecuación anterior:

(9.5.7)

$$X_{HL} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}}$$

Al conocer la fracción de HL es posible conocer la fracción de la especie L^- , ya que por definición:

(9.5.8)

$$X_{HL} + X_L = 1$$

Una vez que se definió lo anterior, es posible calcular las fracciones de las especies ácida y básica del SFF y NFF, los resultados se muestran en las figuras siguientes:

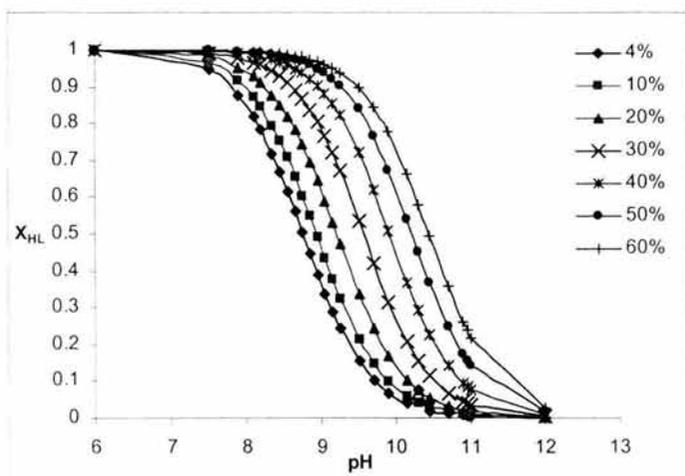


Fig. 9.18 Fracción de la forma ácida (HA) del SFF en función del pH
Porcentaje en volumen de etanol $T=25^{\circ}\text{C}$ $I=0.05\text{M}$

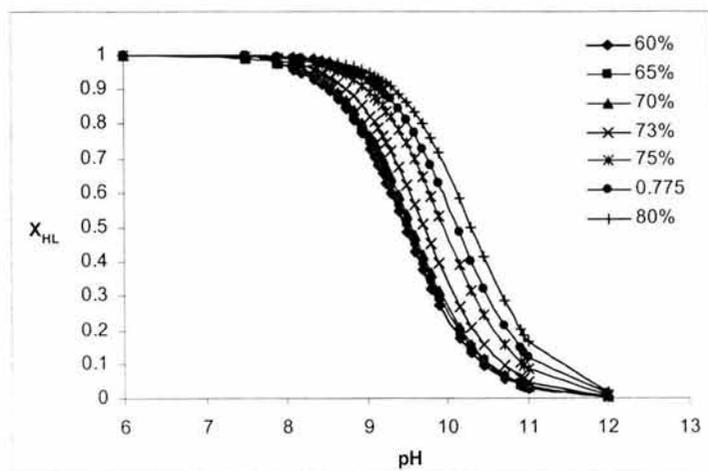


Fig. 9.19 Fracción de la forma ácida (HA) del NFF en función del pH
Porcentaje en volumen de etanol $T=25^{\circ}\text{C}$ $I=0.05\text{M}$



Como puede observarse en ambas gráficas, el intervalo de pH en el cual predomina la especie ácida se incrementa a medida que el porcentaje de etanol aumenta. Esto se debe a que la molécula de agua es más polar, lo cual favorece en mayor grado la reacción de disociación del colorante.

9.6 Determinación de las constantes de acidez del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en medio acuoso

Debido a la baja solubilidad que presenta el 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y el 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en medio acuoso, no fue posible la determinación directa del valor de pKa. La determinación de este valor se realizó mediante dos métodos:

- Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky
- Aplicación de una regresión multiparamétrica

9.6.1 Extrapolación del pKa en agua usando la función de Yasuda-Shedlovsky^{8,9,10}

9.6.1.1 Resultados para el SFF

Se empleó la función de Yasuda-Shedlovsky, $p_s K_a + \log [H_2O]$ vs $(1/\epsilon) \cdot 100$, para realizar la extrapolación de la constante de disociación en medio acuoso. Para tal efecto, se tomaron en cuenta los valores experimentales de constantes de acidez en las diferentes mezclas agua:etanol (96:4, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 y 40:60) que tuvieran una tendencia lineal. Así, se eligieron los primeros cinco puntos, como se muestran en la figura siguiente:

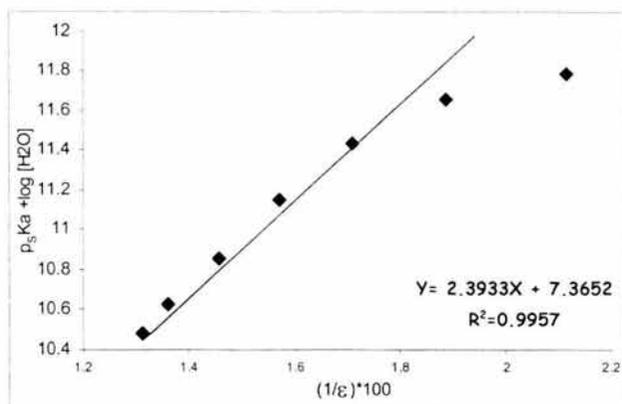


Fig.9.20 Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky para el SFF
 $C_0=5.043 \times 10^{-5} M$ $T=25^\circ C$ $I=0.05 M$

De esta manera al sustituir los valores de $[H_2O]$ y de ϵ para agua pura, el valor de pK_a en medio acuoso es: $pK_{\text{agua}} = 8.67 \pm 0.20$ con un intervalo de confianza del 95%.

El método de Yasuda-Shedlovsky es generalmente aplicable cuando los valores de ϵ (constante dieléctrica) son mayores a 50. A valores de ϵ menores la función $p_s K_a + \log [H_2O] = (1/\epsilon) \cdot 100$ tiende a desviarse de la linealidad. Es por esto que en la gráfica anterior los dos últimos puntos se desvían y no se tomaron en cuenta para la extrapolación del pK_a .

9.6.1.2 Resultados para el NFF

Se determinó el valor de la constante de disociación en medio acuoso de la misma forma que para el SFF. Se seleccionaron los valores experimentales de constantes de acidez en las diferentes mezclas agua:etanol (40:60, 35:65, 25:75, 22.5:77.5 y 20:80) que tuvieran una tendencia lineal.

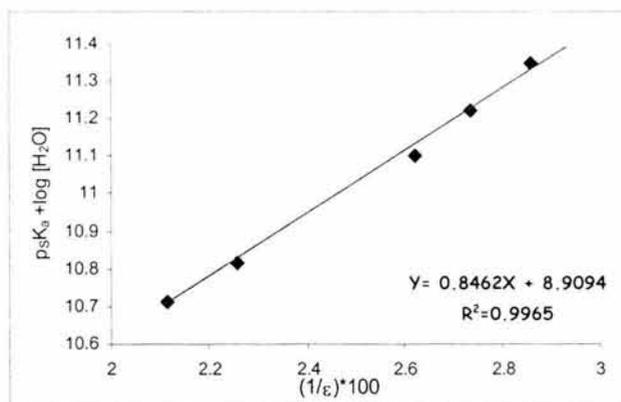


Fig. 9.21 Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky para el NFF
 $C_0 = 2.696 \times 10^{-5} M$ $T = 25^\circ C$ $I = 0.05 M$

El valor de pK_a en medio acuoso fue $pK_{a,agua} = 8.25 \pm 0.10$ con un intervalo de confianza del 95%.

Estabilidad del sistema NFF

En particular, este compuesto presentó un comportamiento poco estable. Las lecturas de absorbancia y pH variaban constantemente por lo que todas las medidas se tomaron hasta que el sistema alcanzó el equilibrio.

9.6.2 Extrapolación del pK_a en agua mediante regresión multiparamétrica

Extrapolación para SFF

El valor de la constante de acidez del SFF en medio acuoso calculado mediante una regresión multiparamétrica que considera algunos parámetros empíricos, descritos en el capítulo 4, se obtuvo utilizando la ecuación siguiente:



(9.6.1)

$$pKa = a + b \left(\frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1} \right) * 100 + cE_T^N$$

El término $\frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1}$ toma en cuenta las interacciones electrostáticas, las cuales son el resultado de la constante dieléctrica del medio; el término E_T^N es una medida combinada de dipolaridad/polarizabilidad* y de la acidez de Lewis. El término a es la cantidad estadística que corresponde al valor del pka en fase gaseosa o en un disolvente inerte. Los valores de b y c son los coeficientes de regresión que describen la sensibilidad de cada propiedad a los diferentes mecanismos de interacción soluto/disolvente.

A partir de una regresión múltiple se obtiene la ecuación siguiente:

(9.6.2)

$$pKa = 157.275 - 3.00 \left(\frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1} \right) * 100 - 1.467E_T^N$$

Al sustituir los valores $\left(\frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1} \right) * 100 = 49.0482$ y $E_T^N = 1$ en agua pura en la ecuación 9.6.2, se obtiene del valor de pKa del SFF en medio acuoso.

Así el valor de pKa obtenido es:

$$pK_a = 8.66$$

Como puede verse, este valor de pKa , coincide con el obtenido mediante la extrapolación de Yasuda-Shedlovsky con $R^2=0.999$, una $\sigma=0.016$ y $n = 5$. Los coeficientes de regresión b y c , que anteceden al término de Kirkwood y a E_T^N

* El término polarizabilidad se refiere a la capacidad de la nube electrónica de un ion o molécula a deformarse bajo la influencia de cargas cercanas o dipolos cercanos. La deformación de la nube electrónica crea un dipolo en el ion o molécula.



respectivamente, indican que tanto las interacciones no específicas como específicas inciden sobre el valor de pK_a .

Extrapolación para NFF

Para este colorante las correlaciones multiparámetricas se ajustaron mejor cuando se usaron los parámetros $\left(\frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1}\right)$ y B_{KT} . Esto probablemente se debe al carácter básico de este compuesto debido al sustituyente NO_2 .

A partir de una regresión múltiple se obtiene la ecuación siguiente: (9.6.3)

$$pK_a = 96.165 - 1.786 \left(\frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1} \right) * 100 - 0.508 B_{KT}$$

Al sustituir los valores $\left(\frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1}\right) * 100 = 49.0482$ y $B_{KT} = 0.77$ en agua pura en la ecuación 9.6.3, se obtiene del valor de pK_a del NFF en medio acuoso.

Así el valor de pK_a obtenido es:

$$pK_a = 8.15$$

Como puede verse, este valor de pK_a , coincide con el obtenido mediante la extrapolación de Yasuda-Shedlovsky con $R^2 = 0.998$, una $\sigma = 0.023$ y $n = 5$. Los coeficientes de regresión b y c , que anteceden al término de Kirkwood y a B_{KT} respectivamente, indican que tanto las interacciones no específicas como específicas inciden sobre el valor de pK_a .



CONCLUSIONES



- a) Se establecieron las condiciones experimentales más adecuadas (fuerza iónica, temperatura, atmósfera de nitrógeno, concentración de reactivos, intervalo de composición de las mezclas, etc.) para determinar las constantes de acidez en medios agua-etanol.
- b) El número de especies absorbentes, determinadas por TRIANG, fue de 2 para ambos colorantes.
- c) Se determinaron espectrofotométricamente las constantes de acidez del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol en medios agua-etanol por métodos computacionales.
- d) Se obtuvieron los valores de pKa en agua para SFF y NFF por el método de Yasuda-Shedlovsky y variación multiparamétrica involucrando los parámetros empíricos de polaridad: E_T^N y el término de Kirwood para SFF y B_{KT} , Kirwood para NFF.

Siendo los valores:	pKa SFF	pKa NFF
Por método de Yasuda-Shedlovsky:	8.67 ± 0.20	8.25 ± 0.10
Por regresión multiparamétrica:	8.66	8.15

- e) La regresión multiparamétrica pone de manifiesto que las interacciones específicas y no específicas, soluto-disolvente están involucradas.



REFERENCIAS



1. Marmion, M. Daniel, Handbook of U.S. Colorants Food, Drugs, Cosmetics and Medical Devices.
2. Solomons, T. W. G., Química Orgánica, 2nda. Ed., Limusa-Wiley, Méx., D.F., 1995.
3. Combes, R. D., Haveland, S., The Journal of Histochemistry and Cytochemistry, 38, 3, 1990.
4. Barel, André O., Handbook of Cosmetic, Science and Technology, Marcel Decker INC., New York, 2000.
5. Galindo, Campos A., "Formación de azocompuestos a partir de anilinas vía oxidación con MNO_2 soportado en bentonita" Tesis de Licenciatura. FES-Cuautitlán. UNAM, México, 1989.
6. Patai, S., The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups, Vol. 2, John Wiley & Sons, 1997.
7. Irie, Masahiro, Photochromism: Memories and Switches. Am. Chem. Soc., 2, 100, (2000).
8. Yasuda, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 32, 492, (1959).
9. Shedlovsky, T., B. Pesce (Ed), Electrolytes, Pergamon, New York, 1962.
10. Avdeef, A., J. E. A. Comer, S. J. Thomson, Anal. Chem., 65, 42, (1993).
11. Legget, D. J., W.A.E. McBryde, Anal. Chem., 47, 1065, (1975).
12. Morales Pérez, A., "Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros programas computacionales", Tesis de maestría en Fisicoquímica, FES-Cuautitlán, UNAM, México, 1993.



13. Weininger, S. J., *Química Orgánica*, Interamericana, Mex., D.F., 1975.
14. Otterstötter, G., *Coloring of food, drugs and cosmetics*, Borrad, Marcel Dekker, Inc., 1999.
15. Kirk, *Enciclopedia de Tecnología Química*, 3a. ed., Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1979.
16. Kirk, *Enciclopedia de Tecnología Química*, 3a. ed., Vol. 3, Wiley-Interscience, New York, 1979.
17. Seyhan, E., *Química Orgánica estructura y reactividad*, Tomo 2, Ed. Reverté, S.A., 2000.
18. Wade, L. G., *Química Orgánica*, 2a ed., Prentice-Hall, Méx., D.F., 1999.
19. Morrison, R. T., *Química Orgánica*, Fondo Educativo Interamericano, 1973.
20. Moya, Hernández, M. del R., "Estudio espectrofotométrico del sistema lantano-4-(2-pyridilazo) resorcinol en medio acuoso", Tesis de licenciatura. FES-Cuautitlán. UNAM, México, 1994.
21. Kirk, *Enciclopedia de Tecnología Química*, 3a. ed., Vol. 5, Wiley-Interscience, New York, 1979.
22. Seyhan, E., *Química Orgánica estructura y reactividad*, Tomo 1, Ed. Reverté, S.A., 2000.
23. Bates, R. G., *Electrometric pH determinations*, Chapman & May, LTD., London, 1954.
24. Popovich, O. y Tomkins R. P. T., *Nonaqueous Solution Chemistry*. Edit. John Wiley & Sons, U.S.A., 1981.
25. Harris, D.C., *Análisis Químico Cuantitativo*, Iberoamérica, Méx., 1999.



-
26. Ramette, Richard W., *Equilibrio y Análisis Químico*
27. Christian, G. D., *Analytical Chemistry*, 5^a ed., John Wiley & Sons, N.Y., 1994.
28. Skoog, Douglas A., *Análisis Instrumental*, Nueva Ed. Interamericana, México, 1986.
29. Laitinen, W., *Análisis Químico*, Reverté, Méx., 1982.
30. Pérez Caballero, G., Cassir M., *Sociedad Química de México*, 26, 30, 1986.
31. Barbosa, J., D. Barrón, R. Bergés, S. Buti, V. Sanz-Nebot, *Int. J. Pharm.*, 160, 173, (1998).
32. Barbosa, J., G. Fonrodona, I. Márquez, V. Sanz-Nebot, I. Toro, *Anal. Chem. Acta.*, 351, 397 (1997).
33. Kelenen, J., *Dyes and Pigments*, 2, 73 (1981).
34. Sommer, L., *Analytical Absorption Spectrophotometry*, Elsevier, Hungary, 1989.
35. Barbosa, J., R. Bergés, V. Sanz-Nebot, I. Toro, *Int. J. Pharm.*, 149, 213 (1997).
36. Barbosa, J., I. Toro, V. Sanz-Nebot, *Anal. Chem. Acta.*, 347, 295 (1997).
37. Barbosa, J., I. Márquez, G. Fonrodona, D. Barrón, R. Bergés, *Anal. Chem. Acta.*, 347, 385 (1997).
38. Rived, F., I. Canals, E. Bosch, M. Roses, *Anal. Chem. Acta.*, 439, 315 (2001).
39. Marcus, Y., Y Migron, *J. Phys. Chem.*, 95, 400 (1991).



40. Chatterjee, P., S. Bagchi, *J. Phys. Chem.*, 95, 3311 (1991).

41. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2a ed., VCH, N.Y., 1988.



APENDICES



APENDICE I



OBTENCIÓN, PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL 2-(4-SULFOFENILAZO)-4-FENILFENOL Y 2-(4-NITROFENILAZO)-4-FENILFENOL

Reactivos:

- p-Sulfoanilina
- p-Nitroanilina
- NaNO_2 pureza 100%
- HCl concentrado
- NaOH al 10%
- Agua destilada

a) Obtención de 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol

En la literatura encontramos diversas formas para obtener azoderivados, las cuales incluyen condiciones alcalinas y ácidas, en diferentes medios.

Debido a que en las reacciones de copulación encontramos reacciones laterales en cada síntesis, se debe buscar las condiciones más favorables para la obtención de los productos deseados. Tomando en cuenta esto, se llevó a cabo la síntesis y la purificación que a continuación se describe.

Los compuestos fueron preparados por la copulación azoica de las sales de 4-sulfofenildiazonio y 4-nitrofenildiazonio respectivamente con una solución acuosa y alcalina de 4-fenilfenol. La purificación del compuesto se realizó mediante cromatografía en columna (hexano:acetato de etilo 70:30 para 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 80:20 para 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol, en SiO_2 de 230-240 mallas. La estructura del compuesto fue verificada mediante análisis espectroscópico y la pureza mediante cromatografía en capa fina.



Disoluciones de los reactivos:

1. Disolución de Nitrito de Sodio:

Un equivalente de NaNO_2 (99% pureza) se disuelven en 5 ml de agua destilada con hielo y se agrega poco a poco 1.5ml de HCl concentrado, obteniendo una solución azul claro, evitando la formación de humos café.

2. Disolución de la *p*-sulfoanilina y *p*-nitroanilina:

Un equivalente de *p*-sulfoanilina y *p*-nitroanilina se coloca en 5ml de agua destilada, se adicionan poco a poco 6 ml de HCl concentrado agitando hasta obtener una suspensión homogénea.

3. Solución de *p*-fenilfenol:

Un equivalente de *p*-fenilfenol se coloca en 5ml de agua destilada, se adicionan poco a poco 17ml de NaOH al 10% y se agita hasta obtener una suspensión homogénea.

Formación de la sal de diazonio

La solución de *p*-sulfoanilina o *p*-nitroanilina se agrega poco a poco al NaNO_2 , manteniendo una temperatura entre 3-4°C mediante un baño de hielo y agitando la mezcla de reacción magnéticamente. Al terminar la adición, se mantiene la agitación durante 30min y adquiere un color café.



Figura I.1 Formación de la sal de diazonio.



Reacción de copulación.

Para obtener un buen rendimiento de 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol o 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol, se debe agregar la sal de diazonio al *p*-fenilfenol y no al revés. Esta adición debe realizarse manteniendo la temperatura entre 5-10°C y agitando la mezcla de adición magnéticamente durante 30 minutos. El producto se filtra a vacío en un embudo Büchner.

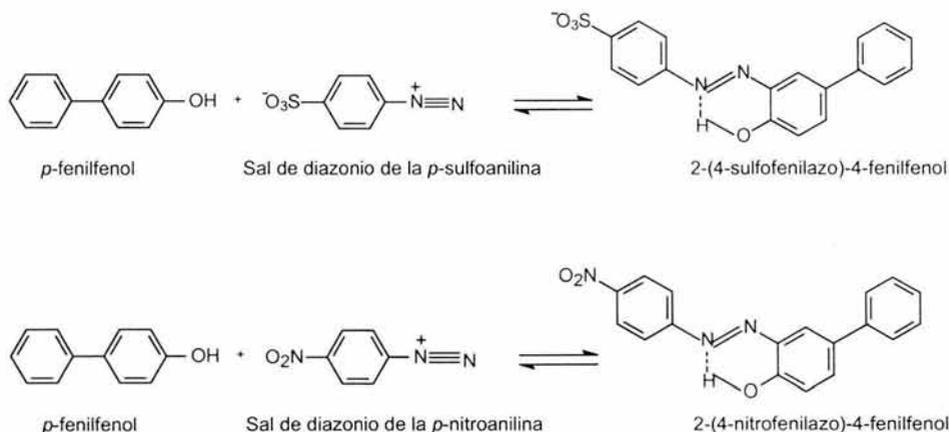


Figura I.2 Reacción de copulación.

b) Purificación de 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol.

La purificación de los productos fue realizada mediante cromatografía en columna empleando gel de sílice Merck 230-700 mesh como fase fija, y como eluyente el sistema $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{AcOEt}$ 70:30 para 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 80:20 para 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol.



c) Caracterización de 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol y 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol.

Los espectros de absorción infrarroja se determinaron en un espectrofotómetro para esa región del espectro electromagnético Nicolet FT-SX empleando la técnica en pastilla (KBr).

A su vez, la espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA mediante la técnica de impacto electrónico (EMIE). Y los diferentes experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) fueron realizados en un espectrómetro Varian Gemini a 300 y 75 MHz por núcleos de ^1H y de ^{13}C respectivamente empleando TMS como referencia interna. A su vez el punto de fusión se determinó en un equipo Fisher-Jonhs, y no fue corregido

Los resultados del análisis elemental fueron:

Tabla I.1 Análisis Elemental

Compuesto	Análisis	Resultados Calculados	% Diferencia
NO_2	Carbon 67.40 %	67.71 %	-0.31
	Hidrógeno 4.41 %	4.10 %	0.31
	Nitrógeno 12.63 %	13.16 %	-0.53
SO_3	Carbon 56.59 %	57.44 %	-0.85
	Hidrógeno 3.80 %	3.48 %	0.32
	Nitrógeno 7.31 %	7.44 %	-0.13

2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol.

Sólido cristalino rojo oscuro; sal de sodio; análisis elemental 56.59% C, 3.80% H, 7.31% N $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$; IR cm^{-1} (KBr): 3434.18 y 3060.52 (O-H \cdots N), 1616.81 (N=N), 1511.94 (C=C), Espectro 1: RMN ^1H (300 MHz) CDCl_3 δ ppm: 12.29 (s, 1H, OH), 8.17 (d, 1H, H-3, $J_m=2.4$ Hz), 8.01 (d, 2H, H-3", 5", $J_o=8.7$ Hz), 7.66 (dd, 2H, H-2", 6", $J_o=8.4$ Hz), 7.66 (dd, 2H, H-2', 6', $J_o=8.4$



Hz y $J_m=2.4$ Hz), 7.66 (dd, 1H, H-5, $J_o=8.6$ Hz y $J_m=2.4$ Hz), 7.46 (d/d, 2H, H-3', 5', $J_o=8.4$ Hz y $J_m=2.4$ Hz), 7.35 (mc, 1H, H-4', J_o y J_m), 7.1(d, 1H, H-6, $J_o=8.6$ Hz). Espectro 4 y 4': RMN ^{13}C (75 MHz) $CDCl_3/TMS$ δ ppm: 154.0 (s, 1C, C-1"), 152.4 (s, 1C, C-1), 148.7 (d, 1C, C-4", 5"), 139.3 (s, 1C, C-1'), 137.8 (s, 1C, C-1), 133.8 (s, 1C, C-4), 131.4 (s, 1C, C-5), 128.4 (d, 2C, C-3', 5'), 128.0 (s, 1C, C-3), 126.7 (d, 2C, C-2', 6'), 126.6 (s, 1C, C-4'), 125.9 (d, 2C, C-3", 5"), 121.5 (d, 2C, C-2", 6"), 118.2 (s, 1C, C-6), Espectro 5. Todos los espectros mencionados se encuentran en el apéndice II.

2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol.

Sólido cristalino rojo oscuro; punto de fusión: 158-160°C; análisis elemental 67.40% C, 4.41% H, 12.63% N $C_{18}H_{13}N_3O_3$; composición elemental determinada por espectrometría de masa de alta resolución $FAB^+ C_{18}H_{13}N_3O_3$ (m/z 319.0961, estimado 319.0957 observado, error en ppm +1.2); IR cm^{-1} (KBr): 3106.8 y 2925.52 (O-H \cdots N), 1612.14 (N=N), 1587.64 (C=C), Espectro 2; EMIE (70 eV) m/z (%ar): 319 (100) M^+ , 291 (5) $[M-28]^+$, 197 (38) $[M-C_6H_4NO_2]^+$, 169 (100) $[M-C_6H_4NO_2-28]^+$ Espectro 3; RMN 1H (300 MHz) $CDCl_3$ δ ppm: 12.57 (s, 1H, OH), 8.39 (d, 2H, H-3", 5", $J_o=9$ Hz), 8.22 (d, 1H, H-3, $J_m=2.4$ Hz), 8.03 (d, 2H, H-2", 6", $J_o=9$ Hz), 7.69 (dd, 1H, H-5, $J_o=9$ Hz y $J_m=2.4$ Hz), 7.64 (dd, 2H, H-2', 6', $J_o=7.5$ Hz y J_m), 7.48 (d/d, 2H, H-3', 5', $J_o=7.5$ Hz), 7.37 (mc, 1H, H-4', $J_o=7.5$ Hz y J_m), 7.14 (d, 1H, H-6, $J_o=9$ Hz) Espectro 6; RMN ^{13}C (75 MHz) $CDCl_3/TMS$ δ : 154.0 (s, 1C, C-1"), 152.4 (s, 1C, C-1), 148.7 (d, 1C, C-4"), 139.3 (s, 1C, C-1'), 137.8 (s, 1C, C-1), 133.8 (s, 1C, C-4), 133.8 (s, 1C, C-5), 132.0 (s, 1C, C-3), 129.0 (d, 2C, C-3', 5'), 127.4 (s, 1C, C-4'), 126.6 (d, 2C, C-2', 6'), 125.0 (d, 2C, C-3", 5"), 122.9 (d, 2C, C-2", 6"), 119.0 (s, 1C, C-6), Espectro 7. Todos los espectros mencionados se encuentran en el apéndice II.

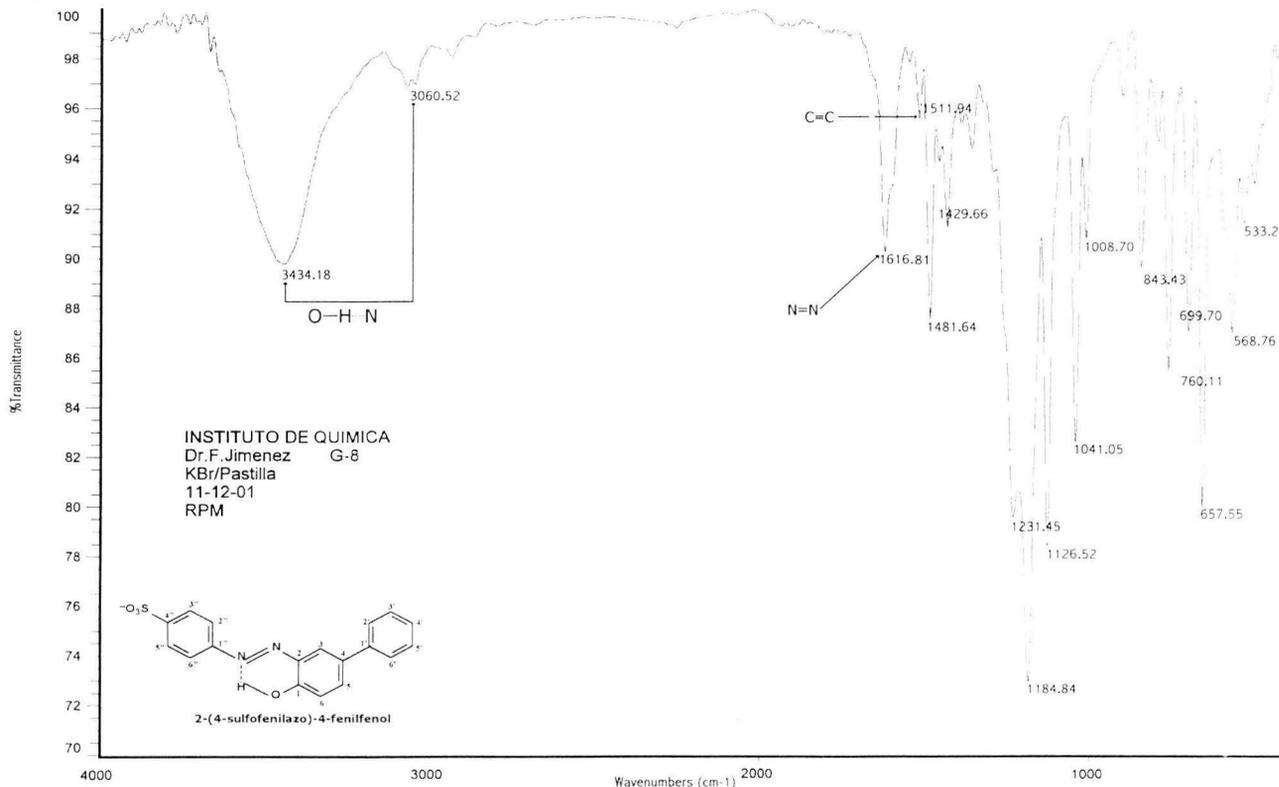


APENDICE II



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Infrarrojo

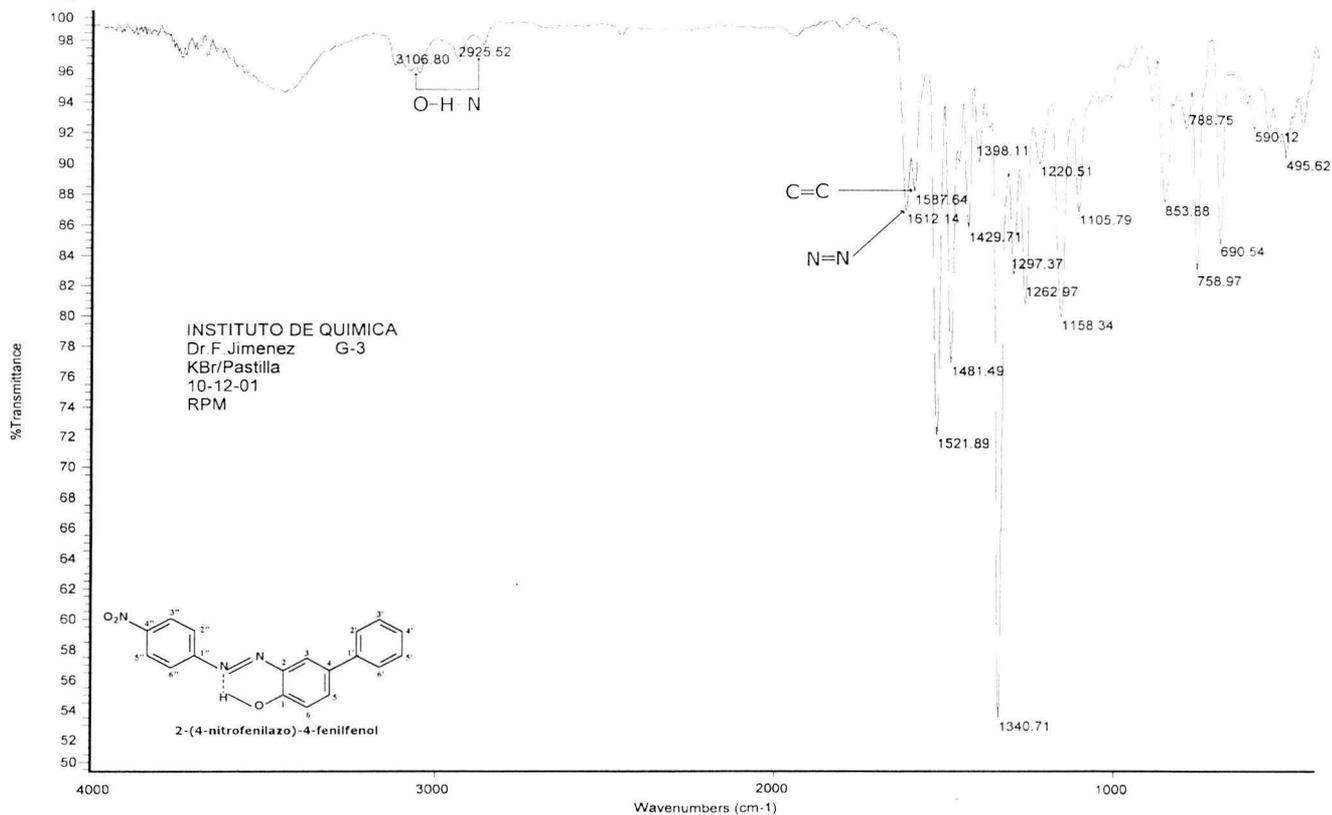


Espectro 1. Espectrometría de absorción infrarroja del 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol; obtenido en KBr.

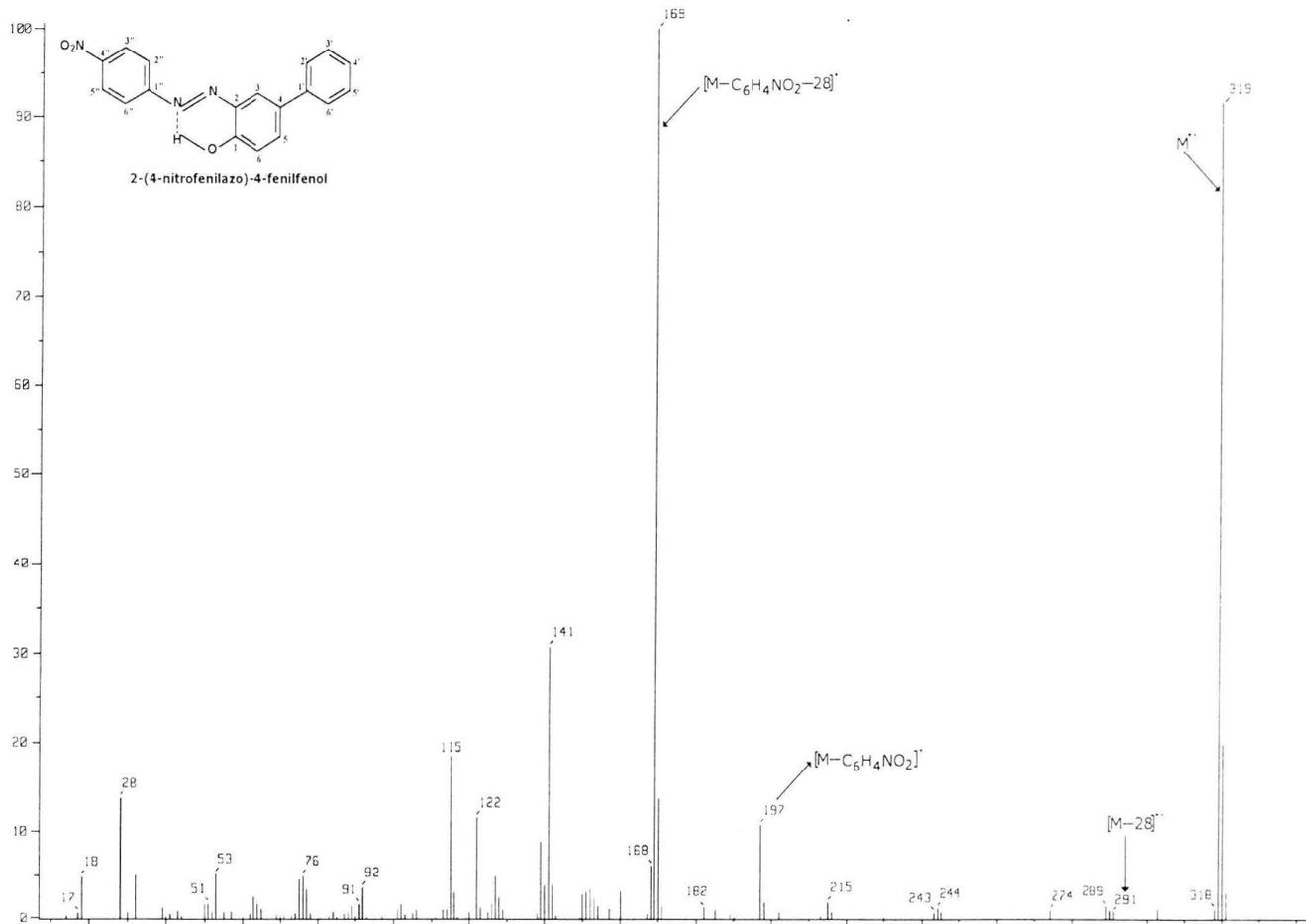


Instituto de Química, UNAM

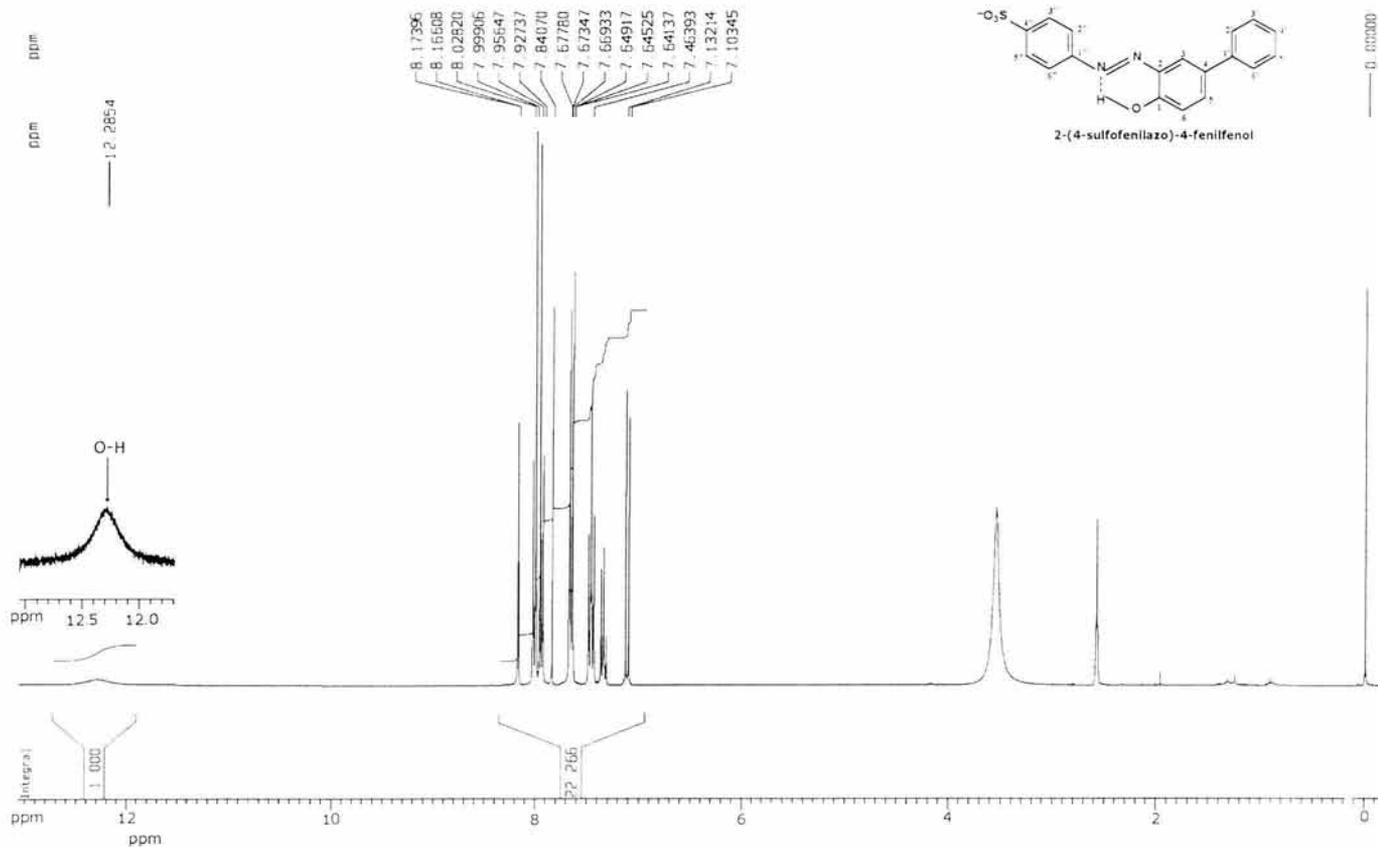
Laboratorio de Infrarrojo



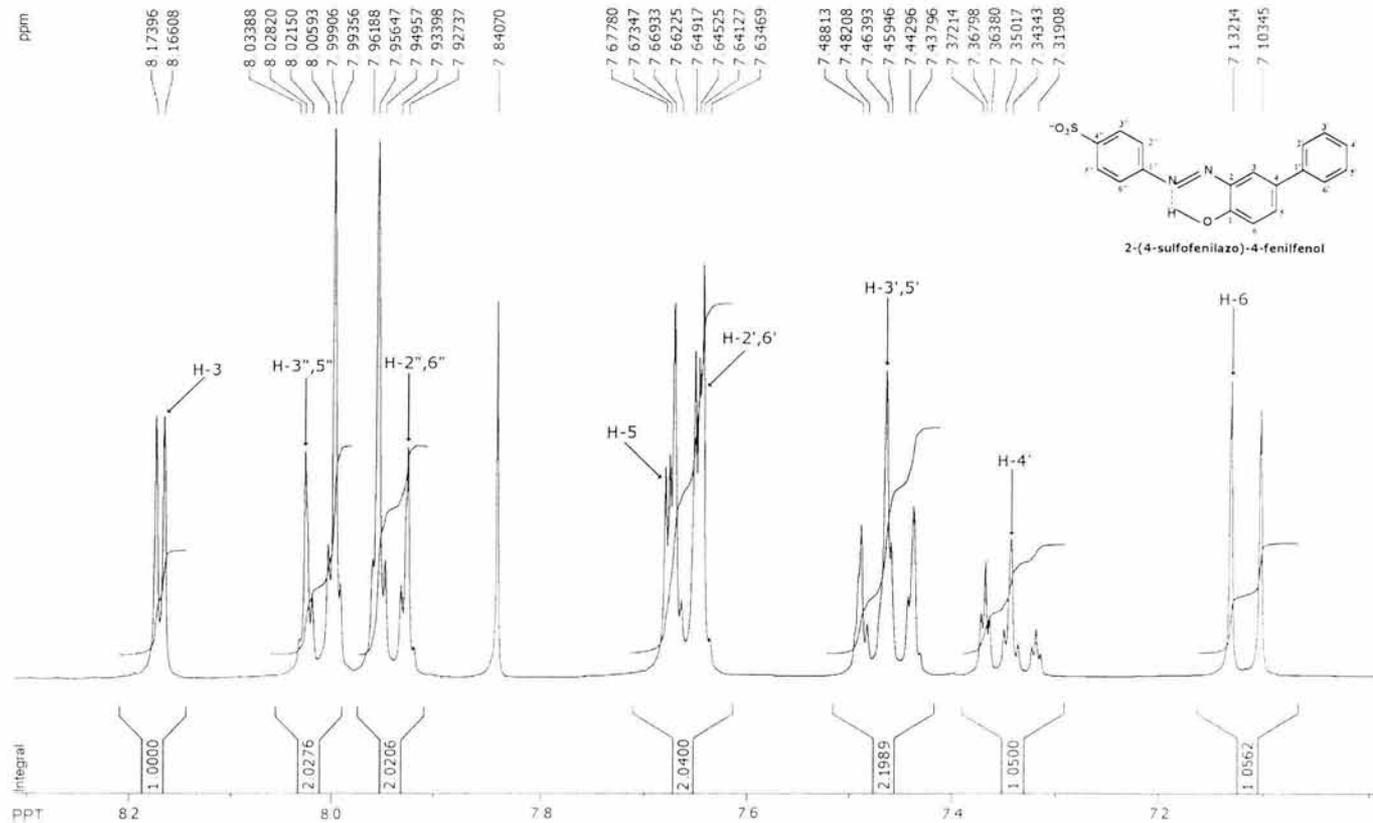
Espectro 2. Espectrometría de absorción infrarroja del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol; obtenido en KBr.



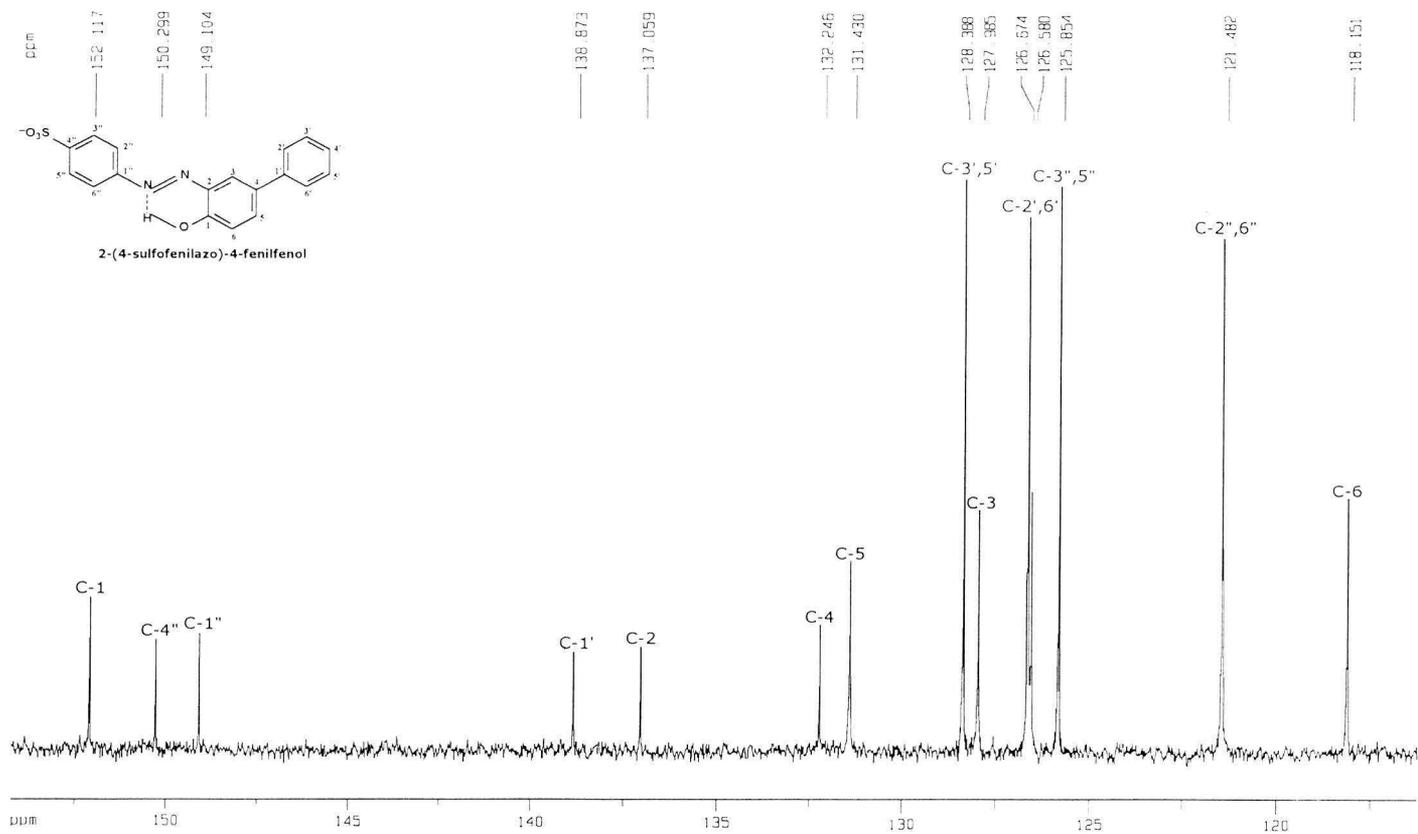
Espectro 3. Espectrometría de masas del 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol; obtenido a 70 eV mediante impacto electrónico.



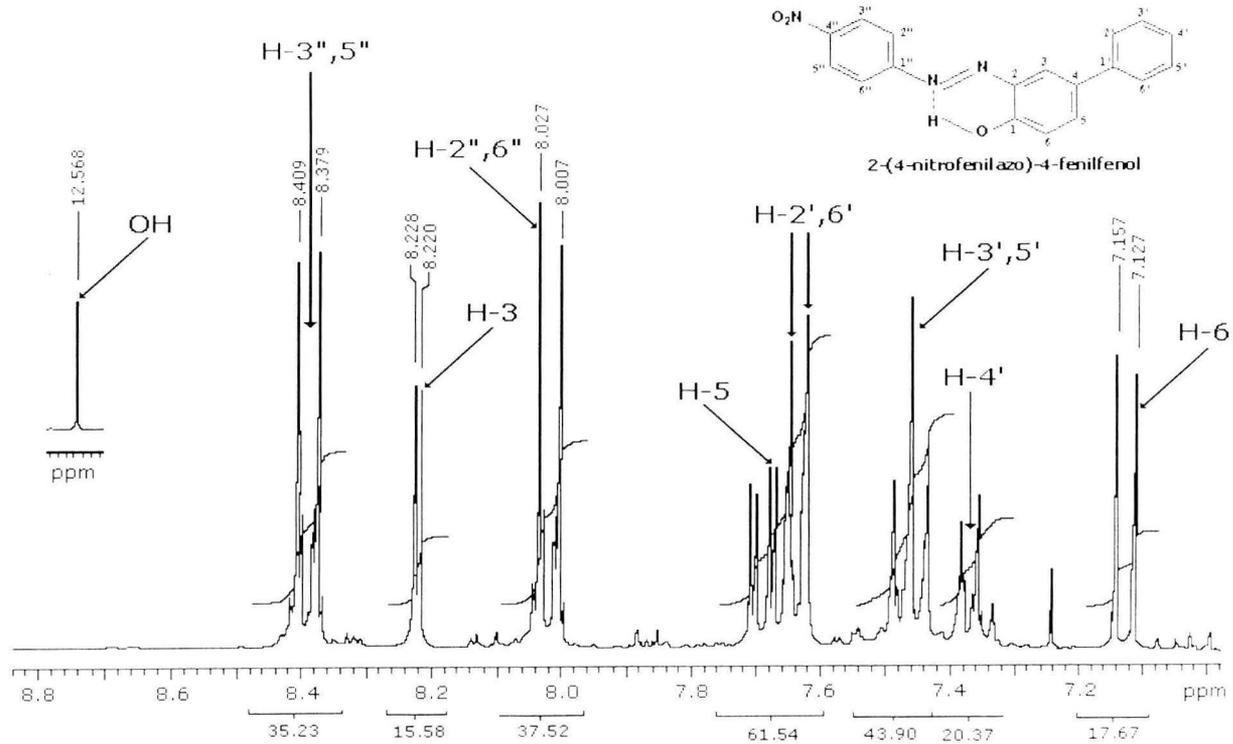
Espectro 4. Espectrometría de resonancia magnética nuclear protónica para el 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol; obtenido a 300 MHz.



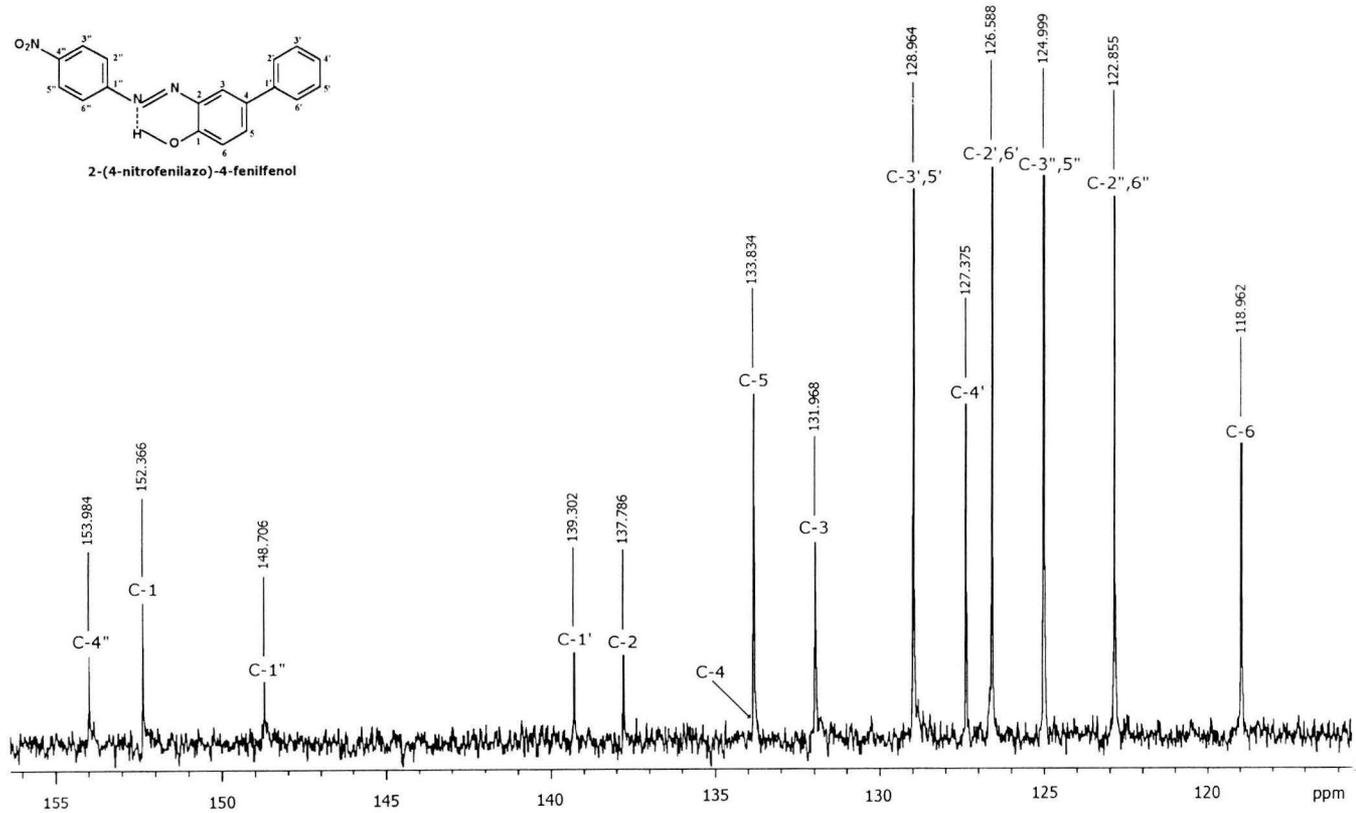
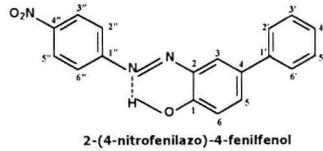
Espectro 4'. Espectrometría de resonancia magnética nuclear protónica para el 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol; obtenido a 300 MHz. (continuación).



Espectro 5. Espectrometría de resonancia magnética nuclear de ^{13}C determinado a 75 MHz, para el 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol.



Espectro 6. Espectrometría de resonancia magnética nuclear protónica para el 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol; obtenido a 300 MHz.



Espectro 7. Espectrometría de resonancia magnética nuclear de ^{13}C determinado a 75 MHz. para el 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol.



APENDICE III



DISCUSION QUIMICO-ESPECTROFOTOMÉTRICA

Espectrofotometría de absorción infrarroja (IR)

R=SO₃

Los datos de IR determinados mediante la técnica de pastilla, utilizando KBr, se observan en el espectro 1 del apéndice II. En éste se distinguen las bandas medianamente intensas y finas en 3434.18 y 3060.52 cm⁻¹ que fueron asignadas a las vibraciones del enlace (O-H^δ-N) sugeridas para la molécula en estudio. Además, se observan bandas características para enlaces σ-π en 1616.81 y 1511.94 cm⁻¹ asignadas a los sistemas (N=N) y (C=C) respectivamente.

R=NO₂

Los datos de IR se observan en el espectro 2 del apéndice II. En este se distinguen las bandas en 3106.8 y 2925.52 cm⁻¹ que fueron asignadas a las vibraciones del enlace (O-H^δ...N), se observan bandas características para enlaces σ-π en 1612.14 cm⁻¹ para (N=N), 1587.64 cm⁻¹ para (C=C).

Espectrometría de masas

R=NO₂

Los datos de EMIE del NFF se muestran en el espectro 3; en éste destaca el fragmento m/z 319 con abundancia relativa del 100% asignado inequívocamente al ion molecular, dado que es consistente con el peso molecular esperado, lo cual se valida al correlacionarse con el valor obtenido mediante alta resolución 319.0961 uma (estimado m/z 319.0957, error en ppm +1.2). Así mismo se determinó la respectiva composición mediante análisis elemental del producto estudiado como C₁₈H₁₃N₃O₃. A su vez, los picos restantes permitieron establecer el patrón de fragmentación propuesto y representado en la fig. siguiente:

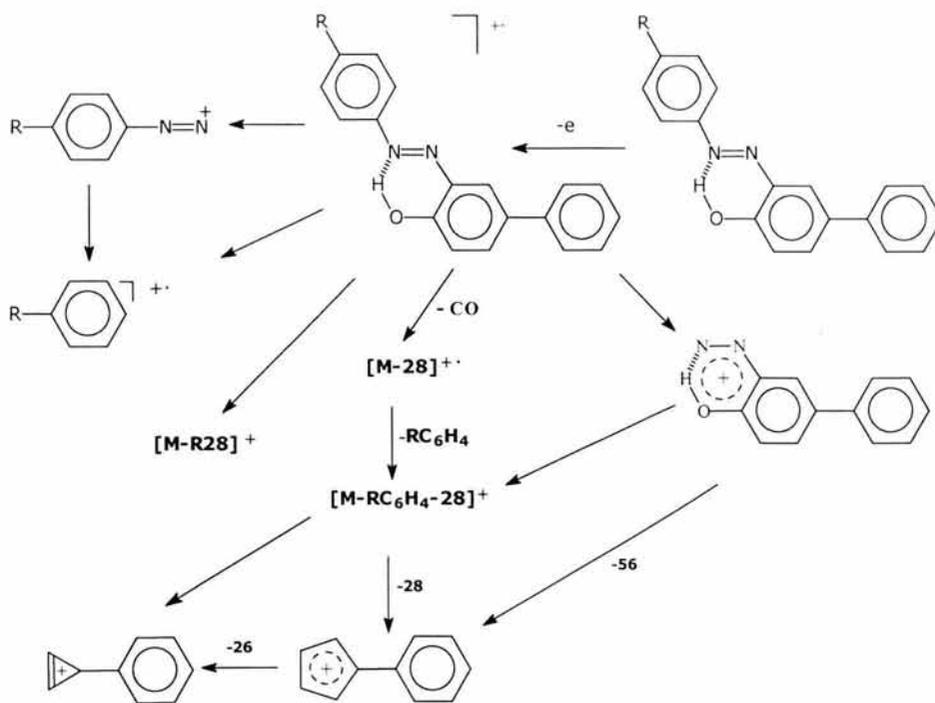


Figura III.1 Patrón de Fragmentación General



Resonancia magnética nuclear

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear del ^1H , ^{13}C , pone en evidencia la estructura de la molécula obtenida. Además, mediante HETCOR / C-H se confirmó la conectividad esperada de acuerdo con la estructura propuesta.

R=SO₃

Primeramente se pudieron asignar las señales correspondientes a carbono 13 (apéndice II, espectro 5) apoyándose en un experimento APT mediante el cual se distinguen los carbonos cuaternarios de los primarios, discriminando a la par las señales que dada su abundancia relativa son indicativas para dos carbonos (128.4, 126.7, 125.9, 121.5 ppm), de las restantes que presentan un solo carbono.

R=NO₂

De igual manera primero se asignaron las señales correspondientes a carbono 13 (apéndice II, espectro 7) apoyándose en un experimento APT mediante el cual se distinguen los carbonos cuaternarios de los primarios, discriminando a la par las señales que dada su abundancia relativa son indicativas para dos carbonos (129.0, 126.6, 125.0, 122.9 ppm), de las restantes que presentan un solo carbono.

Con respecto a las asignaciones de las señales de los protones, se procedió en dos partes.

Para el SFF, en primera instancia, se propusieron los desplazamientos químicos para H-3, H-5 y H-6 centrados en 8.17, 7.66, 7.1 respectivamente con base a los argumentos siguientes: la señal en 8.17 es doble con una constante de acoplamiento meta (2.4 Hz) condición única para H-3 acoplada a H-5; el valor de 7.66 ppm se propuso para H-5, aquí se observó una señal dd con acoplamientos orto ($J_o=8.6$ Hz) y meta ($J_m=2.4$ Hz) debida a la interacción con H-6 y H-3 respectivamente.



Para el NFF se propusieron los desplazamientos químicos para H-3, H-5 y H-6 centrados en 8.22, 7.69, 7.14 respectivamente con base a los argumentos siguientes: la señal en 8.22 es doble con una constante de acoplamiento meta (2.4 Hz) condición única para H-3 acoplada a H-5, el valor de 7.69 ppm se propuso para H-5, aquí se observó una señal dd con constantes de acoplamiento orto y meta ($J_o=9\text{Hz}$ y $J_m=2.4\text{Hz}$), debida a la interacción con H-6 y H-3 respectivamente.



APENDICE IV



FUERZA IONICA CONSTANTE

La fuerza iónica para los dos colorantes se mantuvo constante e igual a 0.05M mediante la adición de una solución de $[HCl]=0.04M$ y $[NaCl]=0.05M$ a una solución de $[NaOH]=0.01M$ y $[NaCl]=0.04M$ a continuación se ilustra el cálculo de la fuerza iónica del sistema en función del volumen de ácido clorhídrico agregado.

Primero se estableció la tabla de concentraciones molares.

Tabla IV.1 Tabla de concentraciones molares

Reacción	OH^-	H^+	\leftrightarrow	H_2O	Na^+	Cl^-
Inicio (V_0)	C_{B1}				$C_{B1}+C_{B2}$	C_{B2}
Agrega		VC_{A1}			VC_{A2}	$V(C_{A1}+C_{A2})$
$P_e / 2$ $V=3.125$	$\frac{V_0C_{B1}-VC_{A1}}{V_0+V_1}$	$\frac{\epsilon V_0C_{B1}}{V_0+V_1}$			$\frac{V_0(C_{B1}+C_{B2})+VC_{A2}}{V_0+V_1}$	$\frac{V(C_{A1}+C_{A2})+V_0C_{B2}}{V_0+V_1}$
P_e $V=6.25$	$\frac{\epsilon V_0C_{B1}}{V_0+V_1}$	$\frac{\epsilon V_0C_{B1}}{V_0+V_1}$			$\frac{V_0(C_{B1}+C_{B2})+VC_{A2}}{V_0+V_1}$	$\frac{V(C_{A1}+C_{A2})+V_0C_{B2}}{V_0+V_1}$
D.P.e. $V > 6.25$	$\frac{\epsilon V_0C_{B1}}{V_0+V_1}$	$\frac{VC_{A1}-V_0C_{B1}}{V_0+V_1}$			$\frac{V_0(C_{B1}+VC_{B2})+VC_{A2}}{V_0+V_1}$	$\frac{V(C_{A1}+VC_{A2})+V_0C_{B2}}{V_0+V_1}$

Donde :

C_{B1} = Concentración de hidróxido de sodio, $[NaOH]=0.01M$.

C_{B2} = Concentración de cloruro de sodio en la solución de hidróxido de sodio, $[NaCl]=0.04M$.

C_{A1} = Concentración de ácido clorhídrico, $[HCl]=0.04M$.

C_{A2} = Concentración de cloruro de sodio en la solución de ácido clorhídrico, $[NaCl]=0.05M$.

V_0 = Volumen inicial de la alícuota de hidróxido de sodio, $V_0= 25$ ml.

V = Volumen agregado de ácido clorhídrico.



A partir de la tabla de concentraciones molares se calcula la fuerza iónica en función del volumen (V) de ácido clorhídrico agregado utilizando la siguiente ecuación:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^j z_i^2 C_i$$

Donde: C_i = Concentración de cada especie iónica.

Z_i = carga de cada ión.

A continuación se expresan las ecuaciones de fuerza iónica para cada intervalo de volumen de HCl agregado.

Tabla IV.2 Ecuaciones para fuerza iónica

$P_e / 2$ $V = 3.125$	$I = \frac{1}{2} \left((-1)^2 C_{OH^-} + (1)^2 C_{Na^+} + (-1)^2 C_{Cl^-} \right)$ $I = \frac{1}{2} \left(\frac{V_o C_{B1} - V C_{A1}}{V_o + V} + \frac{V_o (C_{B1} + C_{B2}) + V C_{A2}}{V_o + V} + \frac{V_o C_{B2} + V (C_{A1} + C_{A2})}{V_o + V} \right)$
P_e $V = 6.25 \text{ mL}$	$I = \frac{1}{2} \left((1)^2 C_{Na^+} + (-1)^2 C_{Cl^-} \right)$ $I = \frac{1}{2} \left(\frac{V_o (C_{B1} + C_{B2}) + V C_{A2}}{V_o + V} + \frac{V_o C_{B2} + V (C_{A1} + C_{A2})}{V_o + V} \right)$
$D.P_e$ $V \geq 6.25 \text{ mL}$	$I = \frac{1}{2} \left((1)^2 C_{H^+} + (1)^2 C_{Na^+} + (-1)^2 C_{Cl^-} \right)$ $I = \frac{1}{2} \left(\frac{V C_{A1} - V_o C_{B1}}{V_o + V} + \frac{V_o (C_{B1} + C_{B2}) + V C_{A2}}{V_o + V} + \frac{V_o C_{B2} + V (C_{A1} + C_{A2})}{V_o + V} \right)$



APENDICE V



OBTENCION DE LOS VALORES DE δ

Los valores de δ están reportados en el libro de Popovich²⁴ para mezclas etanol-agua en porcentajes de peso. Debido a que en el desarrollo del presente trabajo se emplearon porcentajes diferentes, fue necesario calcular los valores correspondientes por extrapolación.

Para llevar a cabo lo anterior, los valores de δ originales fueron empleados para obtener ecuaciones que permitieron la interpolación de los porcentajes deseados. En la tabla V.1 se muestran las ecuaciones obtenidas así como el % peso de etanol en el cual pueden ser aplicadas y el valor de coeficiente de correlación R^2 .

Tabla V.1 Ecuaciones para determinar δ

% peso de etanol	Ecuación	R^2
20 a 80	$\delta = 0.11091 - 0.01359(\%p/p) + 5.44974E-4(\%p/p)^2 - 4.69136E-6(\%p/p)^3$	0.99959
0 a 20	$\delta = -0.00104 - 0.000743391(\%p/P) + 0.0000999355(\%p/p)^2$	0.99847

Estas ecuaciones permiten el cálculo de los valores de δ necesarios para la corrección de los valores de pH operacional.

Tabla V.2 Valores de δ reportados por Popovich a 25°C

% (wt) EtOH	Valor de δ
0	0.0000
20	0.0200
35	0.1000
50	0.2100
65	0.2400
80	0.1100
90	-0.400
100	-2.910



En las tablas V.3 y V.4 se muestran los valores de δ obtenidos para la corrección del pH operacional para los sistemas semiacuosos a 25°C obtenidos para cada colorante.

Tabla V.3 Valores de δ para 2-(4-sulfofenilazo)-4-fenilfenol

% (wt) EtOH	Valor de δ
3.19	-0.0023
8.08	-0.0005
16.52	0.0139
25.33	0.0400
34.54	0.0982
44.19	0.1695
54.29	0.2285

Tabla V.4 Valores de δ para 2-(4-nitrofenilazo)-4-fenilfenol

% (wt) EtOH	Valor de δ
54.28	0.2285
59.52	0.2420
70.37	0.2185
73.17	0.1966
76.00	0.1660



APENDICE VI



CÁLCULO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE MEZCLAS ETANOL AGUA

Deben obtenerse los valores de constante dieléctrica para las mezclas, ya que en la literatura no se encuentran los valores exactos que se utilizaron en este trabajo. Fue necesario obtener una ecuación que relacionara los valores de constante dieléctrica de la literatura con los de los sistemas para SFF y NFF; y así interpolar los valores deseados.

La ecuación que se obtuvo fue la siguiente:

$$\varepsilon = 78.07197934 - [(0.567237466)(\%(\text{wt})\text{EtOH})]$$

$$R^2 = 0.99889$$

Esta ecuación es válida para todo el intervalo de porcentaje de etanol a una temperatura de 25°C.

En las siguientes tablas se muestran los valores calculados para cada sistema de SFF Y NFF.

Tabla VI.1 Valores de ε para SFF

%(v) EtOH	%(W) EtOH	$\varepsilon_{\text{mezcla/real}}$
4	3.193	76.261
10	8.086	73.486
20	16.523	68.700
30	25.334	63.701
40	34.547	58.476
50	44.187	53.007
60	54.287	47.278



Tabla VI.2 Valores de ϵ para NFF

%(v) EtOH	%(W) EtOH	$\epsilon_{mezcla/real}$
60	54.287	47.278
65	59.519	44.310
75	70.372	38.155
77.5	73.169	36.568
80	76.001	34.961



APENDICE VII



DATOS PARA LA OBTENCIÓN DEL VALOR DE pKa DEL SFF Y NFF

Los datos que fueron empleados en la determinación de la ecuación que permite la obtención de los valores de pKa del SFF y NFF en agua por Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky y regresión multiparamétrica empleando parámetros de polaridad se muestran en las siguientes tablas.

Tabla VII.1 Parámetros empleados para la obtención de pKa del SFF

% (v) EtOH	%(wt.) EtOH	psKa	$(1/e_{mezcla})100$	$(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)*100$	ETN	[H ₂ O]	psK _A +log[H ₂ O]
4	3.193	8.757	1.311	49.023	0.981	53.178	10.483
10	8.086	8.932	1.361	48.986	0.951	49.854	10.630
20	16.523	9.207	1.456	48.916	0.901	44.315	10.854
30	25.334	9.564	1.569	48.832	0.852	38.775	11.153
40	34.547	9.914	1.711	48.728	0.803	33.236	11.436
50	44.187	10.215	1.886	48.598	0.761	27.697	11.658
60	54.287	10.443	2.115	48.431	0.74	22.157	11.789

Tabla VII.2 Parámetros empleados para la obtención de pKa del NFF

% (v) EtOH	%(wt.) EtOH	psKa	$(1/e_{mezcla})100$	$(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)*100$	BKT	[H ₂ O]	psK _A +log[H ₂ O]
60	54.287	9.365	2.115	48.430	0.573	1.346	10.711
65	59.519	9.527	2.257	48.326	0.583	1.288	10.815
75	70.372	9.961	2.621	48.060	0.630	1.141	11.103
77.5	73.169	10.129	2.735	47.977	0.642	1.096	11.224
80	76.001	10.302	2.860	47.885	0.654	1.044	11.347

El porcentaje en peso fue determinado mediante el cálculo de la cantidad de etanol en peso presente en cada sistema utilizando los valores de densidad.

$$\delta_{\text{EtOH}} = 0.7893 \text{ g/ml a } 25^{\circ}\text{C}$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9971 \text{ g/ml a } 25^{\circ}\text{C}$$