



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

AUTOASOCIACION DE FENOLES
EN DISOLVENTES INERTES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS

(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A :

SILVIA DEL SOCORRO PEREZ CASAS

MEXICO D. F.

1989

M-111269



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.

JURADO

Presidente: Dr. Francisco Guzmán López-Figueroa
Primer Vocal: Dr. Luis Angel Maldonado Graniel
Secretario: Dr. Alain Queré Thorent
Suplente: Dr. Luis Alfonso Torres Gómez
Suplente: M. en C. Jesús Gracia Fadrique

Lugar en donde se desarrolló este trabajo:

Laboratorio de Termofísica
Departamento de Física y Química Teórica
División de Ciencias Básicas
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México.

Sustentante:

Quím. Silvia del Socorro Pérez Casas

Silvia del Socorro Pérez Casas

Asesor:

Dr. Miguel Antonio Costas Basin

Miguel Antonio Costas Basin

Gracias Dr. Miguel Costas por todo lo que he recibido de ti: conocimiento, apoyo, confianza, la oportunidad de hacer esta tesis y tu valiosa amistad.

Agradezco al Dr. Donald Patterson su gentileza al discutir los resultados presentados en este trabajo durante su estancia en la UNAM en abril de este año.

Agradezco al Quím. Luis Miguel Trejo Candelas por haberme proporcionado los datos de los ciclohexanoles presentados en este trabajo antes de publicarlos.

Agradezco al Dr. Rafael Moreno Esparza por su ayuda en el aprendizaje del manejo del programa PC MODEL 2.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Programa de Apoyo al Posgrado) y a la Third World Academy of Science (TWAS) su apoyo a la realización de este trabajo.

Con todo mi amor:

A mis padres: David e Isabel.

A Roberto Amador, Felipe de la Sancha, Luis Pastor, Jesús Rodríguez, Luis Miguel, Arcadio Monroy, Luis Estrada y Rafael Dirzo.

A Rosy, Rosario, Rocío, Ro y Genoveva; Carmen y Fela; Socorro, Sonia y Josefa; Lupita y Susana.

A todos mis Maestros.

A mis sobrinas.

A todos mis alumnos.

A mis compañeros del Laboratorio de Termofísica.

Noviembre de 1989.

RESUMEN

La capacidad calorífica aparente fue medida para quince fenoles y otros ocho alcoholes (aromáticos, cíclicos y ramificados) en n-heptano a 25°C en el intervalo de concentración de 0 a 5% en peso de alcohol. El modelo de Treszczanowicz y Kehiaian para líquidos asociados en disolventes inertes fue utilizado para interpretar la capacidad calorífica molar aparente de asociación, $\phi_c(\text{asoc})$, de estos sistemas obteniendo las constantes volumétricas de equilibrio para la formación de especies asociadas (K_1^ϕ) y el cambio de entalpía para la formación de un puente de hidrógeno (ΔH^0). Para los alcoholes fenólicos, los resultados obtenidos son analizados en función del impedimento estérico que ejercen los sustituyentes en el anillo bencénico sobre el grupo hidroxilo y en función del efecto que los electrones π del anillo bencénico tienen en el proceso de autoasociación de estos alcoholes. Se presenta una discusión general de la autoasociación de alcoholes lineales, aromáticos, ramificados, ciclohexanoles y fenoles. Se propone una relación entre la capacidad del alcohol para autoasociarse y la geometría molecular utilizando como una medida del impedimento estérico al cociente de la superficie polar del alcohol entre la superficie polar de un alcohol lineal. El efecto que la presencia de electrones π tiene sobre la autoasociación fue estudiado realizando cálculos cuánticos MNDO para una muestra representativa de todos los tipos de alcoholes que se discuten en este trabajo.

ABSTRACT.

Apparent heat capacities for fifteen phenols and other eighth alcohols (aromatic, cyclic and branched) have been measured in n-heptane at 25°C in the concentration range 0 to 5 weight per cent. The Treszczanowicz-Kehiaian theory for associated liquids in inert solvents was used for interpreting the associational part of the apparent molar heat capacity, $\phi_c(\text{asoc})$, for these systems obtaining the volume-fraction equilibrium constants for the associated species (K_1^ϕ) and the enthalpy change for the formation of one hydrogen bond (ΔH^0). For the phenols the results obtained are analyzed as a function of the steric hindrance that the substituents on the aromatic ring have over the hydroxyl group and as a function of the effect that the π electrons in the aromatic ring have over the self association process. A general discussion on the self association of several types of alcohols (linear, aromatic, branched, phenolic and cyclohexanols) is presented. A relation between the self association ability of an alcohol and its molecular geometry is proposed using as a measure of the steric hindrance the ratio of the polar surface of the alcohol to the polar surface of a linear alcohol. The effect that the presence of π electrons has on the self association was studied through quantum mechanical calculations (MNDO) for a representative set of the alcohols discussed in this work.

INDICE.

I.	INTRODUCCION.	1
II.	MODELO DE TRESZCZANOWICZ-KEHIAIAN PARA LIQUIDOS ASOCIADOS EN DISOLVENTES INERTES.	
	1. Descripción del modelo	6
	2. Autoasociación de alcoholes lineales y ramificados en disolventes inertes.	21
III	AUTOASOCIACION DE FENOLES EN DISOLVENTES INERTES.	
	1. Capacidades caloríficas aparentes.	42
	2. Discusión general de la autoasociación de alcoholes fenólicos, aromáticos, ciclohexanoles, ramificados y lineales.	
	2.1 Efecto del impedimento estérico.	78
	2.2 Efecto de los electrones π .	91
IV.	SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO.	99
	BIBLIOGRAFIA.	104
APENDICE 1.	DESCRIPCION DE EQUIPOS Y TECNICAS DE MEDICION.	111
APENDICE 2.	TABLAS DE DATOS.	122
APENDICE 3.	METODOS DE CALCULO PC MODEL 2 Y MNDO.	136

INDICE DE FIGURAS.

1. Representación de la energía de asociación $U(\text{asoc})$ contra T para un alcohol puro y soluciones de alcohol en un disolvente inerte. 7
2. Capacidad calorífica aparente de asociación contra temperatura para un alcohol puro y soluciones de alcohol en disolvente inerte. 10
3. Variación de la capacidad calorífica aparente de asociación con temperatura. 15
4. Capacidad calorífica aparente de asociación en función de la concentración a dos temperaturas. 18
5. Capacidad calorífica molar aparente de asociación experimental y aparente para el 1-hexanol en n-dodecano a 25°C experimental y calculada. 22
6. Capacidad calorífica molar aparente de asociación experimental y aparente para 1-hexanol en n-dodecano a 10 , 25 y 40°C . 25
7. Distribución en monómeros, trimeros y tetrameros en una solución de 1-hexanol en n-dodecano a 25°C . 27
8. Capacidad calorífica en función de la concentración en variables reducidas a 25°C para 18 mezclas del tipo 1-alcohol en n-alcano. 30
9. Capacidad calorífica molar aparente de

asociación del 1-decanol y 3 de sus isómeros en n-decano a 25 ⁰ C.	35
10. Variación de $-\Delta G_4^+$ calculada a partir de la ecuación (16) contra el número de átomos de carbono para alcoholes lineales, cíclicos y ramificados.	38
11. Distribución en i-meros presentes en la solución de 4-propil-4-heptanol en n-decano y 1-decanol en n-decano a 25 ⁰ C.	40
12. Capacidad calorífica molar aparente de asociación a para 1-hexanol, ciclohexanol y fenol en n-heptano a 25 ⁰ C.	46
13. Capacidad calorífica molar aparente de asociación experimental y calculada para 1-hexanol, ciclohexanol y fenol.	53
14. $-\Delta G_4^+$ contra número de átomos de carbono para los alcoholes estudiados en este trabajo.	55
15. Capacidad calorífica molar aparente de asociación para fenol, alcohol fenetilico y 2-fenil-2-propanol en n-heptano a 25 ⁰ C.	59
16. Capacidad calorífica molar aparente de asociación para o-cresol, m-cresol, p-cresol, 3-etil-3-pentanol y fenol en n-heptano a 25 ⁰ C.	62
17. Capacidad calorífica molar aparente de asociación para 2-etilfenol, 2-propilfenol, 2-t-butilfenol, o-cresol y fenol en n-heptano a 25 ⁰ C.	66
18. Poblaciones de monómeros y tetrámeros	

presentes en las soluciones de fenol en n-heptano y 2-t-butilfenol en n-heptano a 25°C.	68
19. Capacidad calorífica molar aparente para 2-fenilfenol, 2,6-dimetilfenol, 2,6-di-ti-butilfenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-t-butilfenol en n-heptano a 25°C.	71
20. Capacidad calorífica molar aparente de asociación para 3,5-dimetilfenol y 3,5-di-t-butilfenol en n-heptano a 25°C.	75
21. q vs $ \Delta G_4^+ $ para alcoholes fenólicos, aromáticos, ramificados, cíclicos y lineales.	86
22. $-TAS_4/3$ vs $-\Delta H^0$ para alcoholes fenólicos, aromáticos, ramificados, cíclicos y lineales.	92
23. q vs $-TAS_4/3$ para alcoholes fenólicos, aromáticos, ramificados, cíclicos y lineales.	95
1.1 Representación esquemática del calorímetro diferencial de flujo Picker.	113
1.2 Diagrama esquemático del registro obtenido en el graficador en una corrida experimental típica.	116
1.3 Representación esquemática del equipo utilizado en la medición de densidades caloríficas reportadas en este trabajo.	120

INDICE DE TABLAS.

1. Volúmenes molares y $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c$ de los alcoholes estudiados en este trabajo. 43
2. Constantes de equilibrio volumétricas, cambio de entalpía para la formación del puente de hidrógeno y cambio de energía libre para la formación de tetrameros de los alcoholes estudiados en este trabajo. 49
3. Superficies polares, superficies polares normalizadas q , cambio de entalpía para la formación de un puente de hidrógeno, cambio de entropía y cambio de energía libre para la formación de tetrameros de alcoholes fenólicos, aromáticos, ramificados, cíclicos y lineales. 80
4. Densidades electrónicas en los átomos de oxígeno e hidrógeno del grupo hidroxilo para una muestra representativa de los alcoholes en la tabla 3. 98

CAPITULO I

INTRODUCCION

El fenómeno conocido como autoasociación de un alcohol es el proceso de formación de estructura u organización en solución vía la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de alcohol dispersas en un disolvente inerte. La autoasociación de alcoholes fenólicos ha sido estudiada usando una gran variedad de técnicas experimentales, como espectroscopia U.V. (1), mediciones de coeficientes de actividad (2), mediciones de temperatura normal de ebullición (3), mediciones de ΔS de vaporización, volumen molar y presión de vapor (4), mediciones de densidad (5), espectroscopia I.R. (6 a 16) y R.M.N. (17 a 21). Por otra parte, para la autoasociación de todo tipo de alcoholes han sido desarrollados muchos modelos, entre los que destacan por su claridad y eficacia para describir los resultados experimentales los de Renon y Prausnitz (22) y Treszczanowicz y Kehiaian (23).

La formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas del alcohol dispersas en un disolvente inerte implica la organización de las mismas formando estructuras tales como dímeros, trímeros, etc. La formación de estructura produce un disminución en la entropía del sistema. A su vez, esta estructura puede romperse mediante un aumento en la temperatura y provocar de esta manera un

incremento en entropía y en la capacidad calorífica a presión constante, $C_p = T(dS/dT)_p$. La capacidad calorífica es entonces un indicador de estructura puesto que refleja directamente el rompimiento de esta estructura con un aumento de temperatura: a mayor estructura en solución, mayor incremento de entropía cuando esta estructura se destruye y mayor capacidad calorífica. Por estas razones, la medición de la capacidad calorífica de soluciones del tipo alcohol + disolvente inerte proporciona información directa sobre la estructura u organización que está presente en estas mezclas. Es útil reportar estas mediciones utilizando la llamada capacidad calorífica molar aparente del componente 1 (alcohol) ϕ_{c1} dada por:

$$\phi_{c1} = \frac{C_p(\text{soln}) - x_2 C_{p2}^0}{x_1} \quad (1)$$

donde $C_p(\text{soln})$ es la capacidad calorífica de la solución, C_{p2}^0 es la capacidad calorífica del componente 2 puro (disolvente inerte) y x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2 respectivamente. ϕ_{c1} representa la contribución del componente 1 a la capacidad calorífica de la solución en el supuesto de que las propiedades del componente 2 en solución son las mismas que éste presenta en el estado puro. La medición de ϕ_c a concentraciones muy bajas permite obtener la capacidad calorífica molar aparente de asociación $\phi_c(\text{asoc})$ a partir de

$$\phi_c(\text{asoc}) = \phi_{c1} - \lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c \quad (2)$$

donde el $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c$ representa la situación en donde una molécula de alcohol está rodeada sólo de moléculas de disolvente inerte sin formar ningún puente de hidrógeno. De esta manera $\phi_c(\text{asoc})$ refleja la contribución a la capacidad calorífica de la solución que proviene de la formación de estructura via puentes de hidrógeno. La ϕ_c y $\phi_c(\text{asoc})$, en las ecuaciones (1) y (2) están relacionadas con la más tradicional y conocida capacidad calorífica de exceso Cp^E a través de

$$Cp^E = x_1 (\phi_{c1} - Cp_1^0) = x_1 (\phi_{c1}(\text{asoc}) - Cp_1^0(\text{asoc})) \quad (3)$$

donde Cp_1^0 y $Cp_1^0(\text{asoc})$ son las capacidades caloríficas total y de asociación del alcohol puro.

Usando datos de $\phi_c(\text{asoc})$ determinados experimentalmente y utilizando el modelo de Treszczanowicz y Kehiaian (TK) Costas y Patterson (24 a 27) han estudiado la autoasociación de alcoholes lineales y ramificados en disolventes inertes. Los resultados obtenidos en estos trabajos proporcionan información valiosa acerca de la estructura en solución en estas mezclas. En este trabajo se estudia, analiza y discute la autoasociación de fenoles mediante la determinación

experimental de $\phi_c(\text{asoc})$. Entre las motivaciones más importantes para llevar a cabo este estudio se encuentran: 1) comparar el comportamiento de los fenoles con el de los alcoholes lineales y ramificados para con ello determinar el efecto de los electrones π del anillo bencénico y el efecto del impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo de los fenoles y 2) contribuir a elucidar el mecanismo de acción que algunos fenoles tienen en el transporte de protones a través de membranas (28 a 32). Como marco teórico para analizar los resultados experimentales se eligió el modelo TK porque es un modelo sencillo que ha mostrado ser muy útil en el estudio no sólo de la autoasociación de alcoholes lineales y ramificados, sino también para mezclas de alcoholes con disolventes no inertes (27, 33).

Este trabajo se ha dividido en varios capítulos. En el capítulo II se presenta una descripción del modelo TK y los resultados más importantes en el estudio de la autoasociación de alcoholes lineales y ramificados en disolventes inertes, que son relevantes para la discusión de los resultados con fenoles. El capítulo III está subdividido en dos secciones; en la primera sección se presentan y discuten los resultados de ϕ_c para los fenoles estudiados, en la segunda sección se presenta una discusión general de la autoasociación de alcoholes lineales, ramificados, aromáticos, ciclohexanoles y fenoles, se propone una relación entre la capacidad para autoasociarse y la geometría molecular y se analiza el efecto de los

electrones π en la autoasociación de fenoles. En el capítulo IV se proponen varios posibles proyectos a futuro que surgen del trabajo que aquí se presenta. Parte del trabajo desarrollado en esta tesis consistió en el montaje y prueba de los equipos utilizados. Con objeto de no romper la continuidad del texto, la descripción de los equipos y técnicas utilizadas así como los datos experimentales obtenidos se presentan en los apéndices 1 y 2 respectivamente. En el apéndice 3 se proporcionan descripciones breves de los métodos de cálculo PC MODEL 2 y MNDO cuyos resultados son utilizados en la discusión que se presenta en el capítulo III.

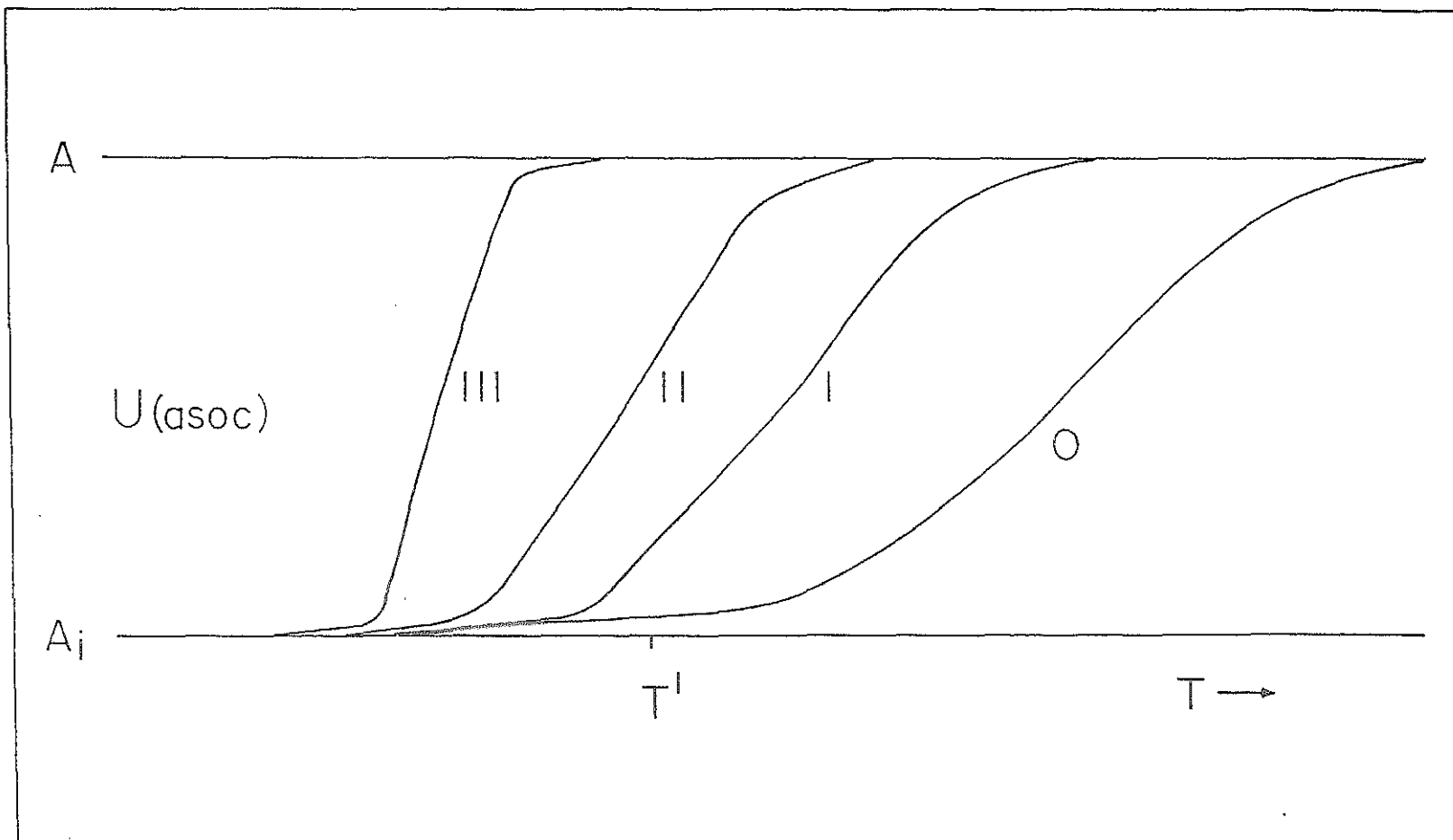
CAPITULO II

EL MODELO DE TRESZCZANOWICZ-KEHIAIAN PARA LIQUIDOS ASOCIADOS EN DISOLVENTES INERTES.

1. Descripción del modelo.

El modelo de Treszczanowicz-Kehiaian (TK) para mezclas de líquidos asociados en disolventes inertes está basado en una idea muy simple que se describe a continuación: las moléculas de alcohol (líquido asociado) pueden ocupar dos niveles de energía, como se muestra en la figura 1, uno que corresponde a las moléculas asociadas a través de puentes de hidrógeno, y el otro que corresponde a las moléculas no asociadas, es decir, los monómeros. Para un alcohol puro (curva 0 en figura 1) a temperaturas bajas la energía de asociación $U(\text{asoc})$ es baja porque todas las moléculas de alcohol están asociadas a través de puentes de hidrógeno; a medida que la temperatura aumenta, la energía aumenta debido a la ruptura de puentes de hidrógeno. En la figura 1, la temperatura ambiente T' corresponde a una temperatura donde la mayoría de las moléculas de alcohol están asociadas formando puentes de hidrógeno. Para una concentración alta de alcohol en disolvente inerte (curva I en figura 1) es ligeramente más fácil romper los puentes de hidrógeno que en el caso del alcohol puro debido a la existencia de una fuerza impulsora entrópica que tiende a dispersar las moléculas de alcohol en la solución. Al bajar la

Figura 1. Representación de la energía de asociación $U(\text{asoc})$ contra T para un alcohol puro (0) y soluciones de alcohol en un disolvente inerte donde la concentración de alcohol aumenta de III a I. Los niveles de energía A y A_1 corresponden a los monómeros y multímeros respectivamente. (tomada de la referencia 34).



concentración de alcohol en la solución, la fuerza impulsora hacia la disociación se vuelve más grande dando origen a las curvas II y III en la figura 1. La capacidad calorífica aparente del alcohol, $\phi_c(\text{asoc})$ se obtiene a partir de la pendiente de las curvas de energía, es decir, $\phi_c(\text{asoc}) = dU(\text{asoc})/dT$ dando como resultado las curvas que se muestran en la figura 2. A estas curvas se les conoce como curvas de Schottky (35) y como se verá más adelante, pueden explicar de manera satisfactoria las variaciones de $\phi_c(\text{asoc})$ con concentración y temperatura.

En el modelo TK se distingue entre componentes nominales y componentes reales. En una mezcla binaria hay dos componentes nominales, denotados por 1 y 2. Estos pueden estar formados por monómeros solamente, o bien, ser líquidos asociados. Los monómeros de 1 y 2 son denotados por A y B respectivamente. Estos componentes pueden llevar a cabo la reacción de asociación:

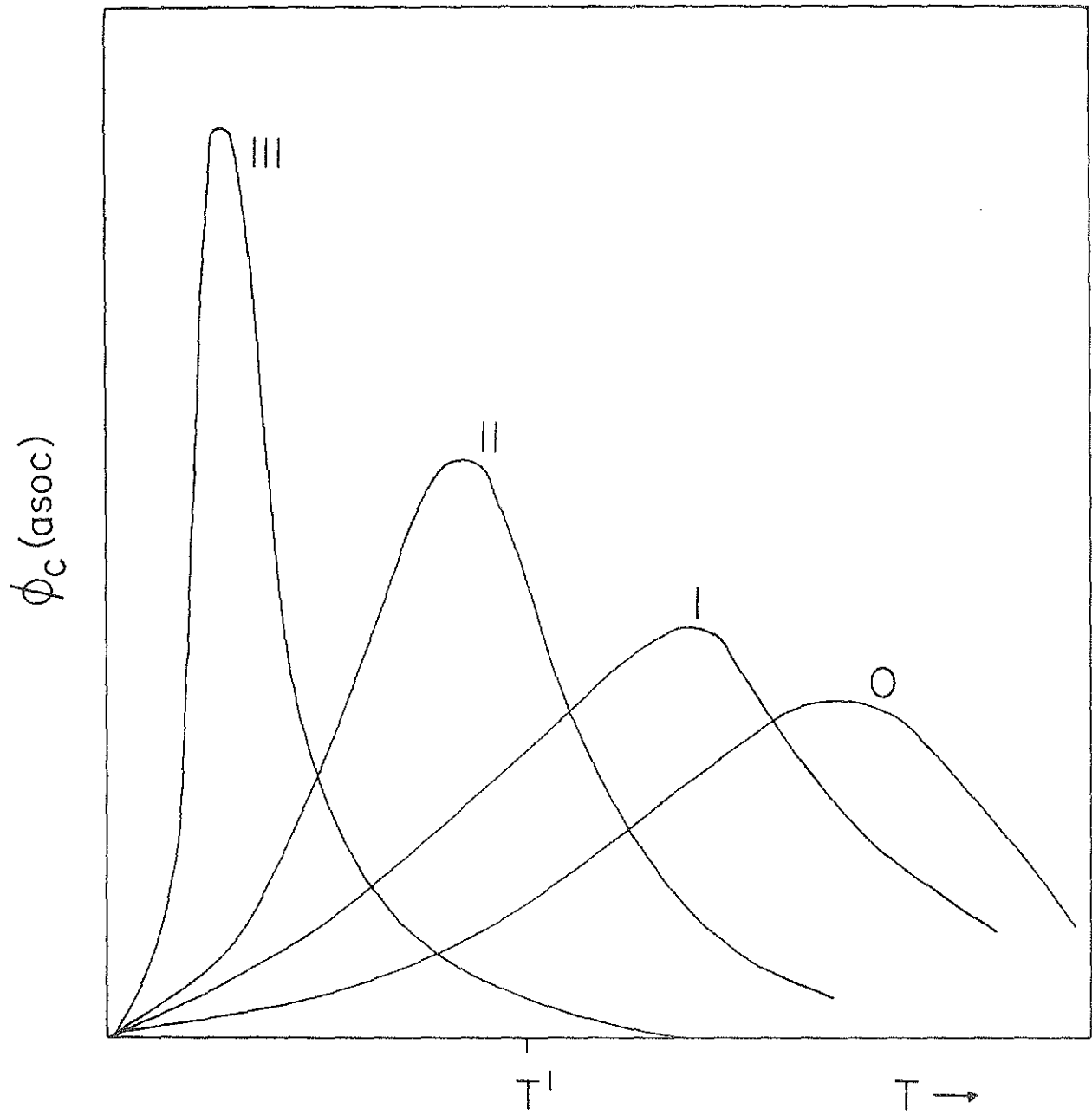


donde $i, j = 0, 1, 2, \dots$ $i + j \geq 2$ y también las reacciones autoasociación:



Para las reacciones (4) y (5), se definen las constantes de equilibrio volumétricas como

Figura 2. Capacidad calorífica aparente de asociación en función de temperatura para un alcohol puro (0) y soluciones de alcohol en disolvente inerte donde la concentración de alcohol aumenta de III a I.



$$K_{ij}^{\varphi} = \frac{\varphi_{A_i B_j}}{\varphi_A^i \varphi_B^j} = \exp (-\Delta G_{ij}^0 / RT) \quad (6)$$

donde ΔG_{ij}^0 es la energía libre de asociación y φ denota fracciones volumétricas. La entalpía de exceso para una solución binaria está dada por (23)

$$H^E = H^E(\text{asoc}) + H^E(\text{fús})$$

$$H^E(\text{asoc}) = H_{ij} - x_1 H_{i0} - x_2 H_{0j} \quad (7)$$

con

$$H_{ij} = \frac{\sum_{ij} \Delta H_{ij}^0 x_{A_i B_j}}{1 + \sum_{ij} (i + j - 1) x_{A_i B_j}} \quad (8)$$

donde ΔH_{ij}^0 es el cambio de entalpía correspondiente a la formación de la especie $A_i B_j$ y x representa la fracción molar. En la ecuación (7), $H^E(\text{asoc})$ es llamada la "contribución química" a H^E , ya que sólo considera la asociación. Es un factor común entre todos los modelos desarrollados para estudiar mezclas donde ocurre asociación

vía puentes de hidrógeno el considerar que toda propiedad termodinámica contiene dos contribuciones: la que proviene de la formación de puentes de hidrógeno, llamada contribución química, y la que proviene de todas las demás interacciones en la mezcla (fuerzas de dispersión, etc.) llamada contribución física. El modelo TK considera que para el caso de la capacidad calorífica, la contribución física se puede ignorar ya que ésta es de magnitud muy pequeña y permanece prácticamente constante con cambios de concentración. Esta consideración está basada en el hecho de que para mezclas binarias de líquidos que no se asocian, la capacidad calorífica de la mezcla, que sólo contiene contribuciones físicas, es pequeña (34). En el caso particular en el que el componente 1 se autoasocia y el componente 2 es un disolvente inerte, por ejemplo un alcohol en un alcano, Treszczanowicz-Kehiaian hacen tres consideraciones adicionales: 1) la entalpía de autoasociación, $\Delta H_{i,i+1}^0$, es independiente de i , es decir, tiene el mismo valor para la formación de un dímero que de un trímero, etc., y de esta manera $\Delta H_i = (i-1)\Delta H^0$ donde ΔH^0 es el cambio de entalpía debido a la formación de un puente de hidrógeno; 2) la constante de equilibrio para la formación de la especie A_i en la ecuación (5) es $K_i^\varphi = (K^\varphi)^{i-1}$, es decir, se considera una constante de equilibrio global, K^φ , que representa a todas las reacciones de autoasociación y 3) el volumen de exceso de la mezcla, V^E , es igual a cero. De esta manera a partir de las ecuaciones (7) y (8) se obtiene

$$H^E \text{ (asoc)} = \Delta H^\circ K^\varphi x_1 (\varphi_A - \varphi_A^0) \quad (9)$$

donde φ_A y φ_A^0 son las fracciones volumétricas de monómeros del componente 1 en la solución y en el componente 1 puro respectivamente. φ_A es obtenida mediante la ecuación:

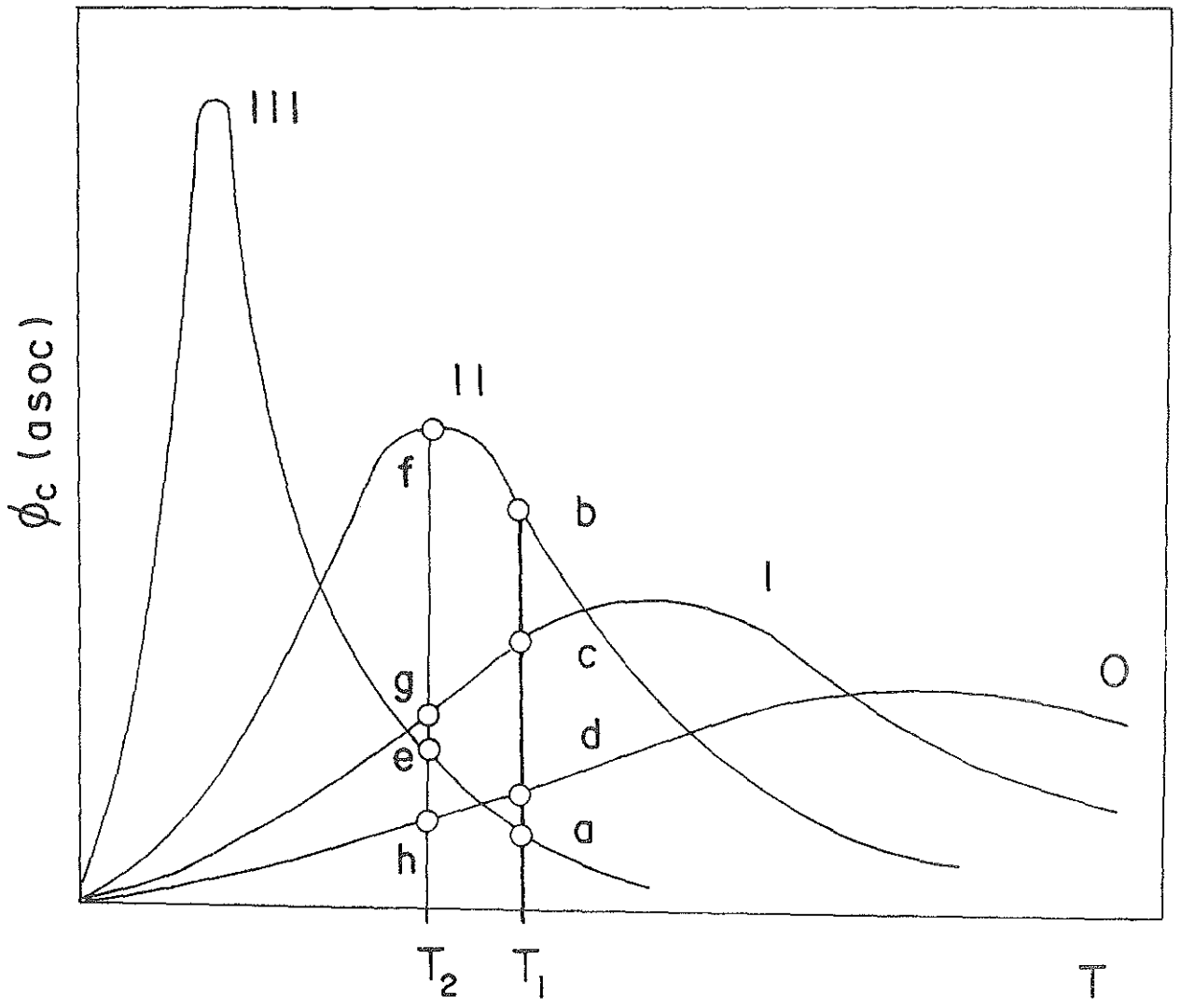
$$\varphi_A = \frac{1 + 2 K^\varphi \varphi_1 - (1 + 4 K^\varphi \varphi_1)^{1/2}}{2 (K^\varphi)^2 \varphi_1} \quad (10)$$

donde $\varphi_1 = x_1/(x_1+rx_2)$ y $r = v_B^\circ/v_A^\circ = v_2^\circ/v_1^\circ$ y φ_A^0 es obtenida con $\varphi_1 = 1$ en la ecuación (10). Los volúmenes molares de los componentes 1 y 2, v_1° y v_2° respectivamente, se consideran independientes de la temperatura. La capacidad calorífica molar aparente de asociación $\phi_c \text{ (asoc)}$, se calcula a partir de las ecuaciones (3) y (9) como

$$\phi_c \text{ (asoc)} = \left(\frac{\Delta H^\circ}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left(\frac{1 - K^\varphi \varphi_A}{1 + K^\varphi \varphi_A} \cdot K^\varphi \varphi_A \right) \quad (11)$$

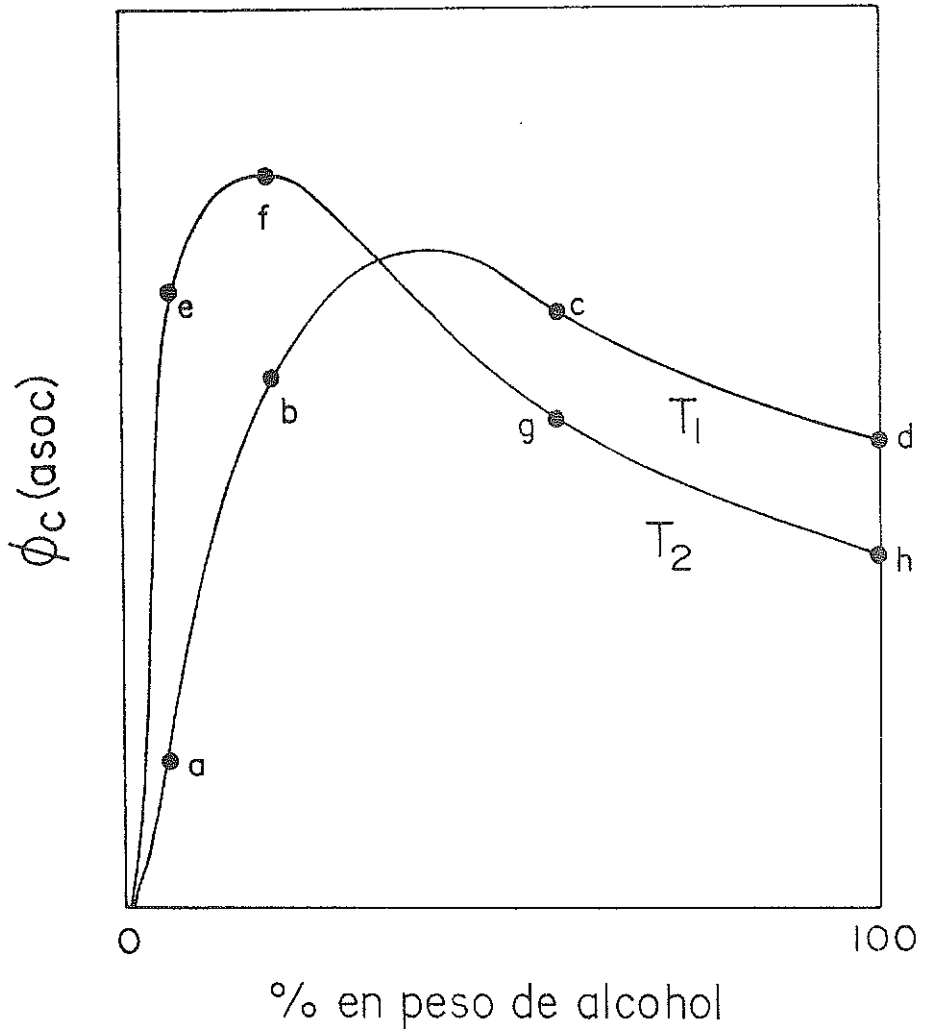
y $\phi_c^0 \text{ (asoc)}$, la capacidad calorífica de asociación del alcohol puro está dada por la ecuación (11) con $\varphi_A = \varphi_A^0$. La ecuación (11) produce las curvas de Schottky mostradas en la figura 2. Las predicciones del modelo TK acerca de las variaciones de $\phi_c \text{ (asoc)}$ con concentración y temperatura pueden deducirse fácilmente de la figura 3 donde se muestran de nuevo las curvas de Schottky indicando dos temperaturas

Figura 3. Variación de la capacidad calorífica aparente de asociación a las temperaturas T_1 y T_2 para el alcohol puro (0) y soluciones de alcohol donde la concentración de alcohol aumenta de III a I.



T_1 y T_2 . A temperatura constante T_1 , la $\phi_c(\text{asoc})$ es pequeña si la concentración del alcohol es baja (punto a en la curva III) debido a que no hay estructura en la solución, es decir, las moléculas de alcohol están demasiado alejadas para poder formar dímeros, trímeros, etc. Al aumentar la concentración del alcohol, (punto b en la curva II), $\phi_c(\text{asoc})$ aumenta debido a que la formación de multímeros se realiza a través de la aproximación de moléculas que están separadas grandes distancias. Si la concentración aumenta todavía más, (punto c en la curva I), $\phi_c(\text{asoc})$ disminuye porque a pesar de que casi todas las moléculas presentes están formando multímeros, las distancias a través de las cuales se han atraído son pequeñas. Por tanto, el modelo TK predice que a temperatura constante, la variación de $\phi_c(\text{asoc})$ con la concentración tiene un máximo como se indica en la figura 4. Al disminuir la temperatura a T_2 la figura 3 muestra que este máximo ocurre a concentración menor y es de mayor magnitud como se ilustra en la figura 4. Estas predicciones de la ecuación (11) han sido corroboradas experimentalmente (ver sección 2 de este capítulo). Sin embargo, la ecuación (11) es sólo capaz de proporcionar una descripción cualitativa del comportamiento de $\phi_c(\text{asoc})$. Una descripción cuantitativa más adecuada requiere de una modificación al modelo TK original. Esta modificación ha sido reportada por Costas y Patterson (24) quienes eliminando la consideración de que $K_1^\phi = (K^\phi)^{1-1}$ e introduciendo para la formación de cada especie asociada una constante de equilibrio diferente obtuvieron las

Figura 4. Capacidad calorífica aparente de asociación en función de la concentración a dos temperaturas ($T_1 > T_2$). Los puntos de a a h de esta figura corresponden a los de la figura 3.



siguientes expresiones para $H^E(\text{asoc})$ y $\phi_c(\text{asoc})$

$$H^E(\text{asoc}) = \Delta H^\circ \left(\sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^\varphi \frac{\varphi_A^i}{\varphi_A} \sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^\varphi (\varphi_A^\circ)^i \right) x_1 \quad (12)$$

$$\phi_c(\text{asoc}) = \frac{\left(\frac{\Delta H^\circ}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left[\sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^\varphi \frac{\varphi_A^i}{\varphi_1} \left(i-1 + \sum_{j=i} (i-j) K_i^\varphi \varphi_A^{j-1} \right) \right]}{1 + \sum_{j=2} j K_j^\varphi \varphi_A^{j-1}} \quad (13)$$

donde φ_A se obtiene a partir de la ecuación

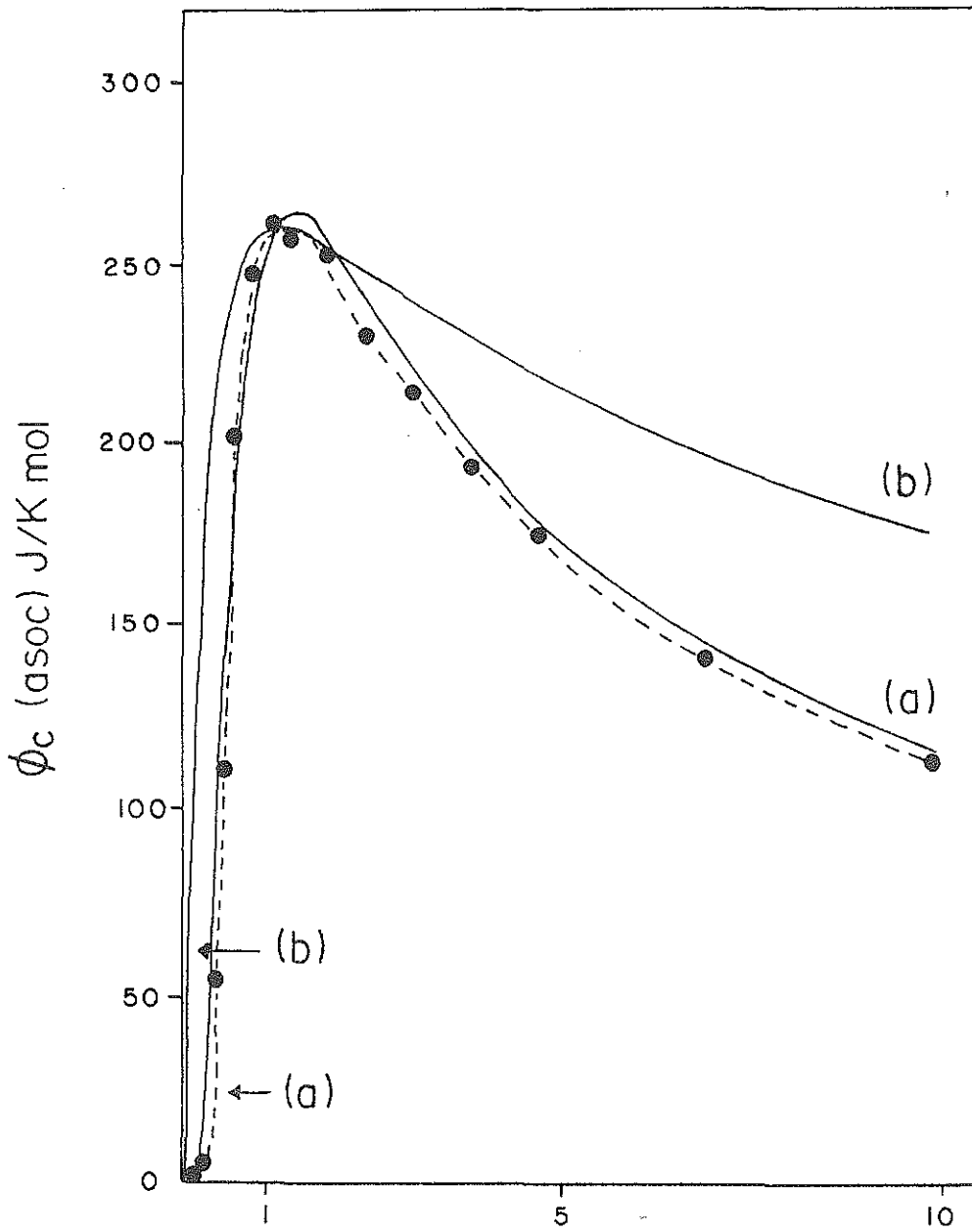
$$\sum_{j=2} K_j^\varphi \varphi_A^j + \varphi_A - \varphi_1 = 0 \quad (14)$$

que se puede resolver por el método numérico de Newton-Raphson (36). Al igual que la ecuación (11), la ecuación (13) produce curvas de Schottky como las mostradas en las figuras 2 y 3. Como se discute a continuación, la ecuación 13 reproduce satisfactoriamente el comportamiento característico de $\phi_c(\text{asoc})$ para alcoholes en disolventes inertes y por esta razón, fue utilizada para discutir los resultados de alcoholes fenólicos reportados en este trabajo.

2. Autoasociación de alcoholes lineales y ramificados en disolventes inertes.

La figura 5 muestra datos experimentales de $\phi_c(\text{asoc})$ vs concentración de alcohol para la mezcla 1-hexanol en n-dodecano a 25°C reportados en la referencia (24). Tal como lo predice el modelo TK, la capacidad calorífica molar aparente de asociación $\phi_c(\text{asoc})$ presenta un máximo que ocurre a concentraciones de alcohol muy bajas y cuya magnitud es comparable a la capacidad calorífica molar del alcohol puro (C_p^0). Como se discutió en la sección anterior, este comportamiento de $\phi_c(\text{asoc})$ está relacionado con la formación de estructura en solución es decir, con la formación de especies asociadas (dímeros, trímeros, tetrameros, etc.), vía puentes de hidrógeno. En la figura 5 se muestran también los cálculos realizados con las ecuaciones (11) y (13). Para el caso de la ecuación (11), en la que se considera una constante de equilibrio global, el modelo fue ajustado para reproducir el máximo. De la ecuación (11) se deduce fácilmente que el máximo se encuentra en $K\phi_A = \sqrt{2} - 1$; con este valor para $K\phi_A$ y con el valor experimental para el máximo de $\phi_c(\text{asoc})$, se calcula ΔH^0 . Usando la ecuación (10) con el método de iteración de punto fijo y la fracción volumétrica ϕ_1 donde ocurre el máximo, se obtiene el valor de la constante de equilibrio K. Los valores obtenidos para esta mezcla a 25°C fueron $\Delta H^0 = -33.5$ kJ/mol y $K = 115$; con estos valores se

Figura 5. Capacidad calorífica molar aparente de asociación para el 1-hexanol en n-dodecano a 25⁰C (línea punteada). Las líneas continuas son $\phi_c(\text{asoc})$ calculadas utilizando la ecuación (13) (a) y la ecuación (11) (b). (Tomada de la referencia 24).



% en peso de 1-hexanol

calculó $\phi_c(\text{asoc})$ para todo el intervalo de concentración que se muestra en la figura 5. La ecuación (11) reproduce cualitativamente el comportamiento de $\phi_c(\text{asoc})$ pero no la forma detallada de la curva. Con el objeto de obtener una mejor descripción $\phi_c(\text{asoc})$ es necesario considerar constantes de equilibrio individuales K_1^ϕ para la formación de cada especie asociada, es decir utilizar la ecuación (13). Los valores de las constantes de equilibrio K_2 , K_3 , K_4 y el cambio de entalpía para la formación del puente de hidrógeno ΔH^0 en la ecuación (13) fueron ajustados a todos los datos experimentales utilizando el método de mínimos cuadrados como se detalla en el capítulo III. La superioridad de la ecuación (13) sobre la ecuación (11) queda demostrada en la figura 6. donde se muestran los resultados obtenidos para 1-hexanol en n-dodecano a 10, 25 y 40°C. Como lo predice el modelo, el máximo se incrementa y desplaza a menores concentraciones de alcohol a medida que la temperatura decrece. Usando los valores de ΔH^0 y K_1^ϕ ($i = 2, 3$ y 4) ajustados a 25°C, la figura 6 muestra que la ecuación (13) predice las curvas de $\phi_c(\text{asoc})$ a 10 y 40°C de manera satisfactoria.

Una de las ventajas de utilizar la ecuación (13) es que la obtención de las constantes de equilibrio volumétricas permite el cálculo de las fracciones volumétricas para cada especie i ($\phi_{Ai} = K_1^\phi \phi_A^i$), es decir, se puede obtener la distribución de especies en solución. En la figura 7 se muestra esta distribución para el sistema 1-hexanol en n-dodecano a 25°C. A muy bajas concentraciones los monómeros

Figura 6. Capacidad calorífica molar aparente de asociación para 1-hexanol en n-dodecano a 10 , 25 y 40°C. Las líneas continuas a 10 y 40°C son predicciones usando la ecuación (13). (Tomada de la referencia 24).

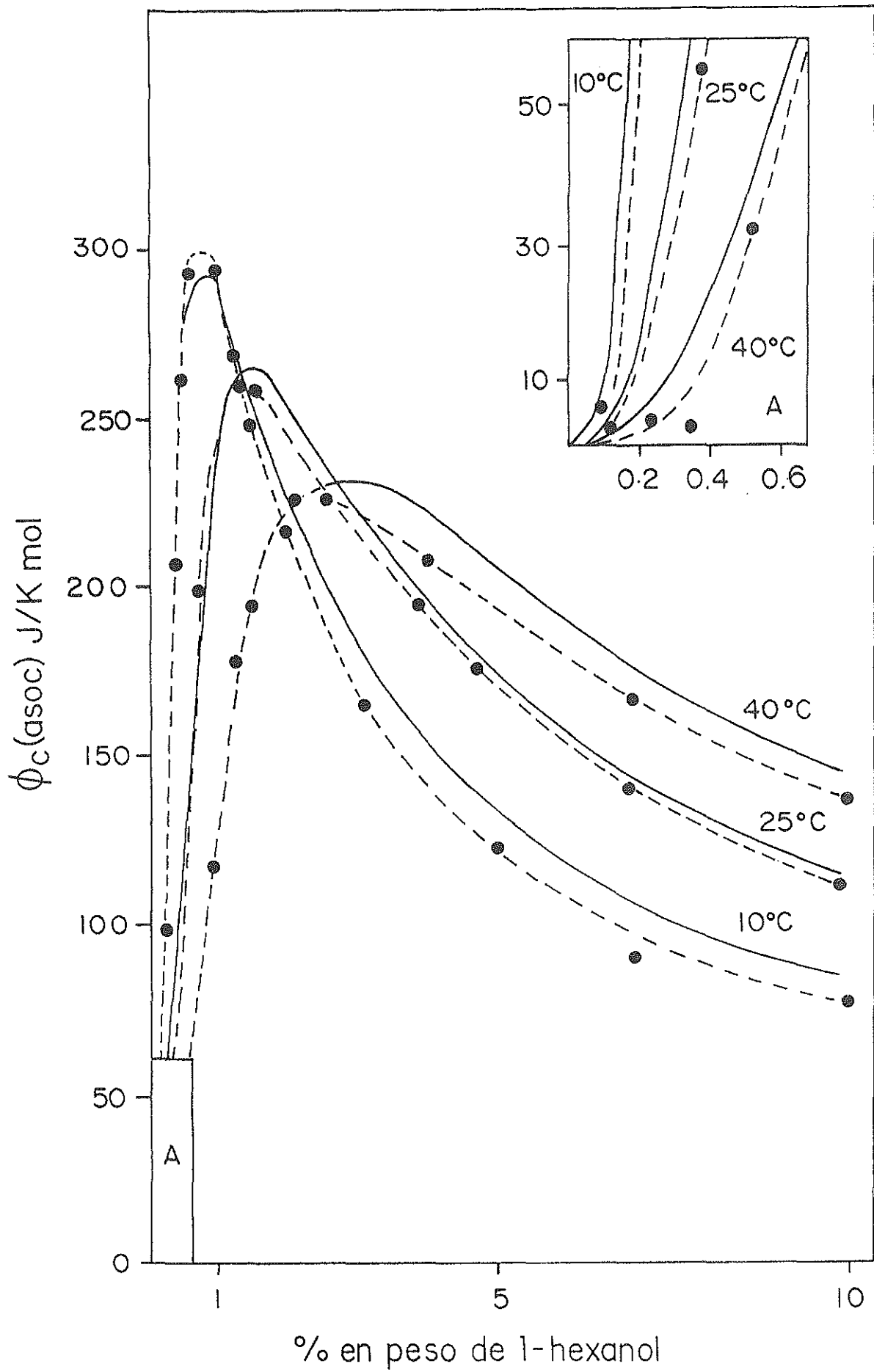
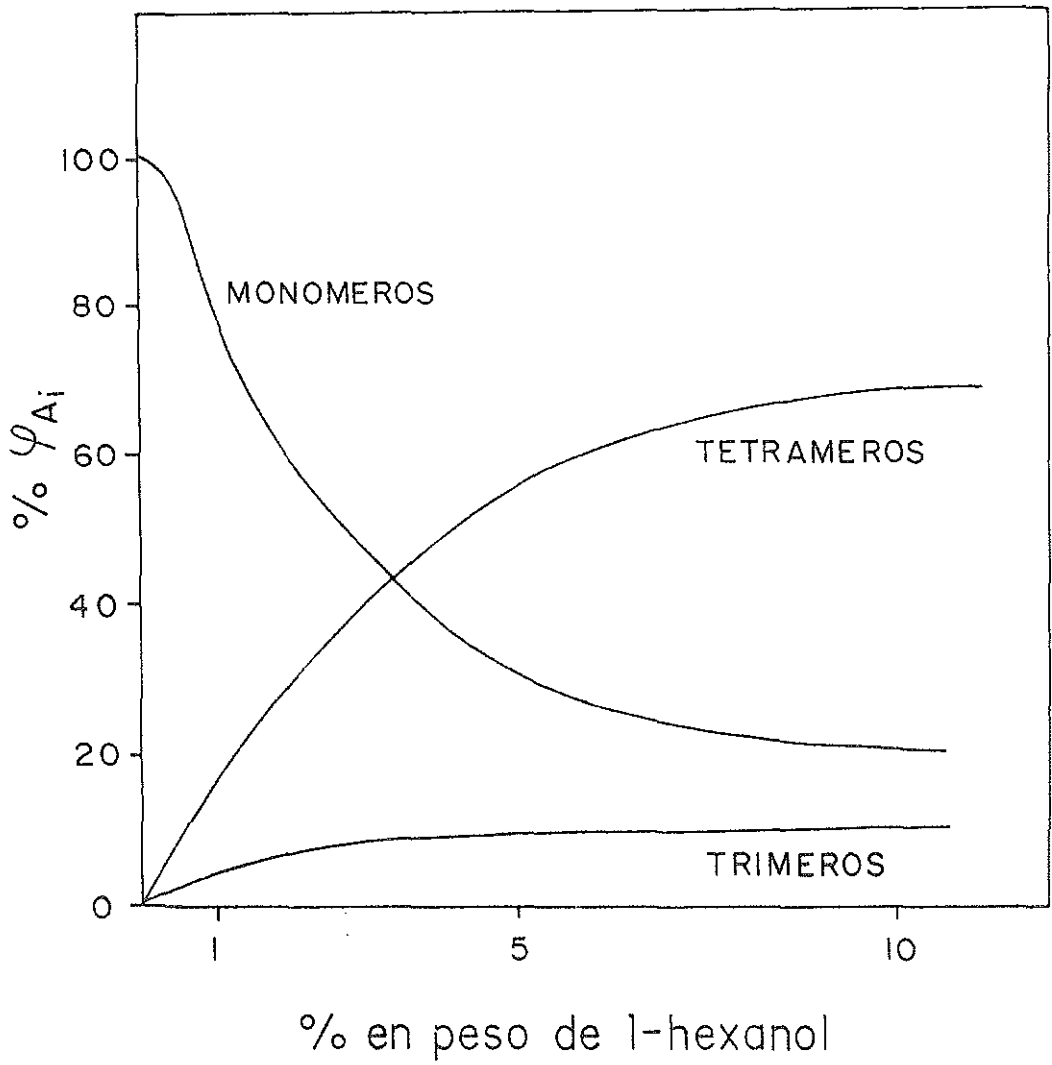


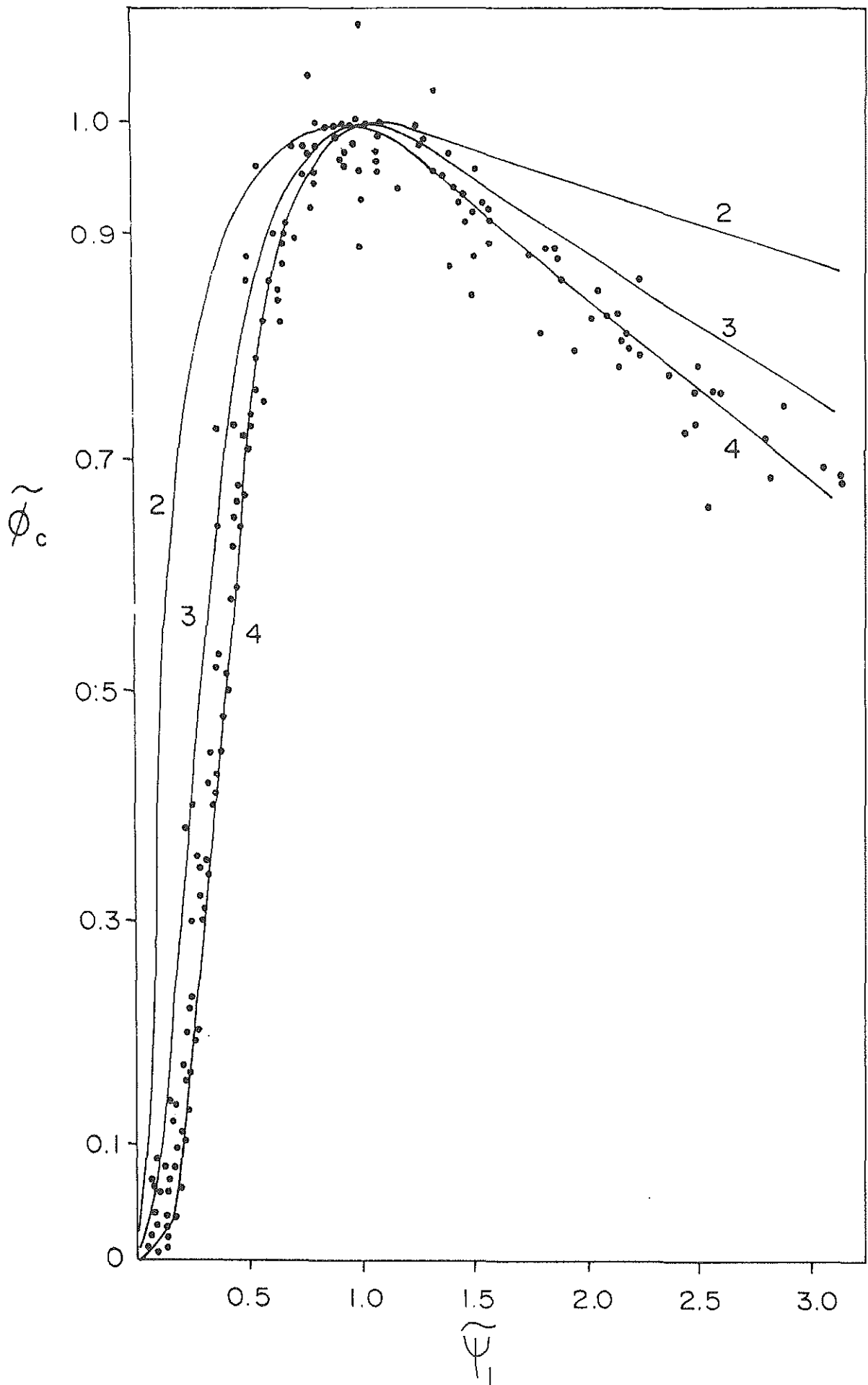
Figura 7. Distribución en monómeros, trímeros y tetrámeros en una solución de 1-hexanol en n-dodecano a 25⁰C. (Tomada de la referencia 24).



son las especies más abundantes; al aumentar la concentración de alcohol, las poblaciones de trímeros y tetrameros aumentan, siendo el aumento de estos últimos mucho más marcado. El rápido aumento en la población de tetrameros se manifiesta en el incremento de $\phi_c(\text{asoc})$. La población de dímeros aún a concentraciones alrededor de 10% en peso del alcohol es tan pequeña, que no se aprecia en la escala de la figura 7. En conclusión, los tetrameros son la especie asociada más abundante en solución. Estos resultados concuerdan con los obtenidos con la técnica de espectroscopía i.r. (37, 38), con mediciones de conductividad térmica en fase vapor (39,40) y con cálculos cuánticos ab initio de metanol donde se demostró que factores estéricos en la formación de la especie A_1 favorecen la formación de tetrameros sobre la de trímeros y dímeros (41).

La variación de $\phi_c(\text{asoc})$ con concentración presentada más arriba ha sido confirmada para un gran número de mezclas del tipo 1-alcohol en n-alcano. En la referencia 26 se reportan datos de $\phi_c(\text{asoc})$ para 18 de estas mezclas y se demuestra que $\phi_c(\text{asoc})$ es independiente de las longitudes del 1-alcohol y el n-alcano, es decir los valores de $\phi_c(\text{asoc})$ siguen una curva de estados correspondientes cuando se grafican contra la concentración de grupos hidroxilo en solución Ψ_1 . Esta curva de estados correspondientes se muestra en la figura 8 donde se contrastan los valores experimentales de $\phi_c(\text{asoc})$ para un gran número de mezclas y las predicciones del modelo TK usando las variables

Figura 8. Capacidad calorífica en función de la concentración en variables reducidas a 25⁰C para 18 mezclas del tipo 1-alcohol en n-alcano. Las líneas continuas son predicciones del modelo TK para distintos valores de λ . (Tomada de la referencia 26).



reducidas $\tilde{\phi}_c$ y $\tilde{\Psi}_1$ (para detalles ver referencia 26). La figura 8 muestra que los valores experimentales de $\phi_c(\text{asoc})$ para todas las mezclas 1-alcohol en n-alcano siguen una única curva. Este hecho implica que la autoasociación de 1-alcoholes en n-alcanos puede ser descrita con una única constante de equilibrio K_1 para cada especie pero independiente del 1-alcohol y del n-alcano. En la referencia 26 se demuestra, usando la teoría de Flory (42) que las constantes K_1 están relacionadas con las constantes K_1^ϕ de la ecuación (13) mediante la ecuación

$$\left[K_1^\phi \right]^{1/(i-1)} V_A = K_1 (i)^{1/(i-1)} (v\sigma\omega^2/z) \quad (15)$$

donde V_A es el volumen molar del alcohol, z es el número de coordinación de malla, v es el volumen molar de un segmento en la malla, σ el número de simetría, ω es un parámetro que caracteriza la flexibilidad de la cadena. A partir de la ecuación (15),

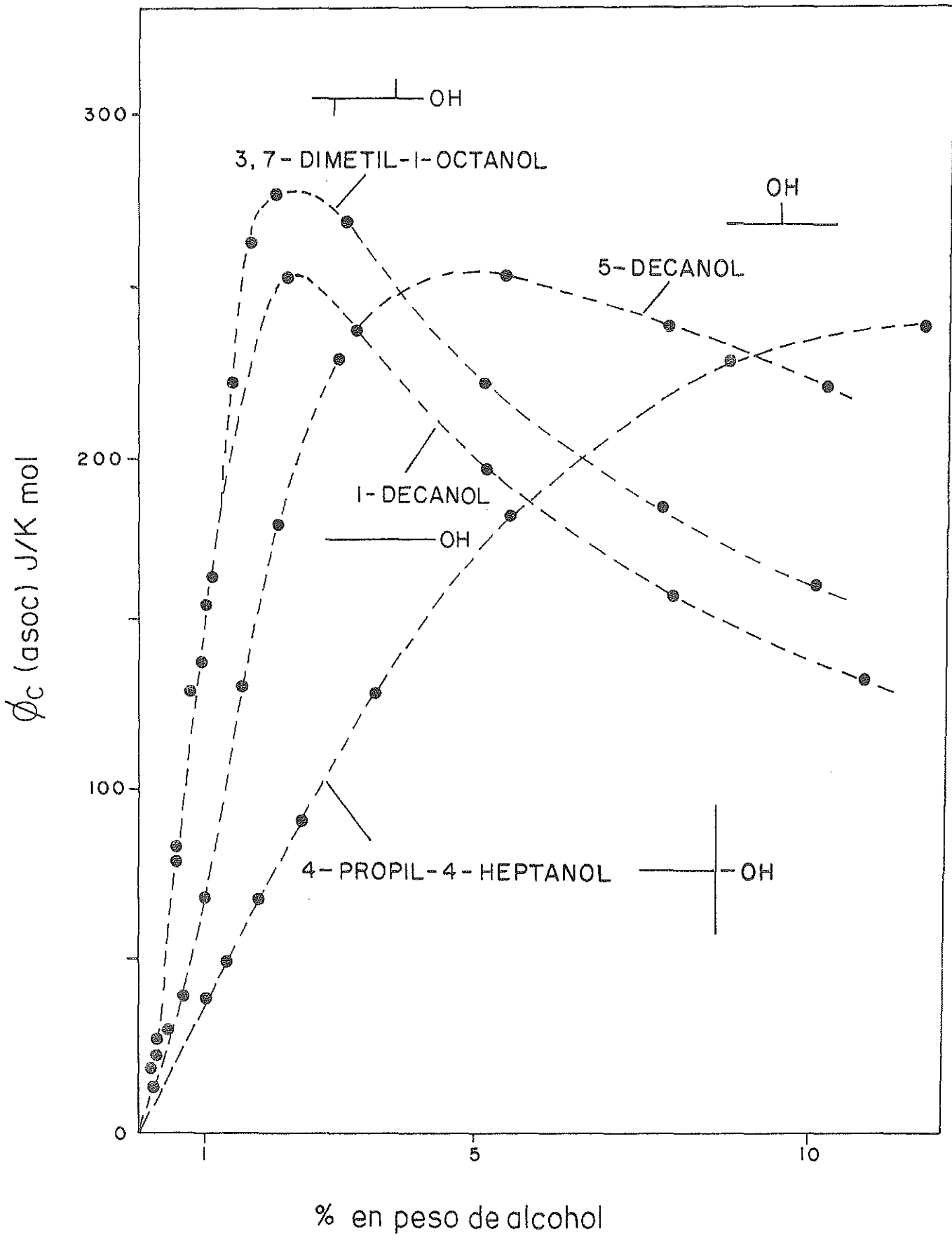
$$\begin{aligned} \Delta G_1^+ / RT &= \Delta G_1^0 / RT - \ln (v\sigma\omega^2/z) \\ &= (\ln i) / (i-1) - \ln \left[(K_1^\phi)^{1/(i-1)} V_A \right] \end{aligned}$$

(16)

donde ΔG_1^0 es la energía libre de asociación para la especie i . El cálculo de ΔG_1^0 es difícil porque no se conocen con precisión los valores de v , σ y ω , pero ΔG_1^+ es fácil de calcular. Como puede verse en la figura 8, el modelo TK es capaz de reproducir adecuadamente el comportamiento de estados correspondientes que siguen los datos experimentales cuando $i=4$, es decir cuando se considera que sólo existen tetrámeros en solución. Para todas las mezclas 1-alcohol en n -alcano, las K_1^ϕ fueron ajustadas a los datos experimentales de $\phi_c(\text{asoc})$ usando la ecuación (13) y para todo alcohol lineal $(K_4^\phi)^{1/3} V_A$ toma el mismo valor y produce $K_4=328 \pm 30$ y $\Delta G_4^0 = -14.4 \pm 0.3$ kJ/mol usando las ecuaciones (15) y (16) respectivamente. Es claro entonces que para mezclas del tipo 1-alcohol en n -alcano: a) la especie predominante a bajas concentraciones de alcohol son los tetrámeros (la referencia 26 muestra que a más altas concentraciones existen desviaciones de este comportamiento) y b) la autoasociación de alcoholes lineales está exclusivamente determinada por la concentración de grupos hidroxilo en solución sin importar las longitudes de las cadenas del

1-alcohol y del disolvente. Por estas razones es posible usar el comportamiento de 1-alcoholes como una línea base contra la cual comparar el comportamiento de otros alcoholes (ramificados, cíclicos, fenólicos, aromáticos). Las desviaciones del comportamiento de los 1-alcoholes pueden entonces atribuirse al efecto neto de factores tales como el impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo, la presencia de electrones π , etc. Las comparaciones de este tipo se reportaron en la referencia (25) donde se discute $\phi_c(\text{asoc})$ para alcoholes ramificados (secundarios y terciarios). En la figura 9 se presenta el $\phi_c(\text{asoc})$ del 1-decanol y 3 de sus isómeros: 3,7-dimetil-1-octanol, 5-decanol y 4-propil-4-heptanol, todos en n-decano. Se observa que el $\phi_c(\text{asoc})$ se desplaza hacia mayores concentraciones de alcohol, siendo el desplazamiento mayor para el alcohol terciario 4-propil-4-heptanol. La figura 9 muestra cómo a medida que el impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo aumenta, la curva de $\phi_c(\text{asoc})$ vs concentración se desplaza hacia mayores concentraciones de alcohol; los alcoholes secundarios y terciarios entonces se comportan como el alcohol lineal correspondiente a mayor temperatura (ver figura 4). Comparados con los alcoholes primarios, el ΔG_4^+ de asociación para los alcoholes secundarios y terciarios resulta menos negativo debido a la dificultad que tienen para autoasociarse, es decir, los valores de $|\Delta G_4^+|$ obtenidos para los alcoholes secundarios y terciarios son menores que el valor obtenido para todos los alcoholes lineales. Este

Figura 9. Capacidad calorífica molar aparente de asociación del 1-decanol y 3 de sus isómeros: 3,7-dimetil-1-octanol, 5-decanol y 4-propil-4-heptanol todos en n-decano a 25°C (Tomada de la referencia 25).



hecho se ilustra en la figura 10 donde una serie de alcoholes ramificados y cíclicos (25) se compara con los alcoholes lineales en su habilidad para formar tetrámeros en solución. A medida que el impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo del alcohol aumenta, la formación de tetrámeros disminuye considerablemente. A este decremento le corresponde un aumento en la formación de trímeros y dímeros como se muestra en la figura 11 donde la distribución de especies para el 4-propil-4-heptanol se contrasta con la de su isómero 1-decanol.

En este capítulo se ha mostrado que la medición de ϕ_c proporciona información valiosa y relevante sobre el proceso de formación de estructura en solución vía la formación de puentes de hidrógeno. Es en este contexto que se ha estudiado la autoasociación de fenoles en disolventes inertes cuyos resultados se reportan y discuten a continuación.

Figura 10. $-\Delta G_4^+$ calculada a partir de la ecuación (16) en función del número de átomos de carbono para alcoholes lineales (0) (de la referencia 26) y para los alcoholes cíclicos y ramificados (de la referencia 25) siguientes: (a) 2-metil-2-propanol, (b) ciclopentanol, (c) 2-metil-2-butanol (d) ciclohexanol, (e) 3-metil-3-pentanol, (f) trans-2-metil-ciclohexanol, (g) 2-metilciclohexanol (mezcla de isómeros), (h) cis-2-metil- ciclohexanol, (i) 1-metilciclohexanol, (j) 3-etil-3- pentanol, (k) ciclooctanol, (l) 3,7-dimetil-1-octanol, (m) 5-decanol, (n) 4-propil-4-heptanol, (o) ciclododecanol, (p) 5-butil-5-nonanol, (q) 8-hexadecanol, (r) colesterol. El disolvente usado en estas mezclas fue n-decano, excepto para el 8-hexadecanol y el colesterol donde se utilizó el n-heptano y el CCl_4 respectivamente. La línea representa ΔG_4^+ para los alcoholes lineales. (Tomada de la referencia 25).

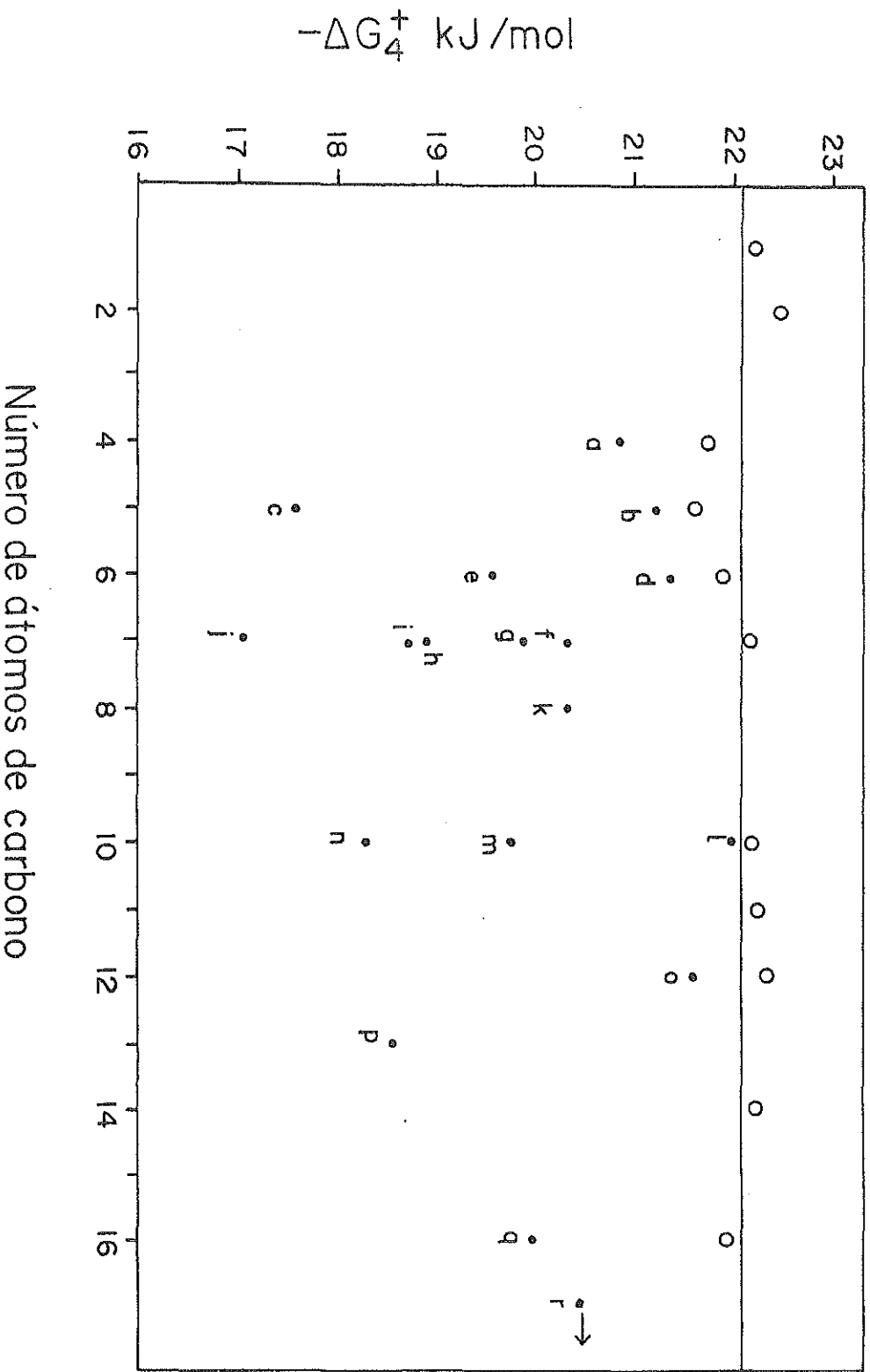
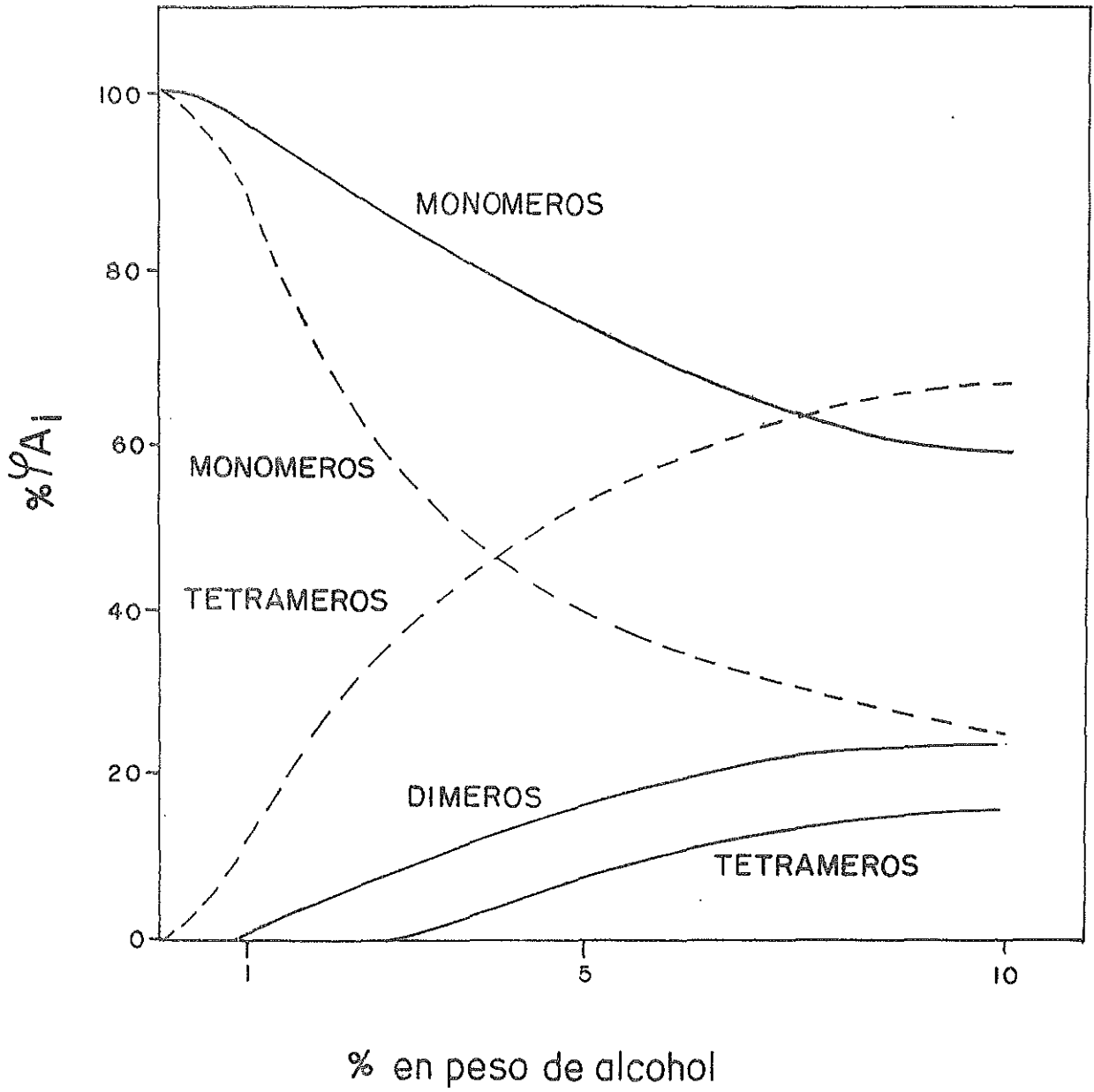


Figura 11. Distribución en i-meros presentes en la solución de 4-propil-4-heptanol en n-decano (líneas continuas) y 1-decanol en n-decano (líneas punteadas) a 25⁰C.



CAPITULO III

AUTOASOCIACION DE FENOLES EN DISOLVENTES INERTES.

1. Capacidades caloríficas aparentes.

En este trabajo se midieron las capacidades caloríficas aparentes ϕ_c de 15 fenoles en n-heptano a 25°C en el intervalo de concentración de 0 a 5% en peso de alcohol. Con objeto de poder comparar el comportamiento de ϕ_c de fenoles con el de otros alcoholes (aromáticos, ramificados, etc.) se determinaron las ϕ_c para otros 8 alcoholes en n-heptano usando el mismo intervalo de concentración y temperatura. Las capacidades caloríficas y densidades se determinaron utilizando un microcalorímetro de flujo Picker y un densímetro de celda vibratoria respectivamente. La descripción de los equipos, las técnicas utilizadas y los errores asociados a cada propiedad se encuentran reportados con detalle en el apéndice 1. Los datos experimentales de ϕ_c y densidad para todas las mezclas estudiadas se presentan en el apéndice 2.

La capacidad calorífica aparente de asociación ϕ_c (asoc) se obtuvo a partir de la ecuación (2) donde los $\lim \phi_c (x \rightarrow 0)$ se reportan en la tabla 1. Estos límites se obtuvieron de la extrapolación de ϕ_c a $x_1 = 0$, dado que ϕ_c fue determinada para todas las mezclas a concentraciones muy bajas (ver apéndice 2) este proceso de extrapolación resultó muy sencillo de llevar a cabo. Se estima que el error en los $\lim \phi_c (x_1 \rightarrow 0)$

TABLA 1. Volúmenes molares y $\lim \phi_c (x_1 \rightarrow 0)$ de los alcoholes estudiados en este trabajo.

nombre	volumen molar g/cm ³	$\lim \phi_c$ J/K mol
1. fenol	88.987	150
2. o-cresol	105.266	190
3. m-cresol	104.625	195
4. p-cresol	106.504	195
5. 2,6-dimetilfenol	120.875 ^b	215 ^a
6. 3,5-dimetilfenol	126.205	235
7. 3,5-di-t-butilfenol	230.870 ^b	380
8. 2,6-di-t-butilfenol	-----	385
9. 2,4,6-tri-t-butilfenol	-----	464
10. 2,6-di-t-butil-4- metilfenol	-----	450
11. 2-t-butilfenol	154.791 ^b	276
12. 4-t-butilfenol	154.791 ^b	260
13. 2-etilfenol	120.393 ^b	225
14. 2-propilfenol	137.592 ^b	253
15. 2-fenilfenol	154.791 ^b	260 ^a
16. bencílico	103.791	150
17. 2-fenil-2-propanol	137.592 ^b	200
18. fenetilico	120.599	188
19. ciclohexanol	105.890	150

cont.

cont.

	volumen molar	lím ϕ_c
20. 3-etil-3-pentanol	138.410	235
21. 1-hexanol	125.133	215
22. 1-heptanol	141.930	235
23. 1-octanol	158.414	273

a) Para estos alcoholes, el lím $\phi_c(x_1 \rightarrow 0)$ fue tomado como el valor de ϕ_c al 1% en peso (ver explicación en el texto).

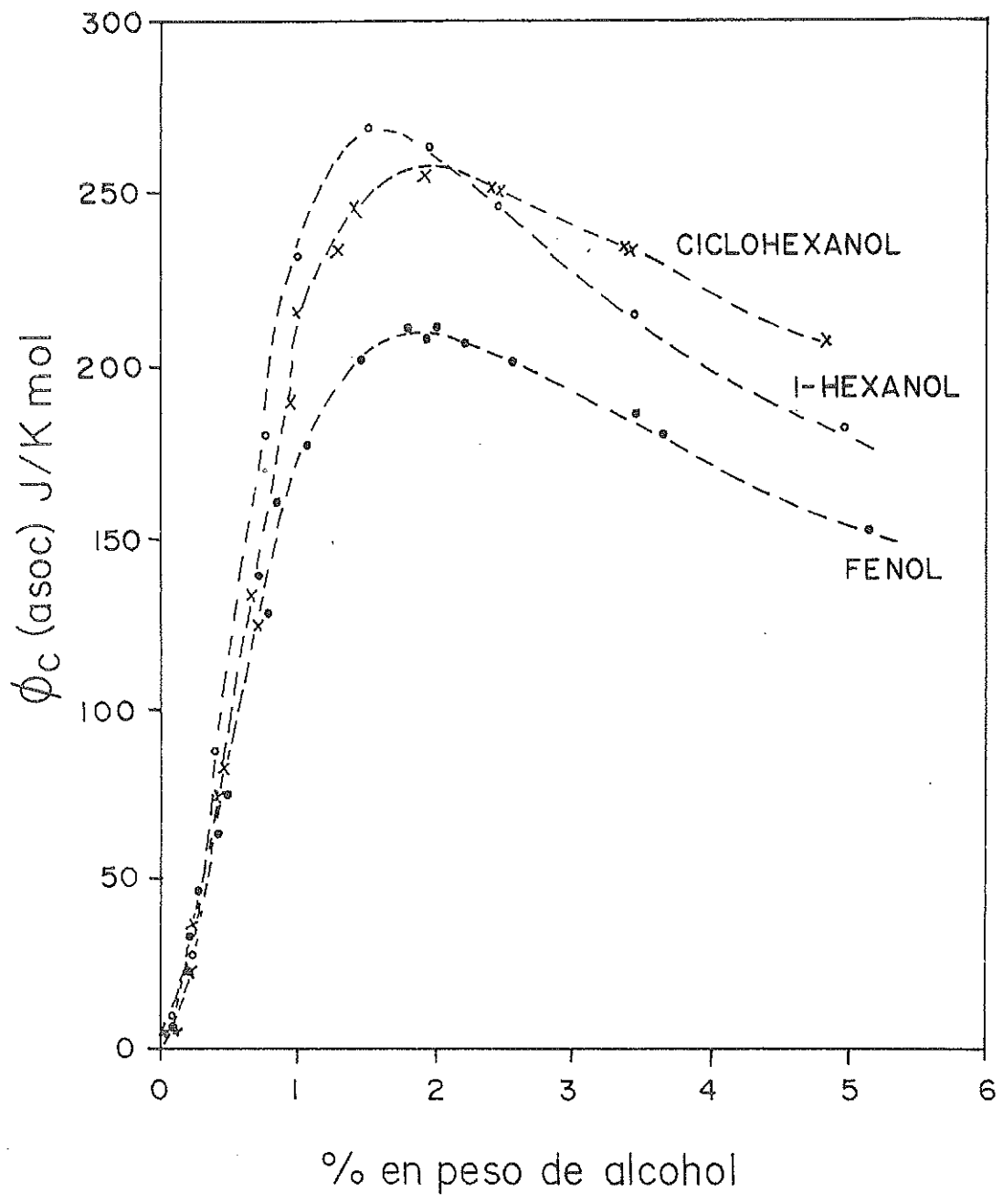
b) Para estos alcoholes, el volumen molar se estimó utilizando el método de Schroeder (43).

de la tabla 1 es de ± 5 J/K mol. En la tabla 1 también se reportan los volúmenes molares de cada alcohol. Para todos los alcoholes señalados con la letra b, el volumen molar se estimó utilizando el método de Schroeder (43). Mediante la comparación con los valores obtenidos para los alcoholes de volumen molar conocido se estima que el error de este método es de 18.1%; los valores en la tabla 1 resultan de considerar este error.

La figura 12 muestra la ϕ_c (asoc) en función del porcentaje en peso del alcohol para el fenol, el hexanol y el ciclohexanol. A concentraciones muy bajas (% en peso < 0.25) ϕ_c (asoc) es pequeña debido a que no hay estructura en la solución, las moléculas de alcohol están demasiado alejadas para poder asociarse vía la formación de puentes de hidrógeno. Al aumentar la concentración, las moléculas de alcohol se organizan formando dímeros, trímeros, etc. y como consecuencia de ello ϕ_c (asoc) aumenta rápidamente reflejando el establecimiento de estructura en solución. Si la concentración aumenta todavía más, ϕ_c (asoc) disminuye porque a pesar de que casi todas las moléculas presentes están formando i-meros, las distancias a través de las cuales se han acercado son pequeñas, es decir, el decremento en entropía que implica la formación de un i-mero a estas concentraciones es menor. Después del máximo en ϕ_c (asoc) las moléculas de alcohol siguen organizándose en i-meros pero el incremento en estructura que esto produce es menor que a concentraciones más bajas.

En la figura 12 se observa que la ϕ_c (asoc) para el

Figura 12. Capacidad calorífica molar aparente de asociación a 25⁰C para 1-hexanol, ciclohexanol y fenol en n-heptano.



ciclohexanol y fenol presentan el máximo a concentraciones mayores que para el 1-hexanol y que este máximo es menor en magnitud. Este desplazamiento de $\phi_c(\text{asoc})$ es equivalente al mostrado en la figura 4 para un alcohol dado a dos temperaturas es decir, el ciclohexanol y fenol se comportan como el 1-hexanol a temperatura mayor de 25°C. Por tanto, la autoasociación de estos dos alcoholes se lleva a cabo en menor proporción que para el 1-hexanol a la misma temperatura. El análisis cuantitativo de $\phi_c(\text{asoc})$ para los alcoholes en la figura 12 así como para todos los alcoholes estudiados en este trabajo puede realizarse utilizando el modelo TK descrito en el capítulo II. Los parámetros del modelo, es decir, el cambio de entalpía para la formación del puente de hidrógeno ΔH^0 y las constantes de equilibrio volumétricas K_i^{ϕ} ($i = 2, 3$ y 4) en la ecuación (13) se ajustaron por el método de mínimos cuadrados, es decir minimizando el error $E = \sum | (\phi_{c(\text{asoc})}^{\text{exp}} - \phi_{c(\text{asoc})}^{\text{TK}})^2 |$ donde la suma es para todos los puntos experimentales. De nuevo, como en el caso de otros alcoholes estudiados previamente (24, 25), la consideración de especies mayores a tetrámeros no mostró ninguna mejoría estadísticamente hablando, en el ajuste. La minimización de E se realizó utilizando un programa en lenguaje FORTRAN que hace uso de la subrutina ZXWWD (minimización de funciones de varias variables) del paquete estadístico IMSL en la computadora Burroughs de la UNAM. Los resultados de estos ajustes se presentan en la tabla 2. junto con los valores de ΔG_4^+ calculados con la ecuación (16) y los datos de volúmenes molares en la tabla 1.

TABLA 2. Constantes de equilibrio volumétricas K_1^{ϕ} , cambio de entalpía para la formación del puente de hidrógeno ΔH^0 y cambio de energía libre para la formación de tetrámeros ΔG_4^+ (ecuación (16)) de los alcoholes estudiados en este trabajo.

alcohol	K_2	$10^{-2}K_3^{\phi}$	$10^{-4}K_4^{\phi}$	$-\Delta H^0$ kJ/ mol	$-\Delta G_4^+$ kJ/ mol
1. fenol	34	0.1	149.4	26.8	21.7
2. o-cresol	1	8.3	0.1	22.5	16.4
3. m-cresol	23	<0.1	108.8	24.5	21.9
4. p-cresol	10	1.3	120.0	24.9	22.0
5. 2,6-dimetil- fenol ^a	4	<0.1	<0.1	15.0	16.3
6. 3,5-dimetil- fenol	4	1.1	70.3	23.5	22.0
7. 3,5-di-t-butil- fenol	30	25.0	34.7	26.8	22.8
8. 2,6-di-t-butil- fenol ^c	----	----	----	----	----
9. 2,4,6-tri-t-butil- fenol ^c	----	----	-----	----	----
10. 2,6-di-t-butil- 4-metilfenol ^c	----	----	-----	----	----

cont.

cont.

	K_2	$10^{-2}K_3^{\phi}$	$10^{-4}K_4^{\phi}$	$-\Delta H^0$	$-\Delta G_4^+$
11. 2-t-butyl- fenol	3	0.2	0.3	10.2	17.9
12. 4-t-butyl- fenol ^b	23	9.1	12.4	34.1	21.0
13. 2-etilfenol	3	3.3	0.9	19.6	18.2
14. 2-propilfenol	<1	2.7	0.5	19.3	18.2
15. 2-fenilfenol ^a	1	3.3	0.3	11.5	18.0
16. bencílico	32	39.1	206.4	29.1	22.4
17. 2-fenil- 2-propanol	27	<0.1	7.9	30.8	20.4
18. fenético	21	1.9	46.1	28.8	21.5
19. ciclohexanol	20	3.5	77.0	29.3	21.6
20. 3-etil- 3-pentanol	7	1.5	0.2	27.1	17.5
21. 1-hexanol	7	0.9	77.9	28.6	22.0
22. 1-heptanol	14	5.7	82.3	28.7	22.4
23. 1-octanol	0	14.8	46.7	28.0	22.2

a) Los valores de los parámetros para estos alcoholes fueron ajustados tomando el $\lim \phi_c (x_1 \rightarrow 0)$ como el valor de ϕ_c al 1% en peso (ver texto).

b) Los valores de los parámetros para este alcohol tienen menor grado de confiabilidad ya que debido a su límite de solubilidad en n-heptano su curva de ϕ_c (asoc) no alcanza el

máximo.

c) No es posible ajustar los parámetros debido a que estos alcoholes no presentan asociación.

Las incertidumbres en los parámetros K_1^ϕ varían para cada alcohol en la tabla 2. Para aquellos alcoholes que tienen valores pequeños de K_2^ϕ y/o K_3^ϕ las incertidumbres correspondientes a estos parámetros son grandes. Ello indica que para estos alcoholes K_2^ϕ y K_3^ϕ son irrelevantes y ϕ_c puede ser ajustada con igual precisión usando sólo K_4^ϕ y K_1 ($i=2$ y/o 3) cuya incertidumbre sea menor. Para el parámetro ΔH^0 las incertidumbres varían entre 0.2 y 0.4 kJ/mol.

En la figura 13 se muestran los valores experimentales de ϕ_c (asoc) para fenol, 1-hexanol y ciclohexanol junto con los valores calculados con la ecuación (13) usando los parámetros en la tabla 2. Se observa que el modelo TK es capaz de reproducir satisfactoriamente el comportamiento de ϕ_c (asoc). Esto ocurre para todos los alcoholes estudiados en este trabajo y por tanto en figuras consecutivas sólo se mostrarán los valores experimentales de ϕ_c (asoc). De acuerdo con los valores de K_1^ϕ en la tabla 2 para los tres alcoholes en la figura 13 los tetrámeros son la especie asociada más abundante. Comparados con el hexanol, se observa que la cantidad de dímeros y trímeros formados por el ciclohexanol y el fenol es relativamente mayor. En la tabla 2, el fenol y el ciclohexanol presentan el mismo ΔG_4^+ indicando que en estos dos alcoholes el grupo hidroxilo se encuentra igualmente impedido estéricamente para formar tetrámeros. Este hecho queda ilustrado gráficamente en la figura 14 donde se muestran los valores de ΔG_4^+ para todos los

Figura 13. Capacidad calorífica molar aparente de asociación a 25^oC para 1-hexanol, ciclohexanol y fenol en n-heptano. Las líneas continuas representan $\phi_c(\text{asoc})$ calculada con la ecuación (13).

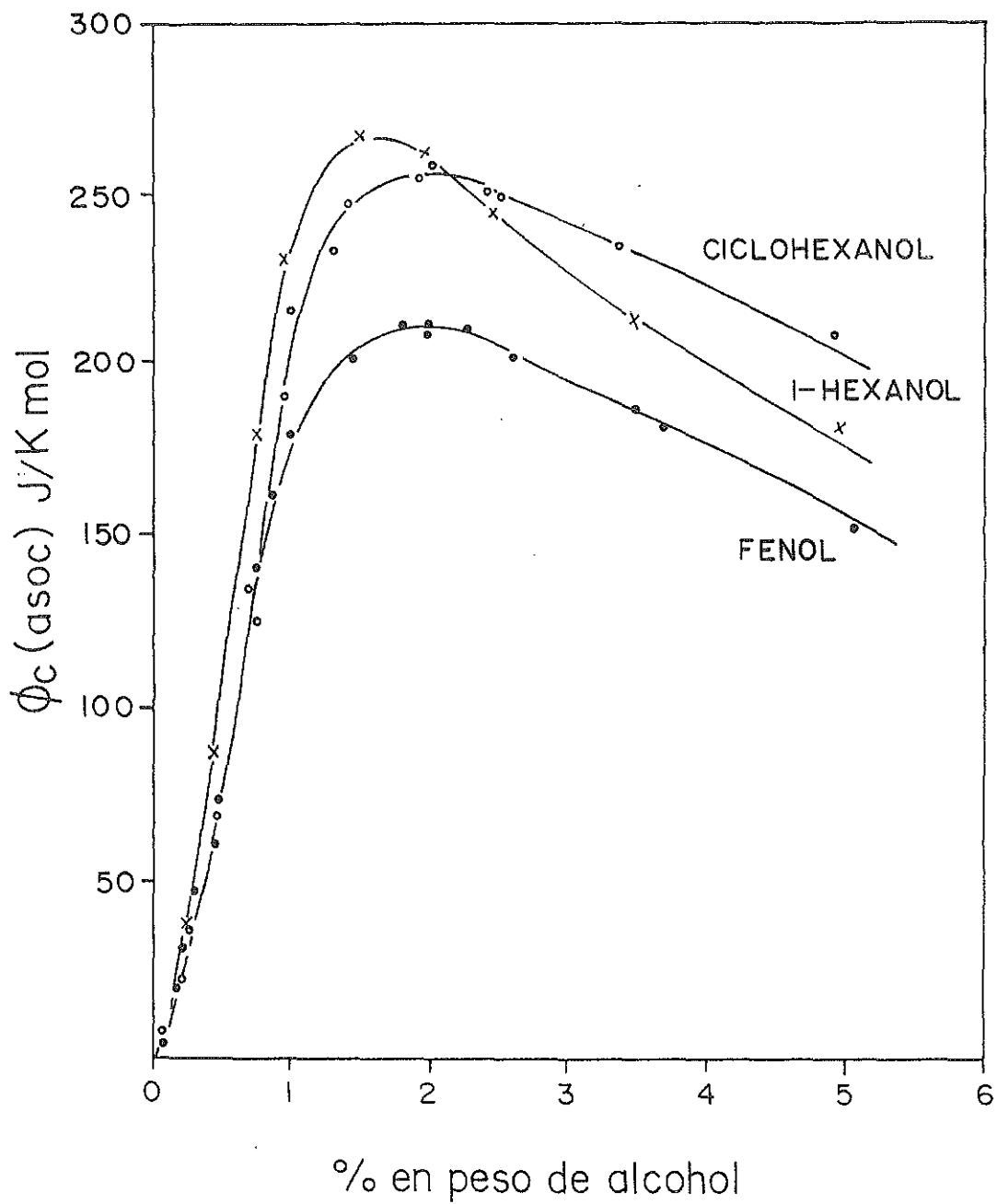
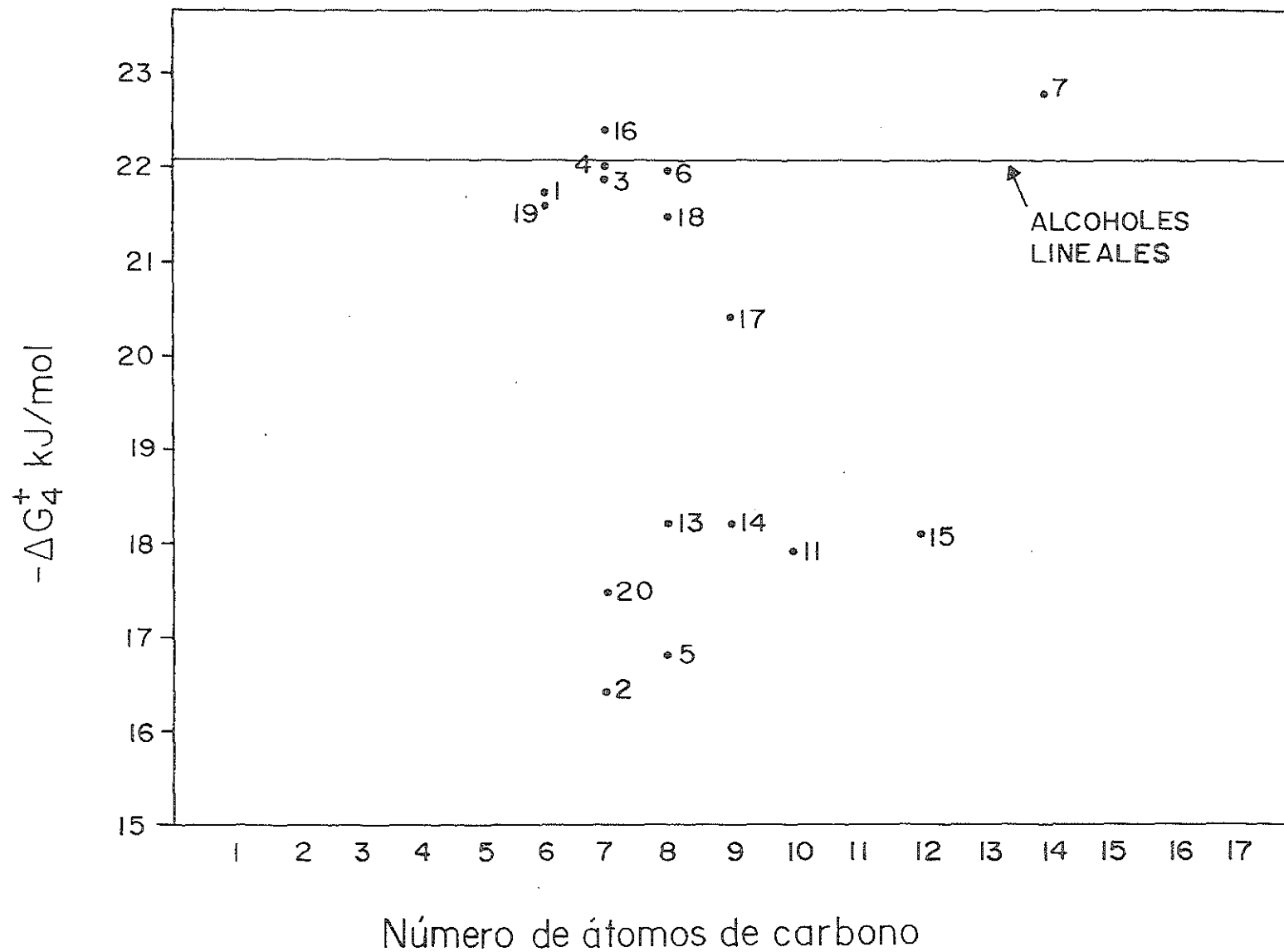


Figura 14. $-\Delta G_4^+$ calculada a partir de la ecuación (16) contra número de átomos de carbono para los alcoholes estudiados en este trabajo. El código corresponde al indicado en la tabla 2. La línea representa ΔG_4^+ para los alcoholes lineales.

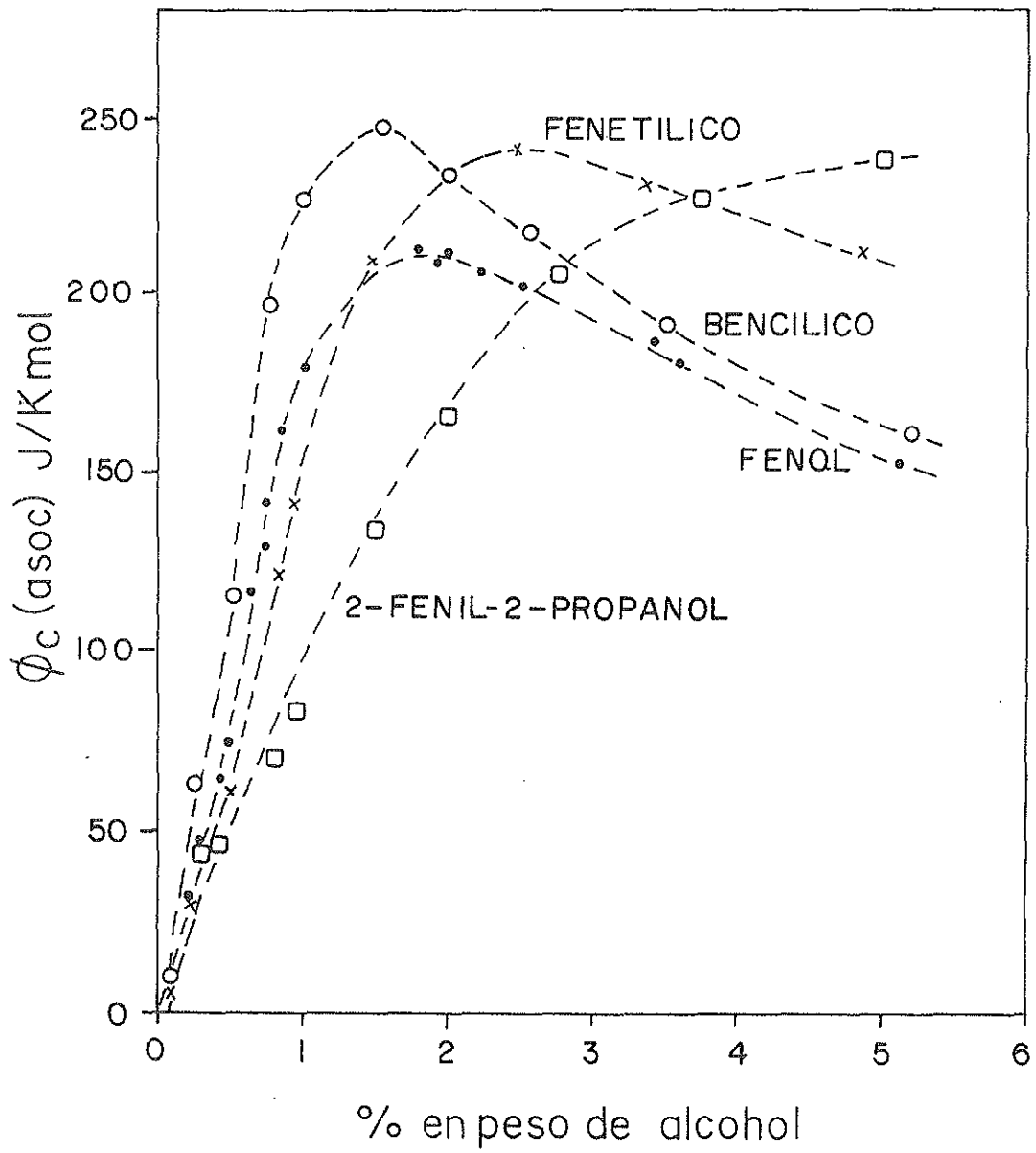


alcoholes estudiados en este trabajo junto con el valor obtenido para todos los alcoholes lineales. El impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo del fenol y ciclohexanol puede calificarse de débil si se le compara con el de alcoholes lineales y con los observados para los alcoholes ramificados (ver fig. 10). Para fenol y ciclohexanol entonces, el grupo hidroxilo se encuentra prácticamente en la misma libertad para permitir la formación de tetrámeros. Al comparar los $|\Delta H^0|$ del 1-hexanol y fenol en la tabla 2, se observa que el $|\Delta H^0|$ del fenol es menor al del 1-hexanol. Resultados semejantes han sido reportados por Maguire y West (13) con ΔH^0 obtenidos por espectroscopia i.r. en soluciones de fenol y alcoholes lineales en tetracloruro de carbono. Esto indica que la relación entre el ΔH^0 del fenol y el de los alcoholes lineales es la misma en disolventes inertes que en tetracloruro de carbono aunque como Sandorfy (44) demuestra, la autoasociación de alcoholes en tetracloruro de carbono es menor que en disolventes inertes. En la tabla 2 se observa también que el $|\Delta H^0|$ del fenol resulta apreciablemente menor que el del ciclohexanol. Esto indica que el puente de hidrógeno formado por las moléculas de fenol es más débil que el formado por las moléculas de ciclohexanol. Dado que el impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo de ambos alcoholes es semejante, esta diferencia puede atribuirse a la presencia de la nube de electrones π en la molécula de fenol, que puede debilitar el puente de hidrógeno por dos vías: a) una distorsión de los ángulos y distancias de enlace del puente de hidrógeno y/o

b) una disminución de la densidad electrónica en el átomo de oxígeno. En la sección 2.2 de este capítulo, en el contexto de una comparación global entre distintos tipos de alcoholes, se discuten con detalle las razones por las cuales alcoholes que poseen la misma capacidad para autoasociarse en solución presentan valores de $|\Delta H^0|$ significativamente diferentes.

En la figura 15 se muestra la $\phi_c(\text{asoc})$ para fenol y tres alcoholes cuyo grupo hidroxilo no está directamente unido al anillo bencénico: alcohol bencílico, alcohol fenético y 2-fenil-2-propanol. La $\phi_c(\text{asoc})$ del alcohol bencílico es semejante a la de los alcoholes lineales en cuanto a la magnitud y posición del máximo (ver fig. 12 ó 13). Comparando la $\phi_c(\text{asoc})$ del alcohol bencílico con el del fenol, el primero tiene un máximo más grande desplazado hacia menor concentración, equivalente al que presentaría el fenol a menor temperatura. Esto implica que el alcohol bencílico se autoasocia en mayor proporción que el fenol a la misma temperatura, siendo de nuevo los tetrámeros la especie más abundante (tabla 2). Los resultados obtenidos para el alcohol bencílico muestran entonces que basta con alejar un poco el grupo hidroxilo del anillo bencénico para facilitar la formación de tetrámeros a niveles semejantes a los de un alcohol lineal. Esto se refleja en la obtención de un ΔG_4^+ más negativo que para el fenol e igual al de los alcoholes lineales como puede apreciarse en la figura 14. Las diferencias en la autoasociación de fenol y alcohol bencílico también se reflejan en el ΔH^0 que es mayor para el segundo

Figura 15. Capacidad calorífica molar aparente de asociación a 25⁰C para fenol, alcohol bencílico, alcohol fenético y 2-fenil-2-propanol en n-heptano.



según se indica en la tabla 2. En conclusión, la comparación entre el fenol y el alcohol bencílico indican que los electrones π del anillo bencénico juegan un papel importante en la autoasociación sólo cuando se encuentran en el entorno inmediato del puente de hidrógeno. Esta conclusión se ve reforzada por los resultados de $\phi_c(\text{asoc})$ para el alcohol fenético en la figura 15. Este alcohol tiene su grupo hidroxilo aún más retirado del anillo bencénico y en concordancia con la conclusión señalada arriba presenta un comportamiento similar al del alcohol bencílico y al de los alcoholes lineales. Para el 2-fenil-2-propanol, el grupo hidroxilo se encuentra impedido por tres grupos vecinos que disminuyen su capacidad de autoasociación. Esto se refleja en su $\phi_c(\text{asoc})$ (figura 15), que no alcanza el máximo en el intervalo de concentración mostrado y en el valor pequeño de K_4^ϕ en la tabla 2. Este valor de K_4^ϕ produce un $|\Delta G_4^+|$ menor que para los demás alcoholes en la figura 15. Al comparar los valores de $|\Delta G_4^+|$ para el 2-fenil-2-propanol y el 2-metil-2-propanol (25) (figuras 10 y 14) se observa que ambos alcoholes tienen la misma dificultad para formar tetrámeros es decir, la sustitución del grupo metilo en el 2-metil-2-propanol por un grupo fenilo no altera la capacidad para formar tetrámeros.

El efecto que el impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo tiene sobre la autoasociación se ilustra en la figura 16 para una serie de alcoholes fenólicos. Dentro de la serie de cresoles se observa que la $\phi_c(\text{asoc})$ para el o-cresol es radicalmente distinta que para el fenol. En la

Figura 16. Capacidad calorífica molar aparente de asociación a 25⁰C para o-cresol, m-cresol, p-cresol, 3-etil-3-pentanol y fenol en n-heptano.

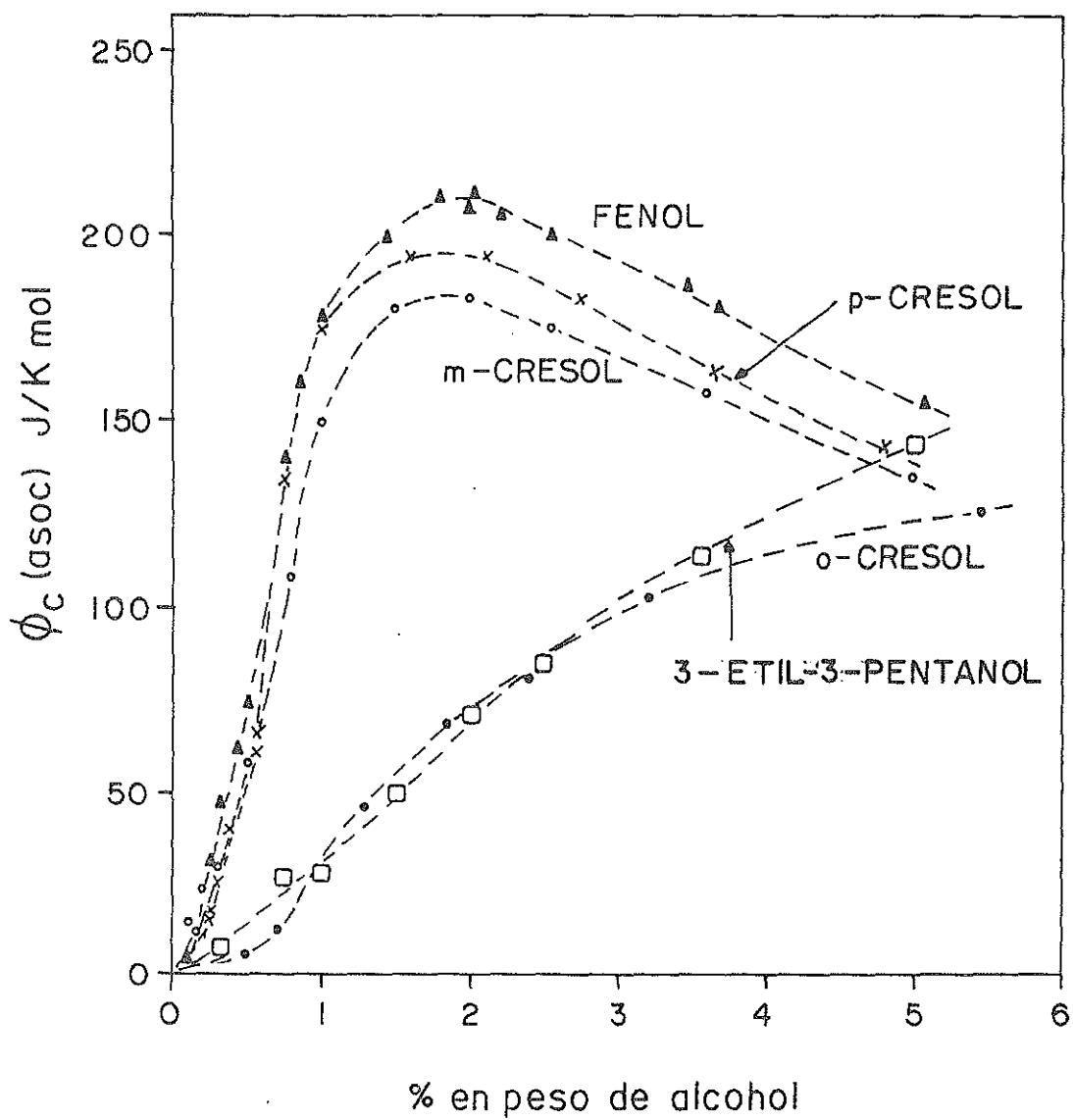


tabla 2 la K_4^ϕ para el o-cresol es muy pequeña produciendo una $|\Delta G_4^+|$ en la figura 14 que está muy por debajo del valor correspondiente al fenol y los alcoholes lineales. Por tanto la presencia de un grupo metilo en la posición orto disminuye dramáticamente la formación de especies asociadas; de hecho, en el intervalo de concentración de la figura 16 la especie predominante en solución para el o-cresol son monómeros. Resultados semejantes han sido obtenidos por Puttnam (11) y Coggeshall (6) por el método de espectroscopía I.R. Como se indica en la figura 16 y en la tabla 2, la capacidad de autoasociación del o-cresol es semejante a la del alcohol ramificado 3-etil-3-pentanol ya que ambos alcoholes presentan $\phi_c(\text{asoc})$ y $|\Delta G_4^+|$ muy parecidos. Para estos dos alcoholes, por tanto, el impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo es equivalente. Sin embargo, el ΔH^0 para el o-cresol es considerablemente menor que para el 3-etil-3-pentanol (tabla 2). Al igual que en el caso de la comparación de ΔH^0 entre fenol y ciclohexanol, la discusión de las razones por las cuales el o-cresol y el 3-etil-3-pentanol tienen ΔH^0 distintos se difiere a la sección 2.2 de este capítulo. En la figura 16, cuando el sustituyente metilo es alejado del grupo hidroxilo en el anillo bencénico es decir para el m-cresol y p-cresol, $\phi_c(\text{asoc})$ y $|\Delta G_4^+|$ aumentan debido a que el impedimento estérico desaparece. Los resultados obtenidos en el p-cresol son prácticamente iguales a los del m-cresol y por lo tanto, el impedimento estérico que es determinante en la posición orto, es inexistente cuando el sustituyente metilo está en

las posiciones meta y para. Este resultado concuerda con el reportado por Puttnam (11) obtenido mediante un estudio de espectroscopía I.R.

En la figura 17 se muestran las ϕ_c (asoc) para el fenol y una serie de alcoholes fenólicos con sustituyentes de distinto tamaño en la posición orto. A medida que el tamaño del sustituyente aumenta la ϕ_c (asoc) decrece en magnitud y el máximo se desplaza a mayores concentraciones. En la tabla 2 y figura 14 se observa que comparados con el fenol, todos los alcoholes en la figura 17 forman menos tetrámeros. Esto se ilustra en la figura 18 donde se muestran las poblaciones de monómeros y tetrámeros para el fenol y el 2-t-butilfenol. En esta figura puede verse que mientras en el caso del fenol los tetrámeros son la especie predominante a partir de aproximadamente 2-3% en peso, para el 2-t-butilfenol, los monómeros predominan en todo el intervalo de concentración mostrado. La tabla 2 y figura 14 muestran que la habilidad para formar tetrámeros del o-cresol, 2-etilfenol, 2-propilfenol y 2-t-butilfenol es prácticamente la misma. Por tanto el decremento en ϕ_c (asoc) no está ligado en este caso a la disminución en la formación de tetrámeros sino al decremento en el ΔH^0 de acuerdo a la ecuación (13). Las diferencias en ΔH^0 pueden quizá atribuirse a un incremento en la longitud de enlace de puente de hidrógeno causado por el impedimento estérico de grupos voluminosos cercanos al hidroxilo que dificultan el acercamiento entre los átomos que formarían el puente de hidrógeno. Probar esta hipótesis es una de las sugerencias para trabajo futuro que se detallan en

Figura 17. Capacidad calorífica molar aparente de asociación a 25⁰C para 2-etilfenol, 2-propilfenol, 2-t-butilfenol, o-cresol y fenol en n-heptano.

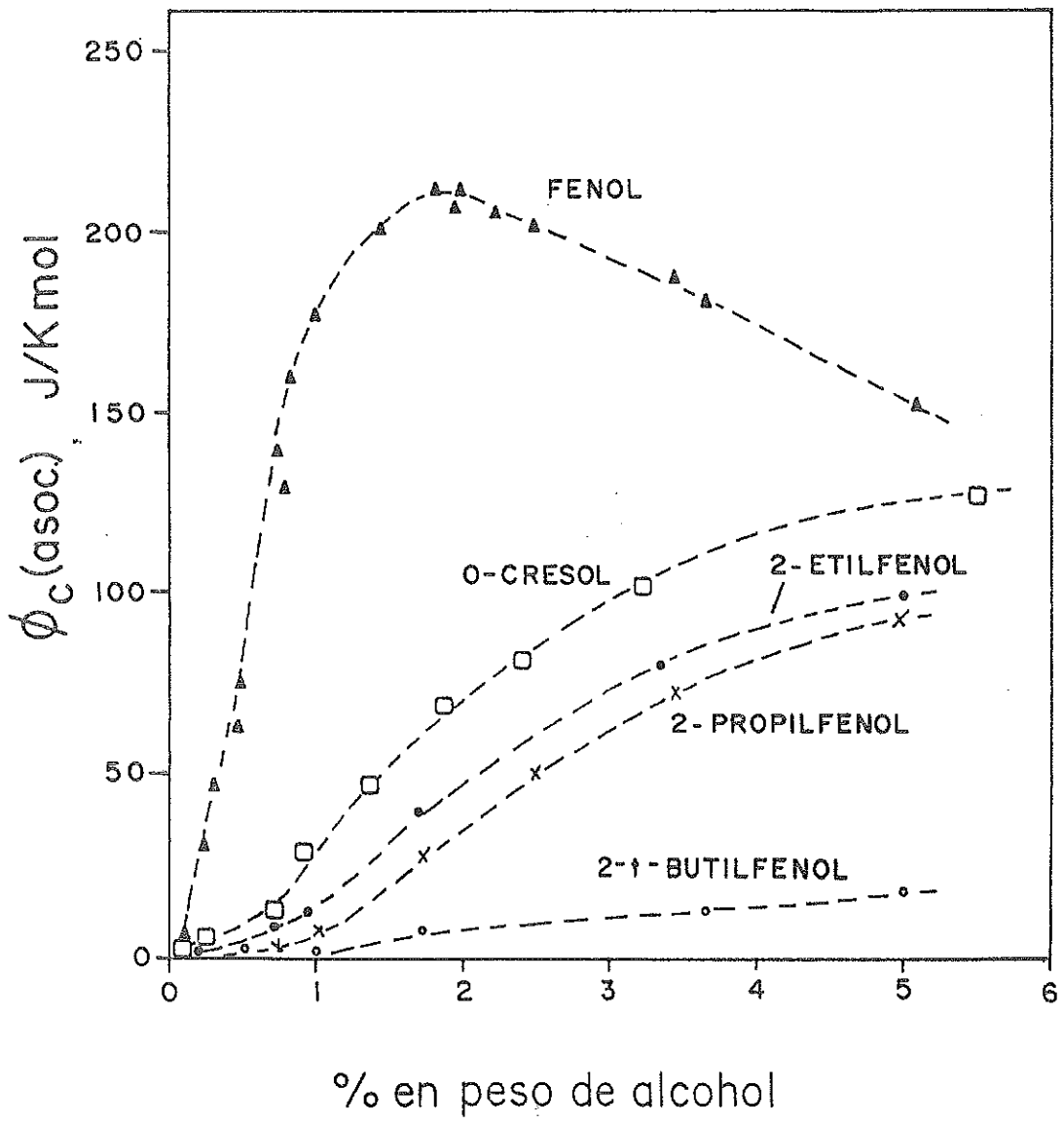
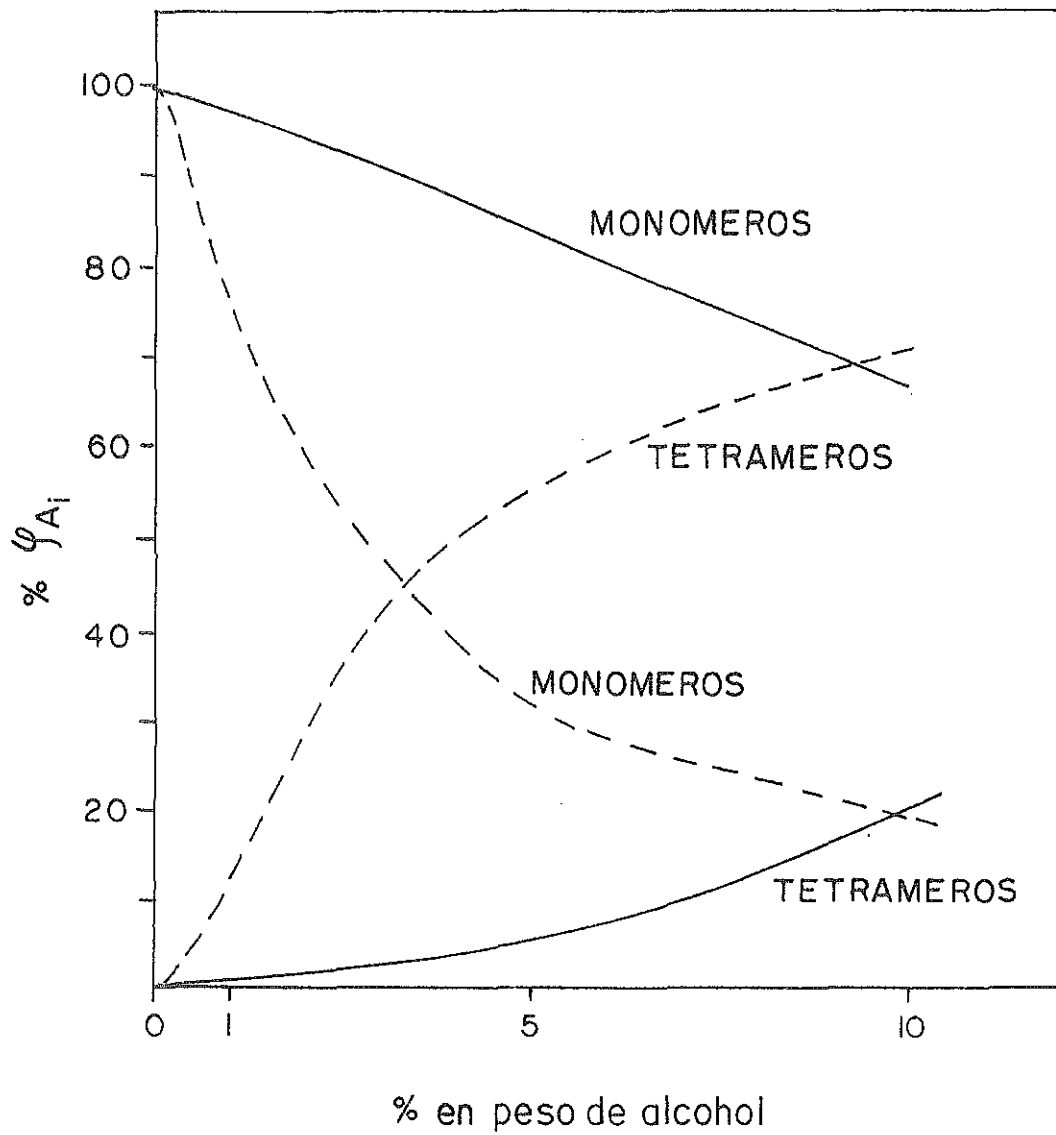


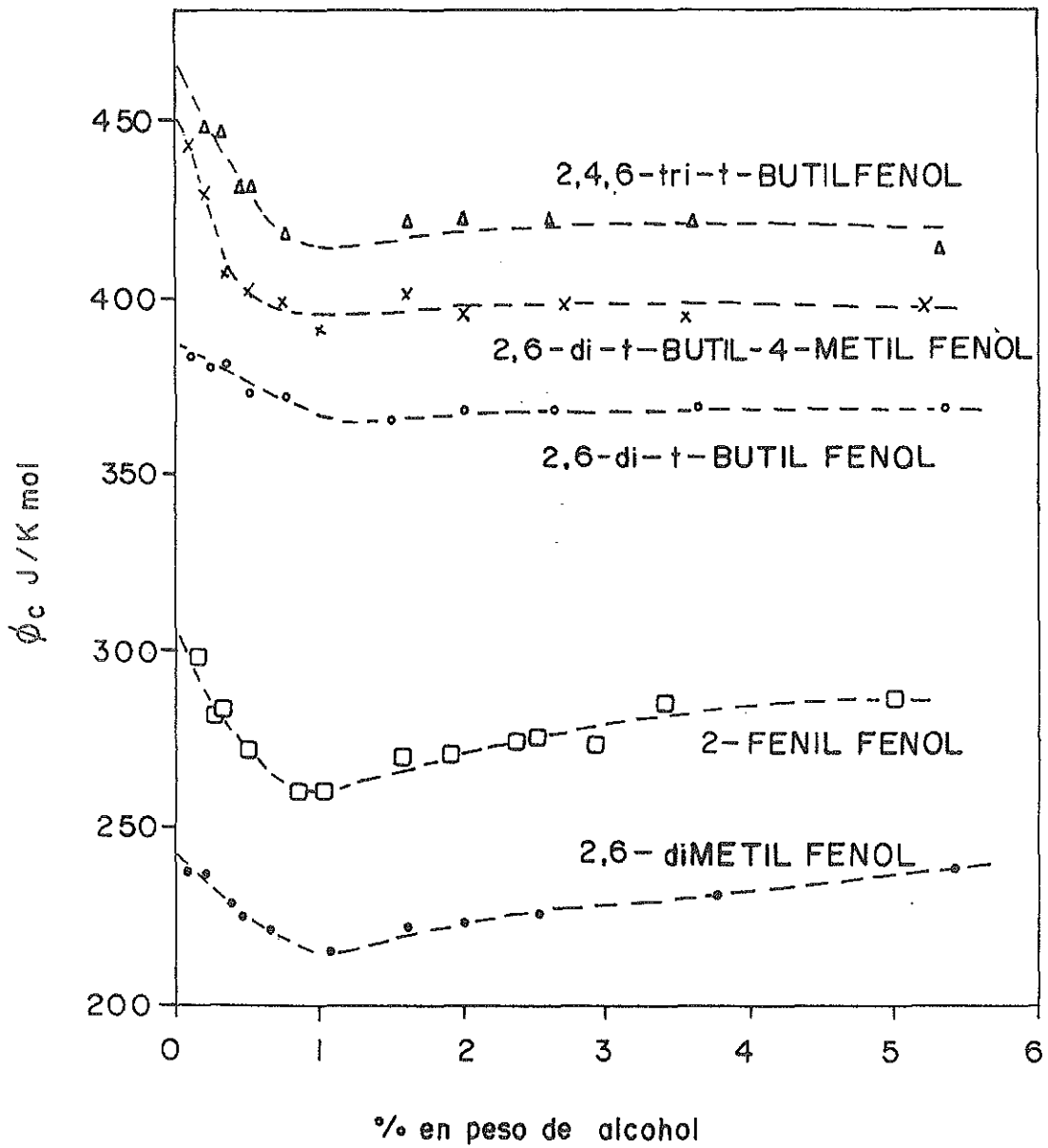
Figura 18. Poblaciones de monómeros y tetrámeros presentes en la solución de fenol en n-heptano (líneas punteadas) y 2-t-butilfenol en n-heptano (líneas continuas) a 25°C.



el capítulo IV.

Los resultados para los alcoholes de la figura 17 indican que es la posición del sustituyente en el anillo bencénico y no su volumen el factor más importante en el efecto del impedimento estérico sobre la formación de especies asociadas en solución. El efecto del volumen del sustituyente en la posición orto es apreciable sólo cuando el sustituyente es de tamaño considerable como el caso del 2-fenilfenol cuyos valores de ϕ_c se muestran en la figura 19. La existencia de dos sustituyentes en las posiciones orto (2 y 6) de alcoholes fenólicos tiene un efecto dramático sobre la autoasociación como se muestra en la figura 19 donde la capacidad calorífica aparente ϕ_c se grafica contra concentración para una serie de fenoles 2,6-disustituidos y para el 2-fenilfenol. Para todos estos alcoholes el pico característico en la capacidad calorífica aparente desaparece, la ϕ_c decrece con concentración (entre 0-1% en peso aproximadamente) y después se incrementa ligeramente o permanece constante. Este comportamiento indica que, a bajas concentraciones (0-1% en peso) no hay autoasociación es decir, las moléculas de alcohol permanecen dispersas en solución sin formar puentes de hidrógeno. Este comportamiento no es exclusivo de estos alcoholes en solución ya que Coggeshall (6), en un estudio de i.r., reporta que los fenoles disustituidos en orto por un grupo muy voluminoso no presentan autoasociación ni siquiera cuando se encuentran en estado cristalino. El decremento de ϕ_c con la concentración se debe entonces a las "contribuciones físicas" a C_p

Figura 19. Capacidad calorífica molar aparente a 25°C para 2-fenilfenol, 2,6-dimetilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-t-butilfenol en n-heptano.

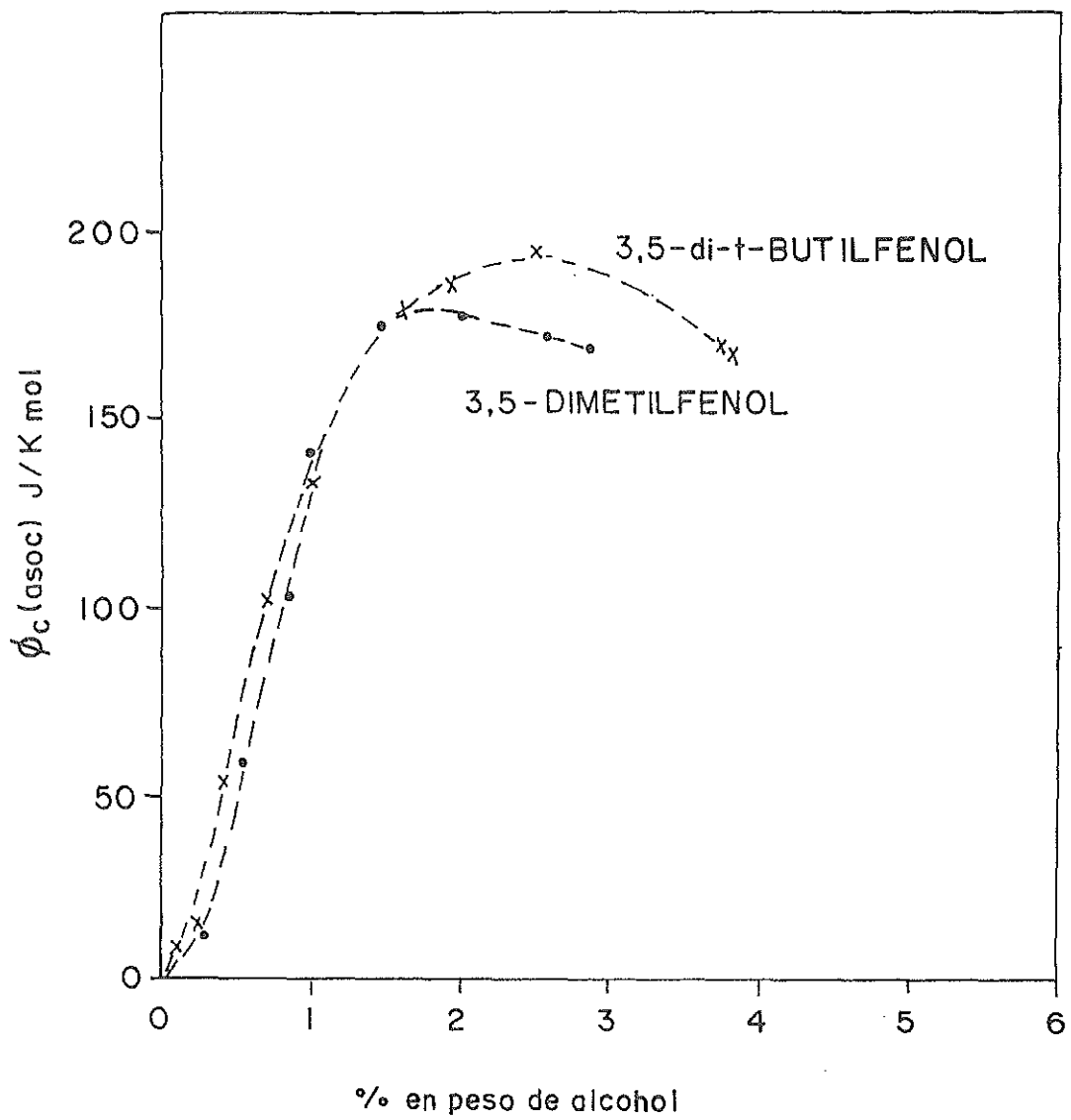


normales entre los dos componentes de una solución binaria. La ausencia de autoasociación impide el uso del modelo TK que, como se discutió en el capítulo II, sólo considera las "contribuciones químicas" o de asociación. Sin embargo, para el caso del 2,6-dimetilfenol y el 2-fenilfenol la figura 19 indica que para concentraciones mayores al 1% en peso, ϕ_c aumenta mostrando el inicio de una incipiente autoasociación. Los parámetros del modelo TK que para estos dos alcoholes se reportan en la tabla 2 fueron ajustados a una ϕ_c (asoc) calculada a partir de las ϕ_c de la figura 19 y tomando como $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c$ el valor de ϕ_c a 1% en peso. En general, los resultados en la figura 19 muestran que para fenoles 2,6-disustituídos la presencia de los sustituyentes aumenta el impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo vecino a tal grado que la autoasociación no es posible. Sólo cuando estos dos sustituyentes son pequeños, es decir en el 2,6-dimetilfenol, la formación de especies asociadas en solución es posible pero en baja proporción (ver tabla 2) y sólo a partir de concentraciones (1% en peso) de alcohol "elevadas" cuando se les compara con las concentraciones a partir de las cuales empieza la autoasociación de los demás alcoholes estudiados en este trabajo (0.1% en peso aproximadamente). La presencia de sustituyentes voluminosos (t-butilo) en las posiciones orto de los fenoles, no sólo impiden la autoasociación sino que también modifican sus propiedades químicas. Estos alcoholes se diferencian de los fenoles no impedidos estéricamente en que: a) son insolubles en agua y en soluciones alcalinas, b) no presentan la

coloración característica de los fenoles en solución alcohólica de cloruro férrico, c) no reaccionan con sodio metálico en éter de petróleo anhidro y d) no forman derivados como acetatos y benzoatos por los métodos tradicionales de obtención de estos compuestos (6). Contrastando con los resultados en la figura 19, en la figura 20 se muestran las ϕ_c (asoc) del 3,5-dimetilfenol y del 3,5-di-t-butilfenol. Los datos para el 3,5-dimetilfenol sólo llegan a 2.8% en peso porque éste es el límite de solubilidad en n-heptano. Los $|\Delta G_4^+|$ de estos dos alcoholes en la tabla 2 son prácticamente iguales al de los alcoholes lineales, es decir, estos alcoholes forman tetrámeros fácilmente. Por tanto, la presencia de sustituyentes en las posiciones meta, sin importar su tamaño, no impide la autoasociación.

Muchos alcoholes fenólicos muestran actividad biológica. Un caso particularmente interesante es el de la acción de los fenoles 2,6-disustituidos en las membranas de mitocondrias y cloroplastos. En estos organelos la producción de adenosín trifosfato (ATP) se realiza mediante la fosforilación oxidativa de adenosín difosfato (ADP). Esta reacción se encuentra acoplada a una serie de reacciones de oxidación formando la llamada cadena respiratoria. Existe un gran número de fenoles 2,6-disustituidos (28 a 32) que separan las reacciones de oxidación de las de fosforilación y por ello se les llama desacopladores. Bajo la acción de estas sustancias la respiración puede continuar pero la fosforilación de ADP a ATP no se efectúa. La teoría

Figura 20. Capacidad calorífica molar aparente de asociación a 25°C para 3,5-dimetilfenol y 3,5-di-t-butilfenol en n-heptano



quimiosmótica de la fosforilación oxidativa postula que los iones H^+ formados en la cadena respiratoria salen del organelo generando una diferencia de potencial electroquímico que impulsa el mecanismo responsable de la formación de ATP. Los desacopladores alteran dicha diferencia de potencial electroquímico y de esta manera inhiben la fosforilación oxidativa. El mecanismo de acción más aceptado postula que estas sustancias se ubican en la membrana (la llamada fase lipídica) y a través de reacciones del tipo "forma iónica \Leftrightarrow forma neutra" transportan iones H^+ del exterior al interior de la membrana en el caso de las mitocondrias o en el sentido inverso en los cloroplastos. Este mecanismo, conocido como traslocación de protones, implica que el desacoplador se encuentra como monómero en la fase lipídica ya que su presencia en forma autoasociada, por ejemplo dímeros, dificultaría el transporte de protones al encontrarse el grupo hidroxilo del fenol 2,6-disustituido "ocupado" formando un puente de hidrógeno. Dado que la fase lipídica no es más que un medio constituido por cadenas hidrocarbonadas inertes, los resultados que aquí se han presentado parecen confirmar el mecanismo arriba mencionado ya que demuestran que en este medio y a las concentraciones relevantes en la fase lipídica (45, 46) los fenoles 2,6-disustituidos se encuentran en forma de monómeros.

2. Discusión general de la autoasociación de alcoholes fenólicos, aromáticos, ciclohexanoles, ramificados y lineales.

2.1 Efecto del impedimento estérico.

Los resultados de ΔG_4^+ para los alcoholes estudiados en este trabajo (figura 14) y para alcoholes ramificados (figura 10) muestran que la capacidad que tienen estos alcoholes para formar tetrámeros es menor que la que poseen los alcoholes lineales. En la referencia 25 y en este trabajo las desviaciones respecto al comportamiento de los alcoholes lineales han sido atribuidas al impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo del alcohol: a mayor impedimento estérico menor $|\Delta G_4^+|$. Por tanto, ΔG_4^+ puede considerarse como una medida termodinámica del impedimento estérico para formar tetrámeros. La distinción entre diversos grados de impedimento estérico (que permiten el establecimiento de su relación con ΔG_4^+) está basado en un simple examen visual de la estereoquímica de la molécula. Sería útil, por tanto, contar con una medida geométrica del impedimento estérico. Esta cuantificación puede lograrse a través del cálculo de la superficie del grupo hidroxilo del alcohol (superficie polar de la molécula) como se discute a continuación. Estos cálculos fueron realizados utilizando el programa PC MODEL 2 cuyas características más relevantes se describen brevemente en el apéndice 3.

En la tabla 3 se presentan las superficies polares S de 45 alcoholes junto con los valores de ΔH^0 , ΔG_4^+ y el cambio de entropía para la formación de un puente de hidrógeno en un tetramero, $TAS_4/3$. La lista de alcoholes en la tabla 3 contiene alcoholes fenólicos, aromáticos, ramificados, cíclicos y lineales. Los valores de ΔH^0 , ΔG_4^+ y ΔS_4 de los alcoholes 21 a 45 fueron obtenidos de las referencias que se indican en la tabla. Los cálculos PC MODEL 2 para una serie de alcoholes lineales mostraron, como era de esperarse, que todos ellos tienen el mismo valor de S y que este valor es el mayor de todos los reportados en la tabla 3. Por tanto, su superficie polar puede utilizarse para normalizar los valores de S de todos los demás alcoholes a través del cociente

$$q = \frac{S \text{ (alcohol)}}{S \text{ (alcohol lineal)}}$$



(17)

BIBLIOTECA
NACIONAL DE MEXICO

que se reporta también en la tabla 3. De acuerdo a la ecuación (17) q es una medida de qué tan distinta es la superficie de un grupo hidroxilo de un alcohol dado respecto de esta misma superficie en un alcohol lineal. La tabla 3 muestra que a medida que un alcohol posee grupos más y más voluminosos en las cercanías de su grupo hidroxilo, S y q decrecen. Este decremento se debe a que al sobreponerse los radios de van der Waals de los átomos cercanos a él, la superficie neta del grupo hidroxilo disminuye. Por tanto, la superficie disponible para formar un puente de hidrógeno

Tabla 3. Superficies polares S , superficies polares normalizadas q , cambio de entalpía para la formación de un puente de hidrógeno ΔH^0 , cambio de entropía para la formación de un puente de hidrógeno en un tetramero $(TAS_4)/3$ y cambio de energía libre para la formación de tetrameros ΔG_4^+ , de alcoholes fenólicos, aromáticos, ramificados, cíclicos y lineales^a.

alcohol	S^b $\frac{\circ}{\text{Å}^2}$	q	$-\Delta H^0$ kJ/ mol	$-(TAS_4)/3$ kJ/ mol	$-\Delta G_4^+$ kJ/ mol
1 fenol	19.9	0.913	26.8	15.1	21.7
2 o-cresol	18.0	0.826	22.5	16.4	16.4
3 m-cresol	20.2	0.927	24.5	13.0	21.9
4 p-cresol	20.2	0.927	24.9	13.3	22.0
5 2,6-dime- tilfenol	16.1	0.739	15.0	9.4	16.3
6 3,5-dime- tilfenol	20.5	0.940	23.5	12.3	22.0
7 3,5-di-t- butilfenol	20.4	0.936	26.8	16.2	22.8
8 2,6-di-t- butilfenol ^c	10.6	0.486	-----	-----	-----

cont.

cont.

	S	q	$-\Delta H^0$	$-(TAS_4)/3$	$-\Delta G_4^+$
9 2,4,6-tri- t-butyl- fenol ^c	7.8	0.358	-----	-----	-----
10 2,6-di-t- butyl-4- metilfenol ^c	9.4	0.431	-----	-----	-----
11 2-t-butyl- fenol	15.4	0.706	10.2	3.8	17.9
12 4-t-butyl- fenol ^d	20.7	0.950	34.1	24.4	21.05
13 2-etil- fenol	15.6	0.716	19.6	12.1	18.2
14 2-propil- fenol	16.0	0.734	19.3	12.2	18.2
15 2-fenil- fenol	16.3	0.747	11.5	4.8	18.1
16 bencílico	20.2	0.927	29.1	17.1	22.4
17 2-fenil-2- propanol	18.3	0.839	30.8	21.5	20.4
18 fenetílico	20.6	0.945	28.8	18.0	21.5
19 ciclohexanol	17.8	0.817	29.3	18.1	21.6
20 3-etil-3- pentanol	16.6	0.761	27.2	20.8	17.5

cont.

cont.

	S	q	$-\Delta H^0$	$-(T\Delta S_4)/3$	$-\Delta G_4^+$
21 2-metil-2-					
propanol	19.8	0.908	30.4	19.7	20.8
22 ciclopen-					
tanol	19.1	0.874	28.5	17.3	21.2
23 2-metil-2-					
butanol	18.7	0.858	32.1	25.0	17.6
24 3-metil-					
3-pentanol	18.0	0.826	28.6	19.8	19.6
25 trans-2-metil-					
ciclohexanol	18.3	0.839	28.0	18.4	20.4
26 2-metilciclo-					
hexanol	18.0	0.826	26.6	17.5	19.9
(mezcla de isómeros)					
27 cis-2-metil-					
ciclohexanol	17.8	0.814	25.8	17.71	18.9
28 1-metilciclo-					
hexanol	17.3	0.794	31.0	23.4	18.7
29 ciclooctanol	17.6	0.807	31.3	17.1	20.4
30 3,7-dimetil-					
1-octanol	19.9	0.913	29.7	19.5	22.1
31 5-decanol	17.2	0.789	30.4	22.5	19.7

cont.

cont.

	S	q	$-\Delta H^0$	$-(TAS_4)/3$	$-\Delta G_4^+$
32 4-propil-4-					
heptanol	16.3	0.748	30.5	20.0	18.3
33 ciclodode-					
canol	19.0	0.872	31.0	21.0	21.6
34 5-butil-5-					
nonanol	16.1	0.739	31.2	25.1	18.6
35 8-hexade-					
canol	17.2	0.789	28.6	21.53	20.0
36 colesterol	19.7	0.904	24.0	16.9	20.5
37 2,6-dimetilci-					
clohexanol	17.2	0.789	25.0	17.2	18.9
38 3,4-dimetilci-					
clohexanol	18.0	0.826	31.9	21.4	21.5
39 2,3-dimetilci-					
clohexanol	17.9	0.821	29.9	20.6	20.3
40 3,3,5-trimetilci-					
clohexanol	18.1	0.828	29.8	20.6	20.6
41 3,3,5,5-tetrametil-					
ciclohexanol	17.6	0.807	28.5	18.4	21.7
42 2-t-butilci-					
clohexanol	15.8	0.727	25.6	22.4	14.8

cont.

cont.

	S	q	$-\Delta H^0$	$-(T\Delta S_4)/3$	$-\Delta G_4^+$
43 2-etilciclo-					
hexanol	16.7	0.766	27.9	18.7	20.1
44 trans-2-fe-					
nilciclo-					
hexanol	17.6	0.807	19.2	11.8	19.0
L Alcohol					
lineal	21.8	1.000	28.9	18.6	22.1

a) Los valores de ΔH^0 , ΔG_4^+ y $T\Delta S_4/3$ fueron obtenidos de las siguientes referencias: 21 a 36, referencia 25; alcoholes 37 a 44, referencia 47 y alcohol lineal, referencia 26.

b) Para aquellos alcoholes que presentan varios isómeros, el valor de S es el promedio de las superficies polares de todos ellos.

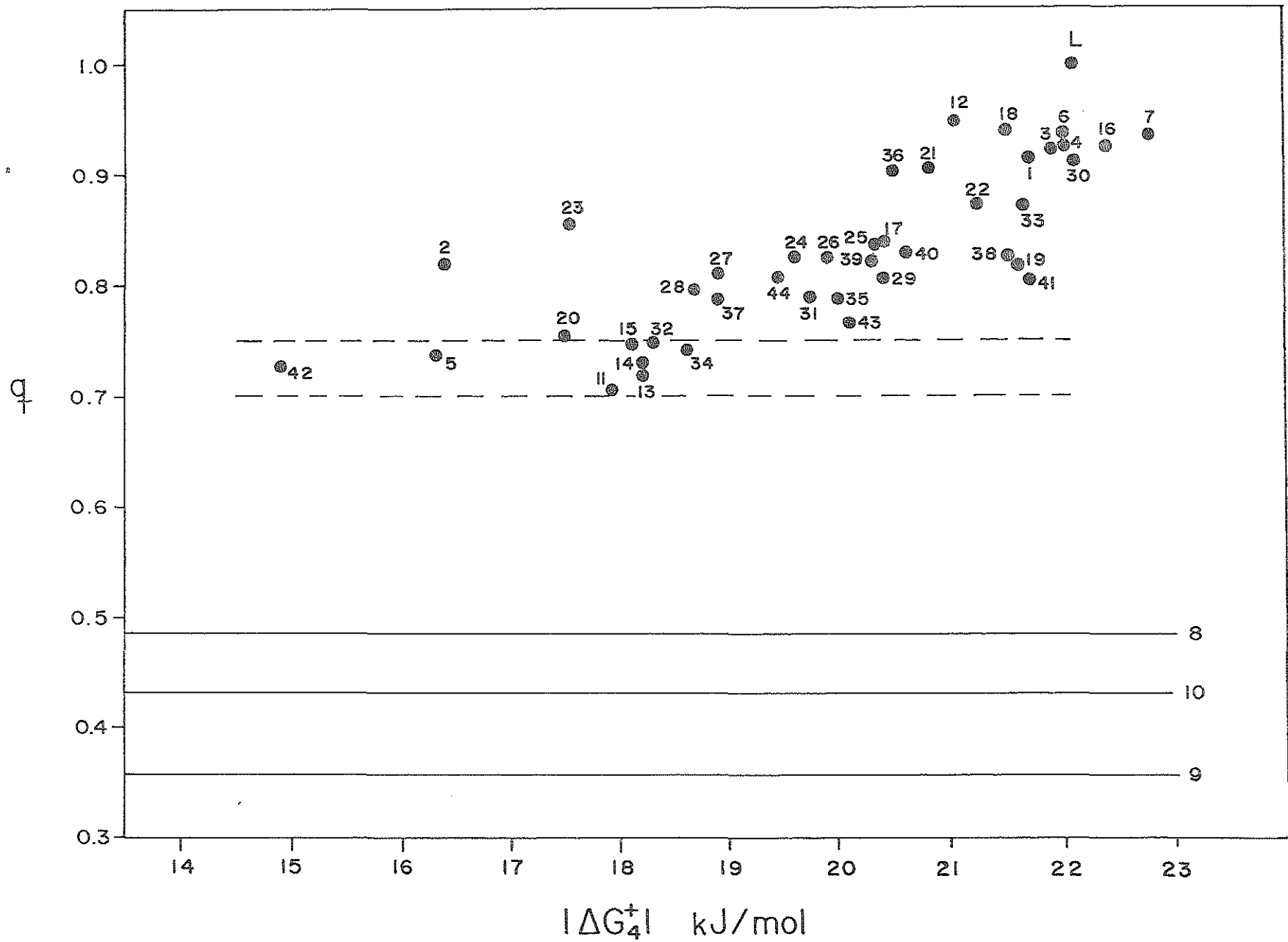
c) No es posible ajustar los parámetros debido a que estos alcoholes no se asocian.

d) Los valores de los parámetros termodinámicos para este alcohol tienen menor grado de confiabilidad ya que debido a su límite de solubilidad en n-heptano su curva de $\phi_c(\text{asoc})$ no alcanza el máximo.

decrece a medida que q decrece y por ello este parámetro puede considerarse una medida geométrica del impedimento estérico sobre el grupo hidroxilo del alcohol. La validez de esta hipótesis queda demostrada en la figura 21 donde q se grafica contra ΔG_4^+ . Esta figura muestra que ambas medidas del impedimento estérico, la termodinámica y la geométrica, están directamente relacionadas: a medida que q decrece, el impedimento estérico aumenta y la capacidad del alcohol para formar tetrámeros, reflejada en el valor de ΔG_4^+ , disminuye.

La correlación entre q y ΔG_4^+ en la figura 21 indica que existe un valor mínimo de q por debajo del cual la formación de tetrámeros no ocurre. Según puede apreciarse en la figura 21 este valor crítico de q es aproximadamente 0.7. Para los alcoholes 2,6-di-*t*-butilfenol, 2,4,6-tri-*t*-butilfenol y 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol (números 8, 9 y 10 en la figura 21) los valores de q están muy por debajo del valor crítico y como se mostró en la sección anterior (figura 19) no se autoasocian en solución. Todos los alcoholes cuyos valores de q están entre 0.7 y 0.75 en la figura 21 muestran ϕ_c (asoc) que crecen lentamente con concentración y cuyo máximo se encuentra desplazado a altas concentraciones de alcohol (ver figuras 17 y 19 y figura 8 en la referencia 25). Entre los alcoholes de este grupo se encuentran el 2,6-dimetilfenol y el 2-fenilfenol (números 5 y 15 en la figura 21) cuya ϕ_c sólo muestra indicios de autoasociación a partir del 1% en peso de concentración (figura 19). Por tanto, puede concluirse que todo alcohol con un valor de q entre 0.7 y

Figura 21. q vs. $|\Delta G_4^+|$ para alcoholes fenólicos, aromáticos, ramificados, cíclicos y lineales. El código en esta figura corresponde al de la tabla 3. En el intervalo comprendido entre las líneas punteadas, los alcoholes muestran autoasociación incipiente (ver texto). Para $q < 0.7$ los alcoholes no presentan autoasociación en el intervalo de concentración estudiado (alcoholes 8, 9 y 10).



0.75 tiene una capacidad de autoasociación baja. Desde esta perspectiva el cálculo de q tiene valor predictivo ya que permite estimar las características de la autoasociación de un alcohol dado en solución con un disolvente inerte: si $q < 0.7$, el alcohol muy probablemente no se autoasocie, si $0.75 > q > 0.70$, la autoasociación será incipiente y si $q > 0.75$, el alcohol presentará autoasociación que, a medida que q se acerque a la unidad, será comparable con la que muestran los alcoholes lineales.

Los resultados en la figura 21 permiten también el análisis más detallado de las diferencias y/o similitudes en autoasociación entre distintos alcoholes. Dos ejemplos de ello son los siguientes: a) la comparación entre los alcoholes 2-t-butilfenol, 2-etilfenol y 2-propilfenol (números 11, 13 y 14) muestra que sus valores de q son muy parecidos y en consecuencia su habilidad para formar tetrameros es prácticamente la misma. El hecho de que para estos tres alcoholes los valores de q sean prácticamente iguales indica que de acuerdo con este parámetro es la posición del sustituyente en el anillo bencénico y no su volumen el factor más importante en el efecto del impedimento estérico. Esta es la misma conclusión que se alcanzó en la sección anterior al analizar las ϕ_c (asoc) de estos alcoholes (tabla 2 y figura 14); b) la comparación entre fenoles y ciclohexanoles sustituidos en la posición 2 (números 2 vs 26, 5 vs 37, 13 vs 43 y 15 vs 44 en la figura) muestra que los valores de q para los ciclohexanoles son

mayores que para los fenoles correspondientes. Para el caso de los ciclohexanoles los valores de q en la tabla 3 son un promedio de los valores de q de todos los posibles isómeros. El incremento en el valor de q al pasar de un fenol 2-sustituido al ciclohexanol correspondiente se debe a que para este último la flexibilidad del anillo permite ciertas configuraciones "abiertas" donde el hidroxilo está más "expuesto" que en el caso del fenol para el cual la rigidez del anillo bencénico impide la existencia de esas configuraciones. Correspondiendo al incremento en q al pasar de un fenol al ciclohexanol, los valores de ΔG_4^+ para los segundos son significativamente mayores indicando su mayor capacidad para formar tetrameros. Una excepción a este comportamiento es la pareja 2-t-butilfenol/2-t-butilciclohexanol (números 11 y 42 en la figura 21) donde ambos tienen la misma q pero el alcohol fenólico muestra una ΔG_4^+ mayor. No existe hasta este momento una explicación satisfactoria para este comportamiento pero en el capítulo IV se sugieren experimentos que podrían ayudar a comprender este comportamiento excepcional.

A pesar de que la correlación entre q y ΔG_4^+ en la figura 21 muestra la tendencia general correcta y es capaz de explicar diferencias sutiles entre alcoholes, es también claro que dista de ser perfecta: existen alcoholes con valores de q iguales pero cuyos ΔG_4^+ difieren apreciablemente. Un caso extremo es el de la pareja o-cresol y 3,3,5,5-tetrametilciclohexanol (números 2 y 41 en la figura

21) cuyos ΔG_4^+ difieren en 5 kJ/mol. Al menos parte de esta incapacidad de q para diferenciar entre alcoholes con ΔG_4^+ diferentes proviene del hecho de que q es sólo una medida geométrica del impedimento estérico local. Una pareja de alcoholes que ilustra la caracterización de q como local es 1-metilciclohexanol/5-decanol (números 28 y 31 en la figura 21) que con $q \approx 0.79$ sus ΔG_4^+ difieren en 1 kJ/mol. La construcción de modelos tridimensionales para estos dos alcoholes muestra que a pesar de que ambos hidroxilos muestran al exterior la misma superficie, en el caso del 5-decanol las cadenas a ambos lados del átomo de carbono unido al hidroxilo dificultan el acercamiento de dos de estas moléculas y con ello la formación del puente de hidrógeno. Esto fue confirmado realizando cálculos con el programa PC MODEL 2 para los dímeros de ambos alcoholes. Para el caso del 5-decanol se encontró que, estando las dos moléculas con sus hidroxilos cercanos, sólo cuando las cadenas de cada una de ellas están formando un ángulo entre sí cercano a 45° es posible la estabilización del dímero; cuando las cadenas están paralelas o perpendiculares éstas dificultan la formación del puente de hidrógeno. En contraste con este resultado, para el 1-metilciclohexanol, la estabilización del dímero no se dificulta por interferencias geométricas de este tipo. En resumen, q es una buena medida del impedimento estérico causado por la vecindad inmediata al grupo hidroxilo pero no contiene ninguna información sobre la interferencia que puedan causar grupos más alejados.

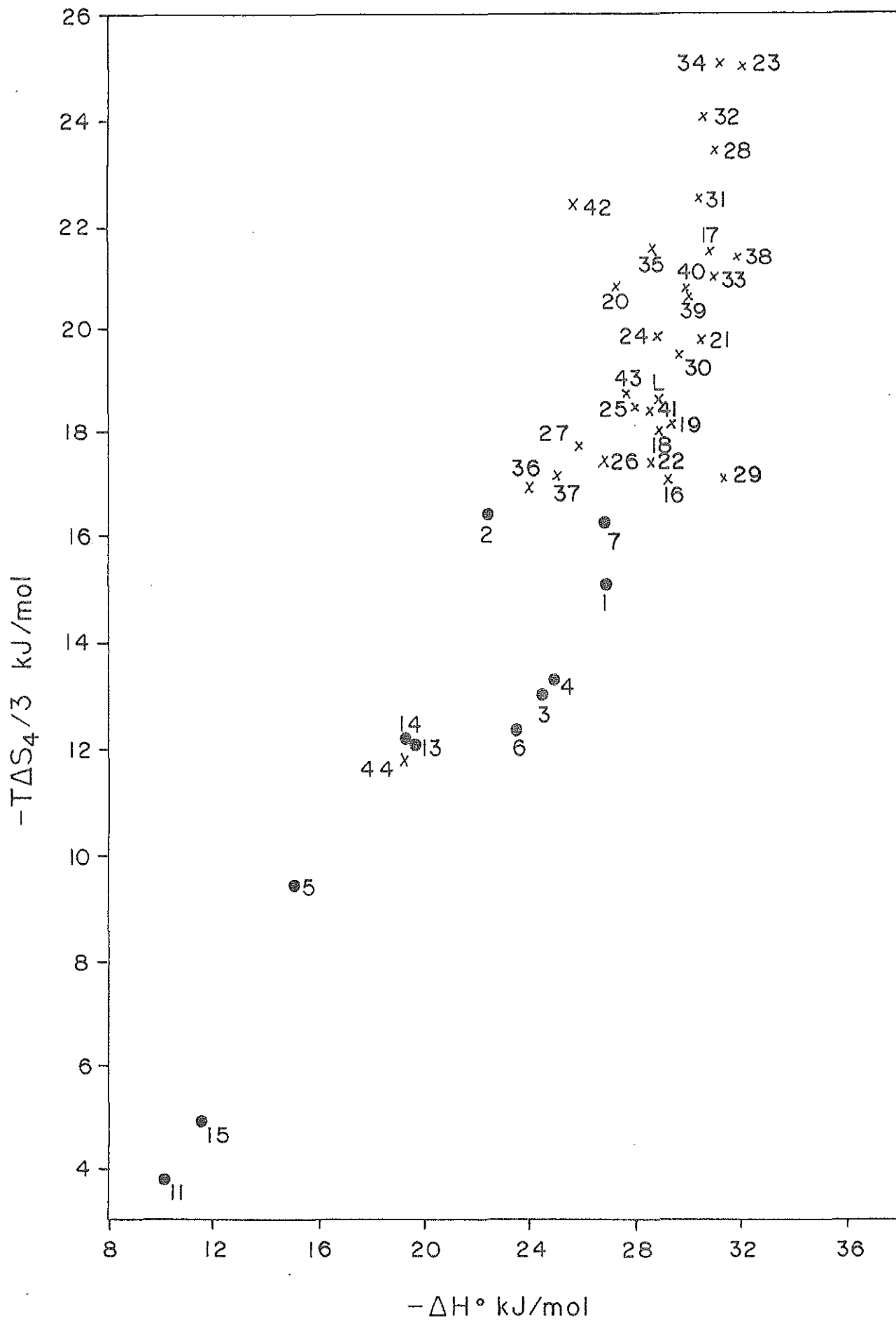
2.2 Efecto de los electrones π .

El análisis detallado de ϕ_c (asoc), ΔG_4^+ y q ha permitido establecer una relación general entre la capacidad de autoasociación de cualquier alcohol en un disolvente inerte y el impedimento estérico sobre su grupo hidroxilo: a mayor impedimento estérico, menor autoasociación. Una inspección cuidadosa de la figura 21 y la tabla 3 muestra que hay alcoholes que poseen la misma capacidad para autoasociarse pero presentan valores de ΔH^0 significativamente diferentes. Por ejemplo, el conjunto de alcoholes números 11, 13, 14, 32 y 34 en la figura 21 tiene aproximadamente las mismas q y ΔG_4^+ pero sus ΔH^0 oscilan entre -10 kJ/mol y -32 kJ/mol. Una conclusión inmediata de esta observación es que la fuerza del puente de hidrógeno no depende de la magnitud del impedimento estérico. La figura 22 muestra los ΔH^0 de todos los alcoholes en la tabla 3 graficados contra $TAS_4/3$ calculado a partir de

$$\frac{TAS_4}{3} = \Delta H^0 + \frac{RT \ln K_4}{3} \quad (18)$$

y que representa el cambio de entropía para la formación de un puente de hidrógeno en un tetrámero. En esta figura se observa que los valores de ΔH^0 para los fenoles son consistentemente menores a los de los demás tipos de alcoholes; el ΔH^0 promedio para todos los fenoles es de

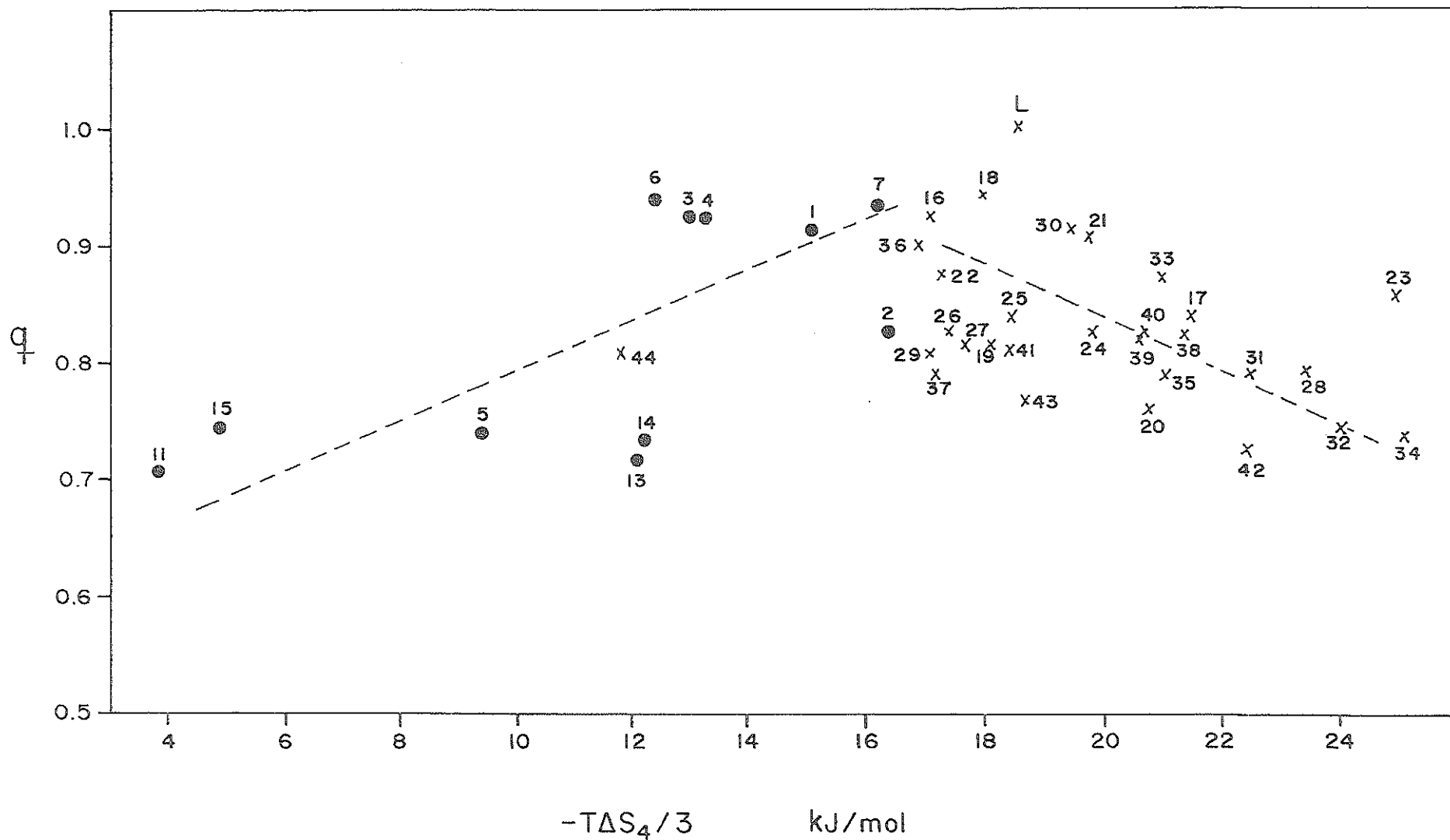
Figura 22. $-TAS_4/3$ vs. $-\Delta H^0$ para alcoholes fenólicos (●) y alcoholes aromáticos, ramificados, cíclicos y lineales (x). El código en esta figura corresponde al de la tabla 3.



-18.7 kJ/mol mientras que el valor promedio de todos los demás alcoholes es de -26.8 kJ/mol. Es claro entonces que existe una diferencia de fondo en la autoasociación de alcoholes fenólicos y la de los demás alcoholes: el puente de hidrógeno formado por los fenoles es más débil. Asociado a esta debilidad del puente de hidrógeno, el cambio de entropía es menos negativo para los fenoles. La distinción entre el comportamiento de los fenoles y los demás alcoholes, que no es evidente en la figura 21, queda claramente establecida en la figura 23 donde q se grafica contra $T\Delta S_4/3$. En ella, para los fenoles al aumentar el impedimento estérico, $T\Delta S_4/3$ decrece mientras que para los demás tipos de alcoholes $T\Delta S_4/3$ aumenta. De acuerdo a la ecuación (18) la exclusión de los fenoles del comportamiento que siguen los demás alcoholes se debe a que sus valores de ΔH^0 son menores.

Dado que en última instancia la energía de un puente de hidrógeno depende de las características electrónicas de los átomos que lo forman, con objeto de entender la diferencia en los valores de ΔH^0 para los fenoles y los demás alcoholes se realizaron cálculos cuánticos para una serie de los alcoholes de la tabla 3. Estos cálculos fueron realizados con el método semiempírico MNDO del cual se proporciona una breve descripción en el apéndice 3. Entre la gran cantidad de información que proporcionan estos cálculos, es de particular relevancia la densidad electrónica en cada átomo de la molécula. Para un conjunto representativo de alcoholes de la tabla 3, la tabla 4 muestra las densidades electrónicas en

Figura 23. q vs. $-TAS_4/3$ para alcoholes fenólicos (●) y alcoholes aromáticos, ramificados, cíclicos y lineales (x). El código en esta figura corresponde al de la tabla 3. Las líneas punteadas no son el resultado de ningún ajuste estadístico sino sólo muestran la tendencia general del comportamiento de los alcoholes fenólicos y de los demás tipos de alcoholes .



los átomos de oxígeno e hidrógeno del hidroxilo. Se observa que mientras las densidades electrónicas en los átomos de hidrógeno son prácticamente las mismas, la densidad en el átomo de oxígeno varía de -0.74 a -0.64 según el alcohol sea o no un alcohol fenólico. La conclusión que surge de los resultados de la tabla 4 es que para todo alcohol cuyo hidroxilo esté directamente unido al anillo bencénico, la densidad electrónica en el oxígeno es menor. El decremento de la densidad electrónica en el oxígeno al pasar de un alcohol fenólico a otro tipo de alcohol se debe a que en el caso de los fenoles los orbitales atómicos del oxígeno interactúan fuertemente con los electrones π del anillo bencénico siendo el efecto neto una transferencia de carga hacia el anillo. Por tanto, la fuerza con la que el átomo de oxígeno en un alcohol fenólico puede atraer a un protón es menor que en el caso de otro tipo de alcohol y en consecuencia el puente de hidrógeno formado será más débil y tendrá un ΔH^0 menor.

TABLA 4. Densidades electrónicas δ , en los átomos de oxígeno e hidrógeno del grupo hidroxilo para una muestra representativa de los alcoholes en la tabla 3. Estos valores fueron calculados con el método MNDO^a.

Alcohol	δ O	δ H
fenol (1)	-0.64	+0.44
o-cresol (2)	-0.64	+0.44
m-cresol (3)	-0.64	+0.44
2,6-dimetilfenol (5)	-0.63	+0.44
3,5-dimetilfenol (6)	-0.64	+0.44
2-terbutilfenol (11)	-0.64	+0.44

bencílico (16)	-0.74	+0.41
ciclohexanol (19)	-0.74	+0.41
3-etil-3-pentanol (20)	-0.74	+0.41
2,6-dimetil-		
ciclohexanol (37)	-0.74	+0.41
trans-2-fenil-		
ciclohexanol (44)	-0.74	+0.41
1-propanol (L)	-0.74	+0.42

a) Los números entre paréntesis corresponden a la numeración de estos alcoholes en la tabla 3 y figuras 21, 22 y 23.

CAPITULO IV.

SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO.

1. El modelo TK ha probado su eficacia en el estudio de sistemas en los cuales hay formación de estructura vía puentes de hidrógeno intermoleculares. Existen alcoholes donde pueden además formarse puentes de hidrógeno intramoleculares como por ejemplo el o-clorofenol y los 1,2-dioles. Se sugiere medir ϕ_c de este tipo de compuestos en disolventes inertes y hacer las modificaciones necesarias en el modelo TK para aplicarlo a estos sistemas.

2. En la referencia 25 se presentan datos de los isómeros cis- y trans-2-metilciclohexanol y se observan que son perfectamente distinguibles con respecto a su comportamiento de ϕ_c . Por ello, se sugiere investigar si el ϕ_c es capaz de distinguir entre las parejas (4-t-butilfenol y 4-sec-butilfenol) y (2-t-butilfenol y 2-sec-butilfenol) y si las diferencias pueden atribuirse a los distintos efectos inductivos de cada sustituyente. Estos experimentos pueden también ser relevantes para entender las diferencias en autoasociación que se observaron entre el 2-t-butilfenol y 2-t-butilciclohexanol (ver sección 2.1 del capítulo III).

3. De la posibilidad que ofrece de ϕ_c para distinguir entre isómeros cis y trans mencionada en la sugerencia anterior, se desprende el interés de investigar si el ϕ_c

también es capaz de distinguir entre enantiómeros. Para ello, se sugiere determinar ϕ_c para los enantiómeros del alcohol aromático sec-fenetílico.

4. Como se discutió en el capítulo III, los fenoles 2,6-disustituídos en disolventes inertes no presentan autoasociación y esto se manifiesta en la desaparición del pico característico de ϕ_c . Por otra parte, en la referencia (27) se presentan resultados de ϕ_c para mezclas ternarias formadas por 1-hexanol-dodecano-acetato de metilo y 2-metilciclohexanol-dodecano-acetato de metilo en las cuales el aceptor de protones (acetato de metilo) forma un puente de hidrógeno con el alcohol, dando origen a un complejo. La formación de estos complejos compite con el proceso de autoasociación del alcohol: a mayor concentración de aceptor de protones, la ϕ_c es menor. Se sugiere determinar ϕ_c de mezclas ternarias del tipo (fenol 2,6-disustituído-heptano-acetato de metilo ó acetona) con la finalidad de determinar si los fenoles 2,6-disustituídos son capaces de interactuar con un aceptor de protones cuya geometría permita su acercamiento al grupo hidroxilo.

5. Para los alcoholes fenol, 3-etil-3-pentanol, ciclohexanol y ciclooctanol ϕ_c había sido determinada con anterioridad en n-decano (25). Al comparar estos resultados con los obtenidos en n-heptano reportados en este trabajo, se observan ligeras diferencias indicando que para este tipo de alcoholes la longitud de la cadena del disolvente tiene

una influencia sobre la autoasociación. Esta situación contrasta con la de los alcoholes lineales donde no existe esta influencia (26). Con objeto de investigar con más detalle las diferencias en ϕ_c en disolventes de distinta longitud de cadena, se sugiere determinar las ϕ_c de varios alcoholes no lineales en n-heptano, n-decano y n-tetradecano.

6. En la sección 1 del capítulo III se señaló que el 2-etilfenol y el 2-propilfenol tienen valores de ΔG_4^+ iguales al del 2-t-butilfenol pero diferentes ΔH^0 . Allí mismo, se sugirió que las diferencias en ΔH^0 pueden quizá atribuirse a un incremento en la longitud de enlace de puente de hidrógeno causado por el impedimento estérico de grupos voluminosos cercanos al hidroxilo que dificultan el acercamiento entre los átomos que forman el puente de hidrógeno. Para probar esta hipótesis se sugiere realizar cálculos cuánticos del tipo MNDO para dímeros de estos alcoholes.

7. Del análisis de datos espectroscópicos (u.v., i.r. y RMN) de fenoles 2,6-disustituídos se ha concluido (48) que para estos fenoles el grupo hidroxilo es prácticamente coplanar al anillo aromático (desviaciones máximas de 14°). Esto, aunado a la existencia de conjugación entre el grupo hidroxilo y el anillo aromático, conduce a que el sistema C-O-H esté ligeramente "deformado". Sería interesante, entonces, realizar cálculos cuánticos del tipo MNDO para

estos fenoles con objeto de cuantificar estos efectos y estudiar su dependencia con el volumen de los sustituyentes en las posiciones orto.

8. Para fenoles 2,6-disustituidos, la relación entre su acción como desacopladores y su incapacidad para autoasociarse en disolventes inertes merece un estudio más detallado. En particular, sería interesante: a) explorar si existe una relación entre las distintas intensidades o "potencias" con las que actúan los desacopladores (28 a 32) y su capacidad para permanecer como monómeros en solución medida a través de ϕ_c y b) estudiar la dependencia de la potencia desacopladora con el impedimento estérico, medido a través del parámetro q , y contrastar esta correlación con la reportada por Trebst y Draber (32).

9. La medición de la capacidad calorífica ha demostrado ser una herramienta muy valiosa para, junto con el uso de modelos de asociación, estudiar los fenómenos de organización a nivel molecular que ocurren en soluciones líquidas. Este hecho, aunado a que una gran cantidad de moléculas de interés biológico contienen grupos hidroxilo (anestésicos, colesterol, cortisona, etc.) sugiere la realización de estudios semejantes al que se reporta en este trabajo en un nivel de complejidad más elevado: determinar la ϕ_c de alcoholes en dicho medio y su interacción con las moléculas que constituyen estas organizaciones. Se sugiere, entonces, medir la ϕ_c de una serie de alcoholes de interés

biológico en tres distintos medios: en soluciones binarias de di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (AOT) en CCl_4 donde el AOT se encuentra organizado en forma de micelas invertidas, 2) en soluciones binarias de dihexadecilfosfato de sodio(DHP) en agua, donde el DHP forma micelas y 3) en soluciones binarias de fosfatidil colina (lecitina) en agua, donde se forman organizaciones llamadas liposomas que constituyen un modelo experimental de membranas biológicas. Estos estudios pueden proporcionar información relevante sobre los fenómenos de absorción y desorción en membranas.

BIBLIOGRAFIA

1. Ito, M. "Ultraviolet absorption study of the molecular association of phenols". J. Mol. Spectrosc. 4, 125 (1960).
2. Buchowski, H. and Ksiazczak, A. "Structure and hydrogen bonding. Part I. Association of polymethylphenols". Roc. Chem. 50, 1755 (1976).
3. Ksiazczak, A. "Sterically hindered association of alkylphenols". Roc. Chem. 51, 185 (1977).
4. Ksiazczak, A. and Buchowski, H. "Structure and hydrogen bonding. Part II. Properties of alkylphenols". Roc. Chem. 50, 1957 (1976).
5. Ksiazczak, A. "Effect of hydrogen bond on molar volume of β -substituted ethanols and substituted phenols". Pol. J. Chem. 55, 1629 (1981).
6. Coggeshall, N. D. "Infrared spectroscopic investigations of hydrogen bonding in hindered and unhindered phenols". J. Amer. Chem. Soc. 69, 1620 (1947).
7. Sears, W. C. and Kitchen, L. J. J. "Infrared studies of hindered phenols". Amer. Chem. Soc. 71, 4110 (1949).
8. Coggeshall, N. D. and Saier, E. L. "Infrared absorption study of hydrogen bonding equilibria". J. Am. Chem. Soc. 73, 5414 (1951).
9. Friedel, R. A. "Infrared spectra of phenols". J. Amer. Chem. Soc. 73, 2881 (1951).
10. Stone, P. J. and Thomson, H. W. "Vibrational band intensity of the hydroxyl group in phenols". Spectrochim.

Acta. 10, 17 (1957).

11. Puttnam, N. A. "Spectroscopic studies of phenols: effect of substituents on hydrogen bonding". J. Chem. Soc. 486 (1960).
12. Puttnam, N. A. "Spectroscopic studies of phenols. Part II. The free hydroxy stretching frequencies". J. Chem. Soc. 5100 (1960).
13. Maguire, M. M. and West, R. "Hydrogen bonding studies. VII Near infrared spectroscopic studies of the intermolecular hydrogen bonding of phenol, p-cresol and p-chlorophenol". Spectrochim. Acta, 17, 369 (1961):
14. Singh, S.; Murthy, A. S. N. and Rao, C. N. R. "Spectroscopic studies of hydrogen bonding in donor-acceptor systems". Trans. Faraday Soc. 62, 1056 (1966).
15. Hurley, W. J.; Kunz, I. D. and Leroi, G. E. "Far-infrared studies of hydrogen bonding". J. Am. Chem. Soc. 88, 3199 (1966).
16. Singh, S. and Rao, R. "Spectroscopic studies of self-association due to hydrogen bonding". J. Phys. Chem. 71, 1074 (1967).
17. Sakano, T. K.; Rock, S. L. and Hammaker, R. M. "The association of 2,6-di-t-butylphenol". Spectrochim. Acta, 1195 (1969).
18. Ilczyszyn, M.; Latajka, Z. and Ratajczak, H. "¹³C chemical shifts of phenol derivatives. A correlation with electronic structure". Org. Magn. Reson. 13, 132 (1980).

19. Ilczyszyn, M.; Latajka, Z. and Ratajczak, H. "¹³C NMR investigations of phenol-triethylamine complexes: the influence of hydrogen bond interactions on the electronic structure of phenols". *Org. Magn. Reson.* 16, 173 (1981).
20. Griffiths, U. S. and Socrates, G. J. "An NMR study of hydrogen-bonding in substituted phenols" *Mol. Spectros.* 21, 302 (1966).
21. Woolley, E. M. and Rushforth, D. S. "Molecular association of hydrogen bonding solutes o-, m-, and p-cresol, in carbon tetrachloride". *Can J. Chem.* 52, 653 (1974).
22. Renon, H. and Prausnitz, J. M. "The thermodynamics of alcohol-hydrocarbon solutions" *Chem. Eng. Sci.* 22, 1891 (1967)
23. Kehiahian, H. et Treszczanowicz, A. J. "Sur la thermodynamic des mélanges associés". *Bull. Acad. Chim. Fr.* 5, (1969).
24. Costas, M. and Patterson, D. "Self-association of alcohols in inert solvents". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 81, 635 (1985).
25. Cáceres-Alonso, M.; Costas, M.; Andreoli-Ball, L. and Patterson, D. "Steric effects on the self-association of branched and cyclic alcohols in inert solvents. Apparent heat capacities of secondary and tertiary alcohols in hydrocarbons". *Can. J. Chem.* 66, 989 (1988).
26. Andreoli-Ball, L.; Patterson, D.; Costas, M. and Cáceres Alonso. "Heat capacity and corresponding states in

- alcan-1-ol + normal alkane systems". J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 84, 3991 (1988).
27. Costas, M.; Yao, Z. and Patterson, D. "Complex formation and self-association in ternary mixtures" J. Chem. Soc., Faraday Trans. 85, 2211, (1989).
28. Terada, H. "The interaction of highly active uncouplers with mitochondria". Biochim. et Biophys. Acta 639, 225 (1981).
29. Terada, H.; Kumazawa, N.; Ju-ichi, M. and Yoshikawa, K. "Molecular basis of the protonophoric and uncoupling activities of the potent uncoupler SF-6847 (3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzylidene) and derivatives" Biochim. et Biophys. Acta, 767, 192 (1984).
30. Miyoshi, H. and Fujita, T. "Quantitative analyses of uncoupling activity of SF6847 (2,6-di-*t*-butyl-4-(2,2-dicyanovinyl)phenol) and its analogs with spinach chloroplasts". Biochim. et Biophys. 894, 339 (1987).
31. Yoshikawa, K., Kumazawa, N. and Terada, H. "Physicochemical properties of SF6847, a potent uncoupler of oxidative phosphorylation in mitochondria in relation to its activity". Int. J. of Quan. Chem. XVIII, 539 (1980).
32. Trebst, A. and Draber, W. "Structure activity correlations of recent herbicides in photosynthetic reactions" Advances in pesticide Science. Part 1. Editors: Gessbuhler, H.; Brooks, G. T. and Kearney, P. C. (Pergamon Press (1978)).
33. Deshpande, D. D.; Patterson, D. and Costas, M. "Heat

- capacities, self-association and complex formation in alcohol-ester systems" enviado a arbitraje a J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.
34. Costas, M. and Patterson, D. "Order destruction and order creation in binary mixtures of non-electrolytes". *Thermochim. Acta*, 120, 161 (1987).
 35. Prigogine, I. and Defay, R. *Chemical Thermodynamics*. Longmans, London (1962). pág. 298-299.
 36. Conte, S. D. and Boor, C. de. *Elementary Numerical Analysis* (Mc Graw-Hill, New York, 2nd ed. (1972).
 37. Fletcher, A. N. and Heller, C. A. "Self-association of alcohols in nonpolar solvents". *J. Phys. Chem.* 71, 3742 (1967).
 38. Fletcher, A. N. And Heller, C. A. "The alcohol self-association dimer and the absorption band(s) near 1.53 μm . *J. Phys. Chem.* 72, 1839 (1968).
 39. Curtiss, L. A.; Frurip, D. J. and Blander, M. "A study of vapor-phase association in an acetic acid-water binary mixture by measurement of thermal conductivity and molecular orbital calculations". *J. Phys. Chem.* 86, 1120 (1982).
 40. Frurip, D. J.; Curtiss, L. A. and Blander, M. "Thermal conductivity measurements and molecular association in a series of alcohol vapors: methanol, ethanol, isopropyl alcohol and tert-butyl alcohol" *Int. J. Thermophys.* 2, 115 (1981).
 41. Curtiss, L. A. "Molecular orbital studies of methanol polymers using a minimal bases set". *J. Chem. Phys.* 67,

1144 (1977).

42. Flory, P. J. "Phase equilibriums in solutions of rodlike particles" Proc. Roy. Soc. A, A234, 73 (1956).
43. Reid, R. C.; Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. The properties of gases and liquids. 3rd. ed. Mc Graw-Hill New York (1977). Pág. 57.
44. Wilson, L.; Alencastro, R. B. de and Sandorfy, C. "Hydrogen bonding of n-alcohols of different chain lengths". Can. J. Chem. 63, 40 (1985).
45. Albores-Velasco, M.; Lotina-Henssen, B.; Zapien, A.; González, G. and Migueles, L. "Structure-activity relationship studies of dibromo phenolic derivatives as photosynthetic electron chain inhibitors" Pesticide Science 17, 396 (1986).
46. Lotina-Henssen, B. Comunicación personal.
47. Trejo, L. M. Comunicación personal.
48. Nikiforov, G. A. and Ershov, V. V. "Influence of steric factors on the structure and physicochemical properties of monohydric phenols". Russian Chem. Rev. 39, 644 (1980).
49. Picker, P.; Tremblay, E. and Jolicoeur, "High precision digital redout flow-densimeter for liquids" . J. Soln. Chem. 3, 377 (1974).
50. Benson, G. and D'Arcy, P. J. "Excess isobaric heat capacities of some binary mixtures" J. Chem. Thermodyn. 18, 493 (1986).
51. Riddick, J. A. and Bunyer, W. B. Organic Solvents:

physical properties and methods of purifications. Wiley Interscience, New York. 3rd. edn. (1970).

52. Boyd, D. B. and Lipkowitz, K. B. "Molecular Mechanics" J. Chem. Educ. 59, 269 (1982).

53. Dewar, M. J. S. and Thiel, W. "Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters". J. Amer. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).

APENDICE 1.

DESCRIPCION DE EQUIPOS Y TECNICAS DE MEDICION.

DENSIDADES.

La densidad fue medida con un densímetro de celda vibratoria modelo 03D SODEV (Sherbrooke, P.Q., Canadá). El funcionamiento de este densímetro (49) está basado en las propiedades de un oscilador mecánico. La frecuencia de vibración de una celda que consiste en un tubo de acero inoxidable sujeto en un extremo, está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia de este tubo oscilante depende de la densidad del fluido que contiene. La densidad de este fluido ρ , se obtiene de la ecuación:

$$\rho = A + B \tau^2 \quad (1.1)$$

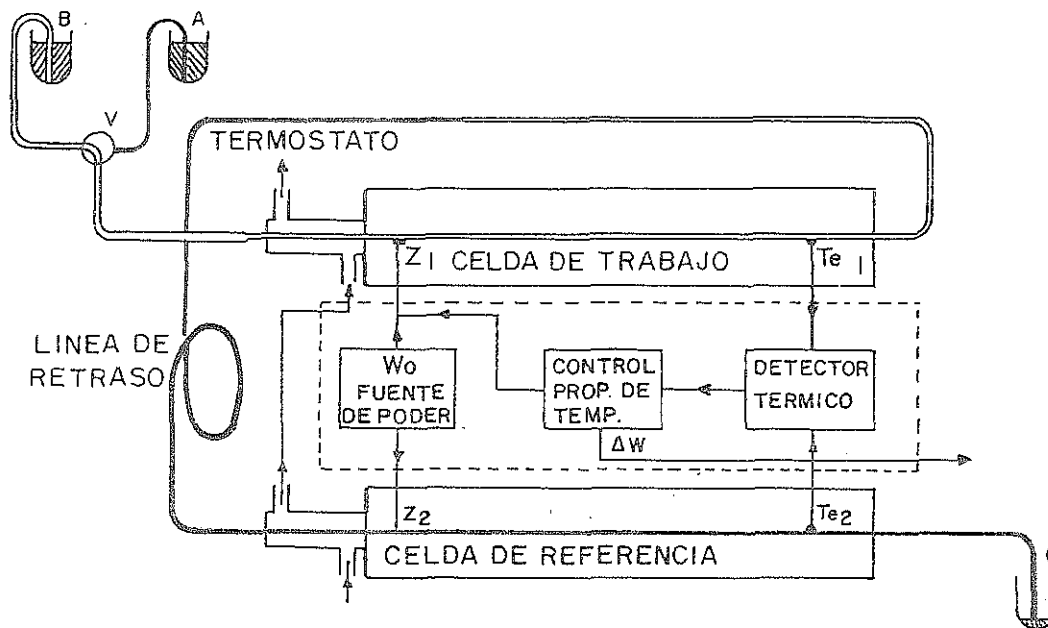
donde A y B son constantes del instrumento y se calculan midiendo el período de resonancia τ de dos fluidos de densidad conocida. En este trabajo las constantes A y B fueron evaluadas para cada corrida experimental utilizando al n-heptano y al ciclohexano como líquidos de referencia. Las soluciones de alcoholes en n-heptano fueron preparadas por pesada con extrema precaución para evitar evaporación, en una balanza analítica Mettler de precisión ± 0.0001 g. Para todas las soluciones se tomaron 10 lecturas de τ y se

obtuvo el promedio de las mismas para calcular mediante la ecuación (1.1) la densidad de la mezcla. La cantidad de solución usada para determinar la densidad es de aproximadamente 1 cm^3 . La precisión en la medición de la densidad es $\pm 0.00001 \text{ g/cm}^3$. Para lograr esta precisión es necesario que las fluctuaciones de temperatura no sean mayores de $\pm 0.001^\circ\text{C}$. Esto se logró utilizando un control de temperatura modelo CT-L de la marca SODEV (Sherbrooke, P. Q. Canadá).

CAPACIDADES CALORIFICAS.

Las capacidades caloríficas volumétricas fueron medidas con un microcalorímetro de flujo Picker (SODEV, Sherbrooke, P. Q. Canadá), descrito en la figura 1.1. Los líquidos A y B fluyen de manera continua a través de las celdas de trabajo y de referencia. Este flujo constante se logró utilizando una bomba de tipo peristáltico de alta precisión (SODEV, Sherbrooke, P. Q. Canadá). Antes de entrar a las celdas, el líquido de referencia A y el líquido B cuya capacidad calorífica se desea determinar, se mantienen a temperatura constante mediante un control de temperatura. Al entrar a las celdas ambos líquidos son calentados con la misma potencia W_0 disipada por los diodos Z_1 y Z_2 . Los termistores T_{e1} y T_{e2} miden el aumento diferencial de temperatura ΔT que resulta de la diferencia entre las capacidades

Figura 1.1 Representación esquemática del calorímetro diferencial de flujo Picker.



A: LIQUIDO DE REFERENCIA
 B: LIQUIDO A MEDIR
 C: DESECHOS

$Z_{1,2}$: DIODOS
 $T_{e1,2}$: TERMISTORES
 V: VALVULA

caloríficas volumétricas de los dos líquidos A y B. Esta diferencia de temperatura se anula mediante un control proporcional de temperatura (thermal feedback) aplicando una cantidad de energía ΔW . Esta energía está relacionada con las capacidades caloríficas de A y B mediante la expresión

$$\frac{Cp_B}{Cp_A} = 1 \pm \frac{\Delta W}{W_0} \quad (1.2)$$

La línea de retraso tiene por objeto permitir que el sistema alcance el equilibrio con el líquido A en una celda y el líquido B en la otra. Con la finalidad de que no haya pérdidas de energía, las celdas operan a un vacío de 10^{-4} mmHg. El aumento de temperatura ΔT producido por la potencia W_0 resultó ser, para este equipo en particular, de 0.9 grados. Por lo tanto, para obtener las capacidades caloríficas a 25°C es necesario fijar la temperatura de los líquidos A y B en 24.1°C . Esto se logró utilizando el mismo control de temperatura usado en las determinaciones de densidades. La señal de salida, es decir, ΔW fue registrada en un graficador LINSEIS 1-6512. La figura 1.2 muestra esquemáticamente el registro que se obtiene en el graficador en una corrida experimental típica. El uso de un graficador requiere de la realización de una calibración que se lleva a cabo llenando ambas celdas con el mismo líquido y simulando una diferencia de capacidades caloríficas mediante la

Figura 1.2 Diagrama esquemático del registro obtenido en el graficador en una corrida experimental típica. A la derecha se indica el contenido de cada celda a lo largo del experimento. Las cruces (x) indican el momento en que un líquido dado se introduce al calorímetro.

REGISTRO EN EL GRAFICADOR		LIQUIDO EN LA	CELDA DE TRABAJO	CELDA DE REFERENCIA
FIN DEL EXPERIMENTO				
		SOLN x+1	SOLN x	
		SOLN x	nC7	
		• • • • • •	• • • • • •	
		SOLN 2	nC7	
		nC7	nC7	
		nC7	SOLN 1	
		SOLN 1	SOLN 1	
		SOLN 1	nC7	
		nC7	nC7	
LINEA BASE				
INICIO DEL EXPERIMENTO				

aplicación de un ΔW_{cal} perfectamente conocido. Esto provoca una desviación h_{cal} en el graficador con respecto a la línea base. Al comparar los líquidos A y B en el calorímetro se produce en el graficador una desviación h_x y el ΔW correspondiente es entonces $\Delta W = \Delta W_{cal} h_x/h_{cal}$. Con ello la ecuación (1.2) se transforma en

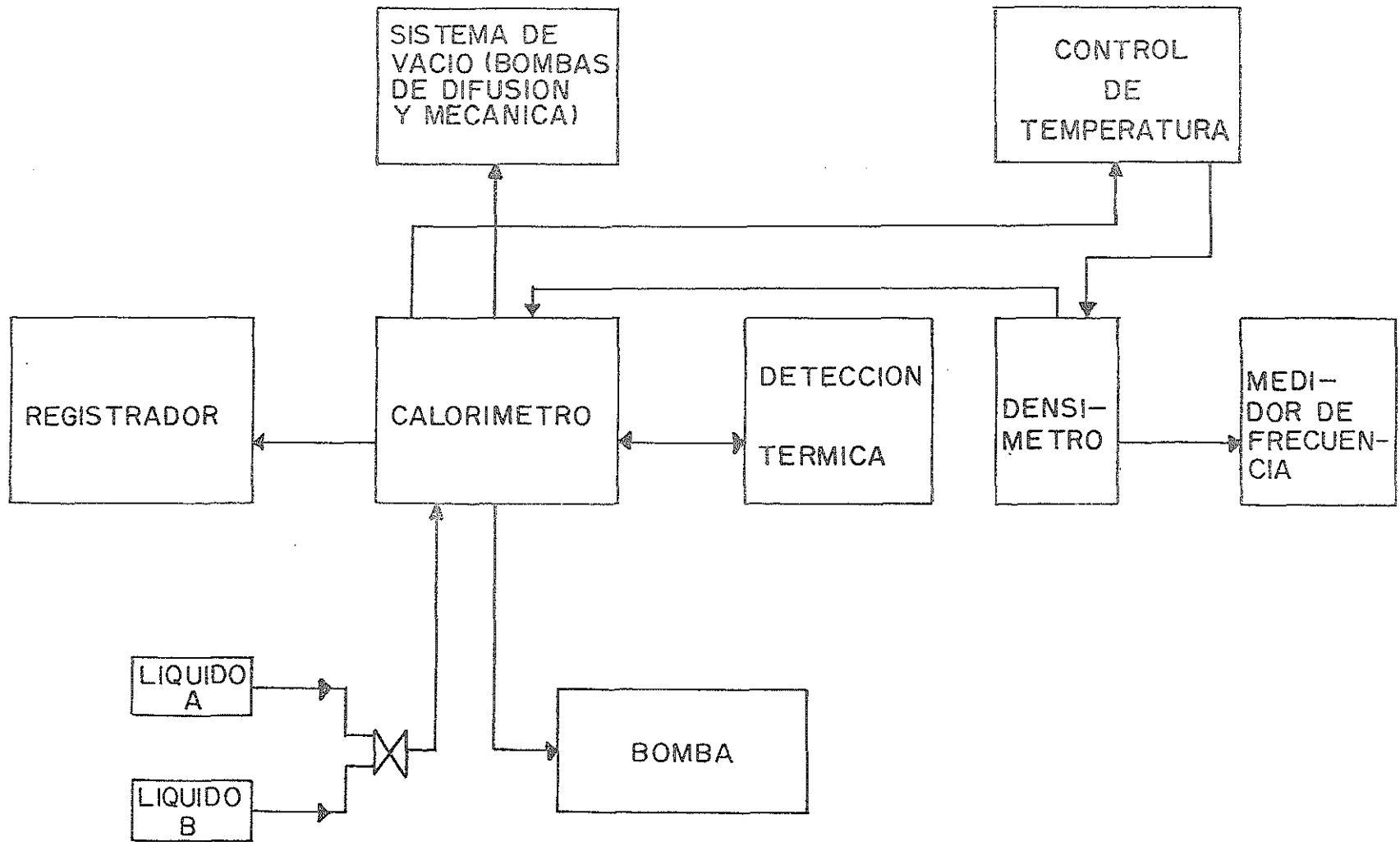
$$\frac{Cp_B}{Cp_A} = 1 \pm \frac{\Delta W_{cal} h_x}{W_0 h_{cal}} \quad (1.3)$$

Las ecuaciones (1.2) ó (1.3) indican que la determinación de la capacidad calorífica del líquido B se hace con referencia al líquido A cuya capacidad calorífica debe conocerse. En este trabajo se utilizó al n-heptano como líquido de referencia para la determinación de las capacidades caloríficas de soluciones alcohol/heptano cuyas concentraciones de alcohol fueron menores al 1.5% en peso. Para concentraciones mayores, el líquido de referencia utilizado fue la solución inmediata anterior en concentración. El uso de este procedimiento garantizó que para las soluciones más diluidas la precisión fuese mayor al cancelar el error acumulado que existe cuando cierta solución se mide contra la anterior. La precisión en la determinación de las capacidades caloríficas volumétricas que proporciona este equipo es de $\pm 0.0001 \text{ J/K cm}^3$ siendo el volumen mínimo de líquido necesario de 9 cm^3 . Las

capacidades caloríficas volumétricas se transformaron en capacidades caloríficas molares utilizando los datos de densidad y concentración de cada solución. En este trabajo, las capacidades caloríficas fueron determinadas utilizando las mismas soluciones preparadas para la medición de densidad.

La figura 1.3 muestra de manera esquemática las partes de las que consta el equipo que se ha descrito en este apéndice. Su montaje fue parte del trabajo realizado en esta tesis. El equipo fue probado mediante la determinación de densidades y capacidades caloríficas a 25°C del sistema 1-pentanol + n-heptano reportado previamente por Benson (50) obteniéndose resultados satisfactorios.

Figura 1.3 Representación esquemática del equipo utilizado en la medición de densidades y capacidades caloríficas reportadas en este trabajo.



APENDICE 2.

TABLAS DE DATOS.

La densidad y la capacidad calorífica de las soluciones de los alcoholes en n-heptano fueron medidas a 25⁰C. El n-heptano utilizado fue de la marca Merck y su pureza del 99%. Todas las demás sustancias fueron de la marca Aldrich y las purezas del fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 3,5-dimetilfenol, 3,5-di-t-butilfenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2-fenil-2-propanol, alcohol fenético, 2-t-butilfenol, 4-t-butilfenol, 1-octanol, 2-etilfenol y 2-fenilfenol, de 99%; del 2,6-dimetilfenol, de 99.8%; del 1-hexanol, 1-heptanol y 2-propilfenol, de 98%; del 2,4,6-tri-t-butilfenol y 3-etil-3-pentanol, de 97%. La precisión en la medición de la densidad es de $\pm 0.00001 \text{ g/cm}^3$ y en la capacidad calorífica 0.0001 J/K cm^3

Densidad y capacidad calorífica de los líquidos utilizados como referencias en este trabajo (51).

n-heptano: $\rho = 0.67951 \text{ g/cm}^3$ $C_p = 1.519092 \text{ J/K cm}^3$

ciclohexano: $\rho = 0.773809 \text{ g/cm}^3$

Densidad y capacidad calorífica molar aparente de alcoholes en n-heptano a 25°C en función del porcentaje en peso del alcohol % w_{OH} , y de la fracción molar del alcohol x_{OH} .

fenol en n-heptano

$\%w_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.0948	0.0010	0.67976	156.53
0.2417	0.0026	0.68010	182.47
0.2930	0.0031	0.68023	197.98
0.4380	0.0047	0.68054	213.60
0.5036	0.0054	0.68073	225.60
0.7340	0.0078	0.68125	290.98
0.7702	0.0082	0.68140	278.06
0.8520	0.0091	0.68152	311.00
1.0588	0.0113	0.68217	329.26
1.4321	0.0152	0.68303	352.66
1.7860	0.0190	0.68371	362.05
1.9393	0.0206	0.68431	359.68
1.9710	0.0210	0.68409	362.41
2.2350	0.0238	0.68475	356.78
2.5485	0.0271	0.68582	352.56
3.4438	0.0366	0.68818	337.19
3.6320	0.0386	0.68791	331.36
5.1096	0.0542	0.69257	312.18
5.1110	0.0542	0.69189	303.07

o-cresol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.0984	0.0009	0.67972	191.87
0.4766	0.0044	0.68058	194.95
0.7032	0.0065	0.68116	202.85
0.9247	0.0086	0.68167	218.06
1.3227	0.0123	0.68258	237.71
1.8485	0.017	0.68377	259.27
2.4036	0.0223	0.68510	271.14
3.2192	0.0299	0.68703	293.35
5.4786	0.0509	0.69247	316.42
8.0124	0.0741	0.69572	307.95

m-cresol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.1291	0.0012	0.67971	209.43
0.1580	0.0015	0.67987	206.85
0.2119	0.0020	0.67994	217.97
0.2680	0.0025	0.68008	224.42
0.4884	0.0045	0.68062	254.13
0.5250	0.0049	0.68068	244.00
0.7640	0.0071	0.68123	303.49
1.0299	0.0095	0.68183	345.26
1.5171	0.0141	0.68297	375.38
1.9897	0.0185	0.68410	378.52
2.5517	0.0237	0.68542	371.25
3.5864	0.0333	0.68785	353.10
5.0513	0.0470	0.69146	330.74

p-cresol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.2421	0.0022	0.68002	210.08
0.2551	0.0024	0.68004	211.82
0.2757	0.0025	0.68006	221.17
0.3798	0.0035	0.68025	235.69
0.5314	0.0049	0.68060	256.95
0.5454	0.0050	0.68080	261.18
0.7577	0.0070	0.68125	327.47
1.0796	0.0100	0.68199	370.70
1.6436	0.0152	0.68328	390.84
2.1421	0.0199	0.68448	389.98
2.7471	0.2551	0.68598	378.23
3.6612	0.0340	0.68819	359.40
4.8062	0.0446	0.69096	338.64

2,6-dimetilfenol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.0977	0.0008	0.67970	238.54
0.1940	0.0016	0.67988	237.78
0.2403	0.0019	0.67996	233.85
0.4170	0.0034	0.68035	229.37
0.4351	0.0036	0.68041	225.60
0.6510	0.0053	0.68088	221.89
1.0912	0.0089	0.68187	215.27
1.5997	0.0132	0.68299	222.19
2.0870	0.0172	0.68416	222.96
2.5100	0.0207	0.68508	225.42
3.7591	0.0310	0.68787	231.92
5.4007	0.0447	0.69166	238.42
6.5363	0.0542	0.69437	242.65
8.2879	0.0690	0.69844	247.55

3,5-dimetilfenol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.3161	0.0025	0.68016	247.80
0.5657	0.0046	0.68065	294.37
0.8225	0.0067	0.68120	338.83
1.0387	0.0085	0.68170	376.56
1.4641	0.0120	0.68263	411.24
2.0990	0.0173	0.68389	413.40
2.5559	0.0210	0.68495	408.84

3,5-di-t-butilfenol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.1080	0.0005	0.67964	381.94
0.1350	0.0006	0.67974	388.64
0.2122	0.0010	0.67983	428.91
0.2150	0.0010	0.67976	424.00
0.2421	0.0011	0.67997	393.66
0.2870	0.0014	0.67988	434.79
0.3977	0.0019	0.68014	434.79
0.6906	0.0033	0.68065	482.38
1.0785	0.0052	0.68154	514.42
1.0946	0.0053	0.68141	510.89
1.4978	0.0073	0.68216	548.56
1.6000	0.0078	0.68232	560.82
1.9851	0.0097	0.68303	566.79
2.1448	0.1053	0.68326	565.87
2.4925	0.0122	0.68393	574.94
2.5541	0.0125	0.68402	565.51
3.7475	0.0185	0.68634	551.84
3.8060	0.0188	0.68645	548.47
4.1405	0.2054	0.68713	548.42
6.3023	0.0316	0.69127	520.27

2,6-di-t-butylfenol en n-heptano.

$\%w_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.1922	0.0009	0.67987	383.05
0.2083	0.0010	0.67989	381.72
0.3462	0.0016	0.68009	382.71
0.4805	0.0023	0.68045	373.33
0.4956	0.0024	0.68045	381.48
0.7543	0.0036	0.68094	373.33
1.5025	0.0073	0.68239	366.34
2.0679	0.0101	0.68348	368.15
2.6331	0.0129	0.68458	368.78
3.6114	0.0178	0.68643	368.08
5.3858	0.0269	0.68995	368.12

2,4,6-tri-t-butylfenol en n-heptano

$\%w_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.2169	0.0010	0.67985	448.79
0.4270	0.0019	0.68023	430.80
0.5043	0.0022	0.68030	432.89
0.3365	0.0009	0.68000	448.81
0.7779	0.0034	0.68077	418.09
1.5941	0.0071	0.68224	422.35
2.0449	0.0091	0.68302	423.63
2.5813	0.1159	0.68396	423.66
3.5986	0.0162	0.68574	421.34
5.3077	0.0242	0.68887	414.18

2,6-di-t-butyl-4-metilfenol en n-heptano.

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.0914	0.0004	0.67957	443.55
0.1924	0.0008	0.67976	430.50
0.3532	0.0016	0.68010	408.06
0.4908	0.0022	0.68041	402.38
0.7431	0.0033	0.68088	400.93
0.9965	0.0045	0.68134	392.18
1.5897	0.0072	0.68244	402.56
1.9208	0.0088	0.68306	397.14
2.6885	0.0124	0.68452	399.51
3.5360	0.0164	0.68616	395.45
5.1950	0.0243	0.68933	398.37
6.5874	0.0310	0.69204	399.84
8.5958	0.0410	0.69599	399.96

2-t-butilfenol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.0954	0.0006	0.67981	306.97
0.1958	0.0013	0.68003	277.32
0.2274	0.0015	0.68007	269.49
0.3157	0.0021	0.68028	274.29
0.4000	0.0026	0.68043	275.35
0.5029	0.0033	0.68067	277.79
0.6015	0.0040	0.68086	275.26
0.7830	0.0052	0.68122	274.20
0.9780	0.0065	0.68164	279.75
0.9789	0.0065	0.68163	277.68
1.7233	0.0115	0.68317	279.17
1.9366	0.0130	0.68363	281.77
2.4715	0.0166	0.68474	283.13

3.6601	0.0247	0.68722	288.85
3.9700	0.0268	0.68791	290.68
4.9737	0.0337	0.69007	294.32
5.8368	0.0397	0.069192	297.46
6.9268	0.0472	0.69429	301.05
7.6310	0.0522	0.69582	303.20
8.7739	0.0600	0.69822	304.72
9.76726	0.0666	0.70030	307.84

4-t-butilfenol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.0974	0.0006	0.67974	265.12
0.1652	0.0011	0.67998	287.27
0.3060	0.0020	0.68016	300.57
0.4417	0.0029	0.68044	327.78
0.7868	0.0052	0.68114	372.17
0.9952	0.0066	0.68158	417.89
1.5492	0.0103	0.68256	481.20

2-etilfenol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.1921	0.0015	0.68002	234.30
0.4635	0.0038	0.68061	229.79
0.7158	0.0058	0.68116	234.10
0.9403	0.0077	0.68166	238.22
1.6729	0.0137	0.68327	265.05
2.4320	0.0200	0.68494	286.60
3.3220	0.0274	0.68701	305.78
4.9558	0.0410	0.69073	323.33
6.9530	0.0577	0.69538	329.54
8.6323	0.0719	0.69997	329.71

2-propilfenol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.1746	0.0012	0.67995	255.07
0.5054	0.0037	0.68063	256.43
0.7396	0.0054	0.68112	255.19
1.0018	0.0073	0.68167	260.24
1.7182	0.0127	0.68318	281.22
2.4673	0.0182	0.68476	303.80
3.4317	0.0254	0.68683	325.76
4.9640	0.0370	0.69019	346.29
6.8324	0.0512	0.69437	357.25
8.7154	0.0656	0.69861	360.15

2-fenilfenol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.1493	0.0008	0.67991	299.73
0.2348	0.0013	0.68015	280.47
0.2977	0.0017	0.68033	283.92
0.3977	0.0023	0.68050	255.79
0.4834	0.0028	0.68088	271.41
0.8444	0.0049	0.68181	260.40
1.0670	0.0063	0.68235	260.65
1.5559	0.0092	0.68375	271.23
1.8853	0.0111	0.68452	271.02
2.3937	0.0142	0.68596	275.54
2.4912	0.0148	0.68632	276.10
2.9784	0.0177	0.68783	274.73
3.4077	0.0203	0.68888	285.52
5.0329	0.0302	0.69361	286.40
6.1193	0.0369	0.69665	293.36
8.3182	0.0507	0.70198	295.93

alcohol bencílico en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.0814	0.0007	0.67970	159.89
0.2473	0.0023	0.68015	212.50
0.5203	0.0048	0.68067	267.69
0.7692	0.0071	0.68126	347.85
1.0249	0.0095	0.68182	378.16
1.5453	0.0143	0.68303	397.91
2.0733	0.0192	0.68432	381.85
2.5664	0.0238	0.68551	368.82
3.5200	0.0327	0.68778	342.10
5.2386	0.0487	0.69201	311.90

2-fenil-2-propanol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.1059	0.0007	0.67983	210.02
0.3116	0.0023	0.68024	244.69
0.4638	0.0034	0.68052	246.94
0.8021	0.0059	0.68120	270.56
0.9484	0.0070	0.68147	283.23
1.5124	0.0112	0.68262	334.59
1.9682	0.0145	0.68353	366.48
2.7510	0.0204	0.68521	407.70
3.7236	0.0276	0.68726	430.30
5.0514	0.0377	0.69011	438.91

alcohol fenetilico en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.0010	0.0008	0.67981	192.30
0.2394	0.0020	0.68012	218.72
0.5162	0.0042	0.68068	249.64
0.8479	0.0070	0.68142	308.05
0.9663	0.0079	0.68168	328.46
1.4809	0.0121	0.68285	399.31
1.9762	0.0163	0.68398	423.85
2.4855	0.0205	0.68516	430.68
3.3694	0.0278	0.68720	421.88
4.8640	0.0402	0.69073	399.49

ciclohexanol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c J/K mol
0.0744	0.0007	0.67966	155.70
0.0944	0.0009	0.67971	152.85
0.2340	0.0023	0.68005	171.72
0.2352	0.0023	0.68002	186.29
0.4572	0.0046	0.68038	224.98
0.4707	0.0047	0.68053	233.47
0.6788	0.0068	0.68096	284.63
0.7339	0.0073	0.68178	275.61
0.9553	0.0095	0.68158	340.91
0.9902	0.0099	0.68144	366.06
1.3051	0.0130	0.68223	384.96
1.4027	0.0140	0.68260	396.82
1.9076	0.0190	0.68341	405.84
1.9864	0.0199	0.68380	410.08
2.3883	0.0238	0.68440	401.28
2.4333	0.0243	0.68498	401.58

3.3395	0.0334	0.68686	385.07
3.3551	0.0336	0.68633	383.03
4.8423	0.0484	0.68970	358.41

3-etil-3-pentanol en n-heptano

$\%w_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.0889	0.0008	0.67956	237.74
0.2033	0.0017	0.67967	263.52
0.3690	0.0031	0.67986	241.96
0.5145	0.0044	0.68001	256.12
0.7663	0.0066	0.68025	261.02
0.9892	0.0085	0.68054	263.84
1.5171	0.0131	0.68112	285.25
2.0617	0.0178	0.68173	307.23
2.5143	0.0217	0.68229	330.84
2.5586	0.0221	0.68226	321.32
3.5484	0.0307	0.68340	350.25
3.5490	0.0307	0.68348	359.37
4.9564	0.0430	0.68524	383.22
4.9824	0.0433	0.68512	379.39
6.4499	0.0561	0.68708	402.19
8.0915	0.0706	0.68909	408.98
9.6167	0.0840	0.69104	411.62
12.2990	0.0139	0.68068	434.00

1-hexanol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.1062	0.0010	0.67968	223.05
0.2526	0.0025	0.67986	242.34
0.4744	0.0047	0.68011	303.68
0.7523	0.0074	0.68043	395.68
0.9750	0.0096	0.68074	446.82
1.5035	0.0147	0.68105	482.68
1.9180	0.0188	0.68179	478.96
2.4613	0.0241	0.68246	461.03
3.4150	0.0335	0.68351	429.93
4.9658	0.0487	0.68540	397.57

1-heptanol en n-heptano

$\%W_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c J/K mol
0.1169	0.0010	0.67957	238.45
0.1999	0.0017	0.67967	268.95
0.2198	0.0019	0.67966	271.90
0.2427	0.0021	0.67975	257.85
0.3321	0.0029	0.67980	299.27
0.3814	0.0033	0.67991	292.22
0.4398	0.0038	0.67988	313.62
0.4823	0.0042	0.67995	329.92
0.7450	0.0064	0.68020	415.94
1.0112	0.0087	0.68049	463.30
1.4364	0.0124	0.68096	493.38
2.0547	0.0178	0.68159	483.38
2.5672	0.0222	0.68217	469.32
3.6125	0.0313	0.68335	441.50
5.0083	0.0435	0.68495	411.91

1-octanol en n-heptano.

$\%w_{OH}$	x_{OH}	ρ (g/cm ³)	ϕ_c (J/K mol)
0.0982	0.0007	0.67948	355.25
0.1990	0.0015	0.67957	321.83
0.3562	0.0027	0.67974	328.81
0.4822	0.0037	0.67988	354.80
0.7194	0.0055	0.68013	413.28
0.9857	0.0076	0.68043	475.95
1.5421	0.0119	0.68102	520.57
2.0441	0.0158	0.68158	520.53
2.4990	0.0193	0.68212	510.88
3.5152	0.0273	0.68328	484.02
5.0128	0.0390	0.68505	452.14

APENDICE 3.

PC MODEL 2.

El programa de cálculo PC MODEL 2 utiliza el método de la mecánica molecular (52). En esta técnica se considera a una molécula como una colección de átomos unidos por fuerzas elástica o armónicas que están descritas por funciones de energía potencial que dependen de parámetros estructurales como las longitudes de enlace, los ángulos de unión, etc. El campo de fuerzas es la combinación de estas funciones de energía potencial y la energía de la molécula en este campo es la suma de las diferentes contribuciones y corresponde a la diferencia de energía entre la molécula real y una molécula hipotética donde todos los parámetros estructurales tienen valores ideales. El programa de cálculo optimiza la geometría de la molécula minimizando su energía y permite determinar su superficie polar considerando los radios de van der Waals.

MNDO.

La ecuación de Schrödinger sólo ha sido resuelta exactamente para el átomo de hidrógeno y para algunos de sus iones isoelectrónicos tales como el He^+ , Li^{+2} y Be^{+3} . Para sistemas más complejos el número de interacciones aumenta rápidamente y la ecuación no puede resolverse exactamente. Por esta razón se han desarrollado métodos aproximados, la mayoría de los cuales se basan en el modelo del campo

autoconsistente (SCF-MO). En este modelo se utiliza el concepto de orbital molecular que es una función de onda de un electrón que se mueve en el potencial de un núcleo y el potencial efectivo promedio causado por los otros electrones. En el modelo SCF-MO hay dos niveles de aproximación: a) el método ab initio donde las funciones de onda son calculadas para todos los electrones y no se utiliza ningún parámetro empírico y b) los métodos semiempíricos donde no se toman en cuenta todos los electrones y se utilizan parámetros empíricos. El método MNDO (modified neglect of diatomic overlap) desarrollado por Dewar y Thiel (53) es uno de estos métodos semiempíricos. En él, sólo se consideran electrones de valencia y las siguientes interacciones: 1) electrón de valencia/electrón de valencia ambos de un mismo átomo, 2) electrón de valencia/electrón de valencia de átomos distintos, 3) electrón de valencia/electrones internos (core) de un mismo átomo y 4) electrón de valencia/core de átomos distintos.