

1
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS
EQUILIBRIOS ACIDO-BASE Y TAUTOMERICOS
DEL SISTEMA PAR-H⁺ PARA LA DETERMINACION
DE SUS CONSTANTES DE ACIDEZ EN MEDIO
ACUOSO POR METODOS COMPUTACIONALES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A N:
VERONICA ALTAMIRANO LUGO
Y ENELLI RUIZ FLORES

ASESORES:

M. en C. Ma. Guadalupe Pérez Caballero

Dr. Alberto Rojas Hernández

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAINE KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLÁN
P R E S E N T E .

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

Con base en el art. 13 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Estudio Espectrofotométrico de los equilibrios ácido-base y tautoméricos
del sistema PAR-2 para la determinación de sus constantes de acidez en
medio acuoso por métodos computacionales.

que presenta la pasante Yenelli Páez Flores
con número de cuenta: 5801960-7 para obtener el TÍTULO de:
Química

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

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 17 de Mayo de 1996

PRESIDENTE	<u>Len C Guadalupe Pérez Caballero</u>	
VOCAL	<u>L. O. José Franco Pérez Araya</u>	
SECRETARIO	<u>O. E. B. Jesús Pérez Saavedra</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Len C Enrique Angeles Acutlago</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>O. Sonia Rincón Arce</u>	



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



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

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

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:
Estudio Espectrofotométrico de los equilibrios ácido-base y tampones
del sistema PAN-H⁺ para la determinación de sus constantes de acidez en
medio acuoso por métodos computacionales.

que presenta la pasante: Verónica Altamirano Lugo
con número de cuenta: 6619101-R para obtener el TITULO de:
Química

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

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Edo. de Mex., a 17 de Mayo de 1991

PRESIDENTE Man C. Guadalupe Pérez Caballero
VOCAL L.O. José Franco Pérez Arceval
SECRETARIO O.E. B. Jesús Pérez Saavedra
PRIMER SUPLENTE Man C Enrique Angeles Acuña
SEGUNDO SUPLENTE O. Sonia Rincón Arce

AGRADECIMIENTOS

A la M. en C. Ma. Guadalupe Pérez Caballero y al Dr. Alberto Rojas Hernández, asesores del presente trabajo de tesis, por ser excelentes profesores y amigos.

A la Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva por sus acertadas observaciones para mejorar este trabajo

A la Q. Elia Catalina León Arias por todo el apoyo.

A la Q. Marisol Güizado Rodríguez por su valiosa contribución en el estudio del PAR.

Al Q. Rodrigo Tarkus Patiño Díaz, ya que sin su ayuda no hubiera sido posible la impresión de esta tesis.

A la Sección de Química Analítica por permitirnos trabajar al lado de gente tan valiosa.

A la UNAM.

YENELLI y VERÓNICA

DEDICATORIAS

A mis padres Ana María Lugo Ortiz y Jorge Alberto Altamirano Luna por todo el cariño, comprensión y apoyo que me han brindado durante toda mi vida.

A mi tía Graciela Acevedo Ortiz, porque siempre estás conmigo, en los buenos y malos momentos.

A la memoria de mis abuelitos : Julieta Ortiz López y David Altamirano Muñoz, siempre vivirán en mi corazón.

A mis hermanos : Claudia, Patricia, Jorge David, Daniel, Ana Laura y Carlos Alberto por ser mis amigos, compañeros y cómplices de toda la vida. Los quiero.

A Berenice Graciela Acevedo Peralta, porque más que mi prima te considero una hermana más.

A mi abuelita Ma. de la Luz Aguirre Ita, porque de tí no he recibido más que cariño. Gracias.

A mi mejor amiga : Yenelli Ruiz Flores, por todo lo que hemos pasado juntas y por lo que nos falta. Te quiero mucho.

A Enrique Rodríguez Ocaña por ser mi mejor amigo.

A Rodrigo Tarkus Patiño Díaz, Marisol Guizado Rodríguez, Adriana Rodríguez Hernández y Miguel Antonio Flores Puente, porque me han demostrado a lo largo de la carrera que son mis amigos y que puedo contar con ustedes en todo momento.

A Ana Luisa Pérez Trujillo y Víctor Manuel Escamilla Pérez por ser cómplices en mis travesuras y excelentes amigos. Los quiero mucho.

A Rosario Moya Hernández porque en poco tiempo hemos llegado a ser muy buenas amigas. Espero que esta amistad siga creciendo.

A Víctor Manuel Vital Vaquier, Martín Gómez Hernández, Patricia Balderas Hernández, Julio César Botello Pozos, por compartir conmigo tantos momentos agradables.

A Cynthia González Camacho y Julia Ruiz Cano por ser mis amigas de toda la vida. Donde quiera que se encuentren, gracias.

A Elia Catalina León Arias, porque más que una maestra eres una gran amiga, gracias "mamá Química " te quiero mucho.

A la M. en C. Guadalupe Pérez Cahallero por todo el apoyo y los buenos consejos para llevar a buen término este trabajo. Es usted un gran ser humano.

Al Dr. Alberto Rojas Hernández por el apoyo y confianza que me ha demostrado, y por ser un ejemplo a seguir, gracias.

A la Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva por las observaciones y consejos que ayudaron a mejorar este trabajo.

A todos los maestros que contribuyeron a mi formación profesional.

A la 18ava. generación de Química.

A todas aquellas personas que no te mencionado, y que han contribuido en alguna forma a mi formación, tanto personal como profesional.

Por último quiero agradecer a la UNAM, por ser mi segundo hogar y por darme la oportunidad de crecer en todos los aspectos.

VERO ▼

DEDICATORIAS

A Dios, por la oportunidad de vivir y por todo lo que me ha dado hasta ahora.

A mi madre la Señora Esther Flores Flores, por todos los recuerdos.

A mi padre el Señor Juan Manuel Ruiz Castañeda, por su amor, ejemplo, y apoyo. Hasta pronto.

A mi hermana Mireya, por su cariño y todos los momentos que hemos compartido juntas.

A la Señora Magdalena Mendoza Fernández, por su apoyo siempre.

A mis hermanos Adriana, Sergio y Juan Manuel, por todo lo que juntos hemos vivido.

A la Señorita Violeta Mendoza Fernández, con todo mi cariño.

A la Q. Elía Catalina León Arias, por ser mi maestra y amiga.

A Verónica Altamirano Lugo, por todo y más.

A la M. en C. Guadalupe Pérez Caballero, por ser una gran persona y por la oportunidad de trabajar con ella.

Al Dr. Alberto Rojas Hernández, por su ejemplo de una vida en equilibrio.

A mis compañeros de licenciatura: Verónica Altamirano Lugo, Marisol Güizado Rodríguez, Adriana Rodríguez Hernández, Ana Luisa Pérez Trujillo y Rodrigo Tarkus Patiño Díaz. Por todo lo vivido en aquellos años.

A mis amigas Isabel Urbina Gutiérrez y Azucena Aguirre Alanís.

A todos los miembros de la sección de Química Analítica, en especial a Enrique Rodríguez Ocaña, Rosario Moya Hernández, Juan Carlos Rueda, Julio Botello Pozos, Víctor Vital Vaquier, Martín Gómez Hernández, Paty Balderas, Evelia Morales, y Emma Ibarra.

A la generación 18ava. de Química.

A todos los profesores que contribuyeron a mi formación como Química.

A la UNAM, por el orgullo de formar parte de ella.

A todas aquellas personas que estuvieron junto a mí a lo largo de este camino tan bello que es la vida.

Yeni.

El presente trabajo, fué realizado en el Laboratorio de Investigación del Departamento de Química Analítica L-113 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán - Universidad Nacional Autónoma de México; dentro del programa "Proyectos de Investigación para Tesis de Licenciatura" FUNDACIÓN UNAM, bajo la dirección de la M en C. Guadalupe Pérez Caballero y el Dr. Alberto Rojas Hernández.

ÍNDICE.

ÍNDICE.

I	RESUMEN.	iv
II	INTRODUCCIÓN.	I
III	OBJETIVOS.	3
IV	GENERALIDADES DE LOS AZOCOMPUESTOS.	5
	4.1 Propiedades de los azocompuestos.	6
	4.2 Propiedades generales del 4 (-2 piridilazo) resorcinol.	7
	4.3 Aplicaciones del PAR como indicador complejométrico.	9
	4.4 Aplicaciones del PAR como reactivo espectrofotométrico.	10
V	SIMULACIÓN DE ESPECTROS DE ABSORCIÓN CON HOJAS DE CÁLCULO.	12
	5.1 Simulación de los espectros de absorción para un compuesto: monoprótico, diprótico y triprótico.	13
	5.1.1 Definición de los equilibrios ácido-base y posibles equilibrios tautoméricos presentes en los sistemas.	14
	5.1.2 Construcción de los diagramas de distribución de especies.	17
	5.1.3 Simulación de los coeficientes de absorptividad molar utilizando la distribución Gaussiana.	19
	5.1.4 Obtención de los espectros de absorción simulados.	21
	5.2 Tratamiento de los datos simulados.	26
	5.2.1 Resultados de TRIANG, discusión y análisis.	26
	5.2.2 Resultados de SQUAD, discusión y análisis.	28
VI	PARTE EXPERIMENTAL.	31
	6.1 Equipo.	32
	6.2 Reactivos.	32
	6.3 Procedimiento experimental.	32
	6.3.1 Condiciones de trabajo.	32
	6.3.2 Preparación de soluciones.	33
	6.3.3 Obtención de los espectros de absorción experimentales.	34
	6.3.3.1 Espectros de absorción obtenidos a fuerza iónica 0.41.	34
	6.3.3.2 Espectros de absorción obtenidos a fuerza iónica 0.61.	36
	6.3.3.3 Espectros de absorción obtenidos a fuerza iónica 0.36.	37
	6.4 Tratamiento de los resultados experimentales.	37
	6.4.1 Resultados de TRIANG, discusión y análisis.	38
	6.4.2 Resultados de SQUAD, discusión y análisis.	41
	6.4.3 Resultados de CROAB, discusión y análisis.	45

6.4.3 Resultados de CROAB, discusión y análisis.	45
VII CONCLUSIONES.	49
VIII REFERENCIAS.	52
APÉNDICE 1 TAUTOMERÍA.	56
APÉNDICE 2 ESPECTROFOTOMETRÍA.	60
APÉNDICE 3 PROGRAMAS COMPUTACIONALES.	65
A.3.1 TRIANG.	66
A.3.2 SQUAD.	66
A.3.3 CROAB.	68
APÉNDICE 4 TABLAS DE SQUAD.	71

I. RESUMEN.

RESUMEN

El estudio de ciertos azocompuestos tales como el 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR) y el 4-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) es de gran importancia debido a su amplia aplicación en el campo de la Química Analítica y en la determinación de un sin número de metales y de tierras raras mediante métodos espectrofotométricos, de extracción líquido-líquido y de intercambio iónico.

Debido a lo anterior, se precisa el conocimiento de las constantes de equilibrio involucradas con estos compuestos, tales como sus constantes de acidez así como de sus constantes de complejación con diversos metales. Recientemente se ha asociado el fenómeno de tautomerismo a este tipo de compuestos, razón por la cual la determinación de las constantes de equilibrio se vuelve compleja, ya que debe involucrarse además la contribución de constantes tautoméricas.

En la literatura se encuentran reportados de dos a tres valores diferentes de constantes de equilibrio para el PAR, los cuales han sido obtenidos en un pequeño intervalo de pH y con desviaciones estándar elevadas, además de que no se han considerado las posibles especies tautoméricas presentes.

Es por lo anterior que la primera parte del presente trabajo estuvo dedicada a probar la eficiencia de los programas computacionales disponibles en la detección de especies absorbentes ácido-base y tautoméricas, así como en la refinación de constantes de equilibrio ácido-base y tautoméricas a partir de datos simulados. Posteriormente dependiendo de los resultados obtenidos proceder a obtener los valores de las constantes de acidez y/o tautoméricas para el PAR en medio acuoso.

El trabajo fue dividido en :

INTRODUCCIÓN, presenta una breve semblanza sobre la importancia de ciertos compuestos orgánicos, conocidos como azocompuestos, en especial del 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR).

OBJETIVOS, plantea tanto el objetivo general como los objetivos específicos de la tesis.

GENERALIDADES DE LOS AZOCOMPUESTOS, enumera algunas de las propiedades más importantes de los azocompuestos. Además de esto, se incluyen algunas aplicaciones del PAR como reactivo complejométrico y espectrofotométrico.

SIMULACIÓN DE ESPECTROS DE ABSORCIÓN CON HOJAS DE CÁLCULO, presenta la estrategia seguida para simular los espectros de absorción, desde la definición de equilibrios y de constantes de equilibrio, hasta la obtención de los mismos, para el caso de

sistemas ácido-base que involucran equilibrios tautoméricos. A continuación presenta el tratamiento dado a dichos datos mediante los programas computacionales TRIANG y SQUAD, el análisis de los resultados obtenidos y las conclusiones con respecto a este tratamiento.

PARTE EXPERIMENTAL, primeramente se hace mención del equipo y reactivos utilizados durante la experimentación; después se establece la preparación de los sistemas y el planteamiento de las condiciones de trabajo, a partir de las cuales se llega a la obtención de los espectros de absorción experimentales. Posteriormente se presenta el tratamiento de los datos obtenidos mediante los programas computacionales TRIANG, SQUAD y CROAB, el análisis de los resultados y las conclusiones correspondientes.

Los apéndices presentados al final de la tesis, nos dan una breve introducción a algunos temas fuertemente vinculados con el trabajo desarrollado, como lo son la *ESPECTROFOTOMETRÍA* y el *TAUTOMERISMO*, así como las generalidades sobre los *PROGRAMAS COMPUTACIONALES* utilizados para el tratamiento de los datos experimentales. Además, se presentan los resultados obtenidos (resumidos en tablas) al utilizar el programa SQUAD con dichos datos.

II. INTRODUCCIÓN.

INTRODUCCIÓN

El 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), es un azocompuesto heterocíclico usado comúnmente en la determinación espectrofotométrica de una gran cantidad de metales; entre ellos las tierras raras, debido a que forma complejos coloridos solubles o insolubles con éstos. La mayoría de estos compuestos que forma el PAR varían su color de rojo a rojo violeta, en función del pH. Este compuesto ha sido utilizado también en procesos de separación por intercambio iónico y de extracción líquido-líquido.¹

La predicción de su comportamiento fisicoquímico, desde un punto de vista termodinámico precisa del conocimiento de las constantes de acidez del PAR, así como de las constantes de complejación con los diversos metales. Sin embargo, no es posible encontrar en la literatura valores de dichas constantes que sean confiables, ya que a menudo existen contradicciones de una referencia a otra.²⁻⁶

La causa de esta incongruencia puede deberse, en primer lugar a la complejidad inherente a la estructura misma del PAR, ya que se ha encontrado recientemente que algunos azocompuestos con estructuras semejantes a la de este compuesto, pueden presentar fenómenos de tautomerismo⁷⁻⁹, cuyo efecto en los equilibrios de disociación ácido-base, podría verse reflejado en una alteración en los valores de las constantes de acidez; y en segundo lugar existe la posibilidad de que este azocompuesto pueda formar complejos polinucleares o mixtos con algunos metales, en especial con las tierras raras.¹⁰⁻¹²

Actualmente han sido reportados tres valores de constantes de acidez (K_a) para el PAR por varios autores; sin embargo, la mayoría de estos valores han sido obtenidos estudiando intervalos reducidos de pH, en presencia de otros complejos, por métodos gráficos y con desviaciones estándares elevadas; además de no haber sido considerada la posible existencia de equilibrios tautoméricos.

En el presente trabajo se realizó el estudio espectrofotométrico del PAR en medio acuoso, para refinar los valores de las constantes de acidez "macroscópicas" de este compuesto, con la ayuda de programas computacionales. Entendiéndose por constante de acidez "macroscópica" aquella constante en la que se involucran especies ácido-base sin especificar la forma tautomérica en que se encuentren.

III. OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL :

- Contribuir a la implementación de una estrategia teórico-experimental, mediante la simulación de espectros de absorción a partir de la proposición de equilibrios, constantes termodinámicas y parámetros espectrofotométricos, para el estudio de sistemas ácido-base que involucren equilibrios tautoméricos en medio acuoso por métodos computacionales.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS :

- Desarrollar hojas de cálculo para simular familias de espectros de absorción de sistemas que involucren equilibrios ácido-base y tautoméricos con la finalidad de estudiar el comportamiento de estos sistemas y analizar la información procesada por los programas computacionales que se utilizan en el presente trabajo.

- Establecer las condiciones experimentales óptimas para la obtención de datos espectrofotométricos del sistema PAR-H⁺ para su posterior procesamiento mediante métodos numéricos.

- Refinar las constantes de acidez del sistema PAR-H⁺ a partir de datos espectrofotométricos utilizando los métodos computacionales.

IV. GENERALIDADES DE LOS AZOCOMPUESTOS.

4.1 PROPIEDADES DE LOS AZOCOMPUESTOS¹³.

Los azocompuestos tiene la fórmula general:



en la cual R y R' son sustituyentes arilos y alquilo y -N=N- es el grupo azo característico. Los que han sido más investigados son aquéllos en los cuales R y R' son arilos.

Los compuestos azoicos suelen nombrarse como productos de sustitución de los compuestos que proceden: por ejemplo, $C_6H_5N=NC_6H_5$, azobenceno, y $C_{10}H_7N=NC_6H_5$, (1 ó 2) bencenoazonaftaleno ó naftalenoazobenceno.

Todos los compuestos azo aromáticos son sólidos de color amarillo, rojo, violeta o azul. Si los compuestos poseen sustituyentes que le dan afinidad por las fibras textiles, pueden ser utilizados como colorantes. Los colorantes azoicos son los únicos compuestos azo que tienen importancia industrial.

Los compuestos azo no reaccionan con los ácidos o los álcalis acuosos, y el grupo azo no se comporta como un grupo no saturado para reactivos distintos del hidrógeno.

El doble enlace en el grupo azo produce isómeros geométricos (*cis* y *trans*) y la forma más estable para todos los compuestos azoicos es generalmente la *trans*.

El método más importante para preparar los compuestos azoicos aromáticos es la copulación entre una amina aromática diazoada y una amina aromática o un fenol. Esta reacción se produce en solución acuosa a la temperatura ordinaria y es el único método industrial empleado para la síntesis de los colorantes azoicos.

Entre las múltiples aplicaciones de los azocompuestos se pueden contar, desde el teñido de fibras textiles, coloración de aceites minerales y plásticos, cosméticos hasta su aplicación en láser, dispositivos cristal-liquido, sistemas de conversión de energía solar, sin dejar de lado su aplicación en técnicas analíticas tales como la cromatografía de afinidad y la espectrofotometría.

En el caso de la espectrofotometría existen dos ejemplos importantes de este tipo de azocompuestos heterocíclicos, usados como agentes cromogénicos que son el 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) y el 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR).

4.2 PROPIEDADES GENERALES DEL 4-(2-PIRIDILAZO) RESORCINOL¹⁴.

El 4-(2-piridilazo)-resorcinol, PAR, es un azocompuesto heterocíclico, obtenido generalmente a partir de una reacción de copulación entre el resorcinol y la 2-aminopiridina en medio alcohólico^{15,16}, cuya estructura se muestra en la figura 4.1.

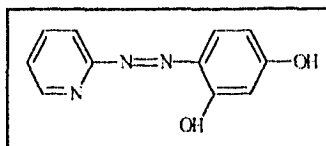


Figura 4.1. Estructura del 4-(2-piridilazo)-resorcinol

El PAR puede encontrarse como el ácido libre, H_2L , el cual es un polvo amorfo de color anaranjado rojizo a café, ligeramente soluble en agua (5 mg/100 ml a 10°C) y alcohol, pero más soluble en soluciones ácidas o básicas . La sal disódica del PAR, Na_2L , es un polvo de color café, ligeramente higroscópico y fácilmente soluble en agua.¹⁵

En la figura 4.2 se encuentran representadas las estructuras de las especies ácido-base del PAR.

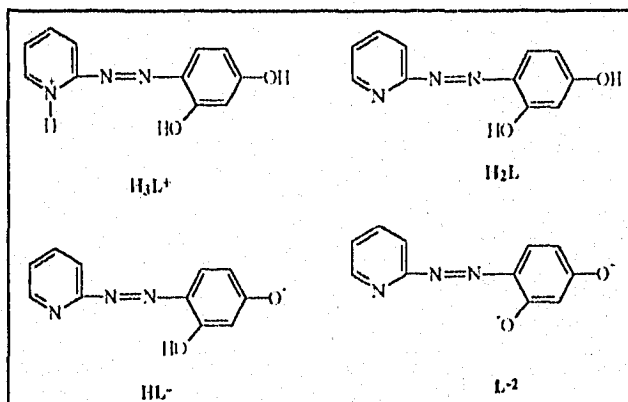


Figura 4.2. Estructuras de las especies ácido-base del PAR.

A continuación, en la tabla 4.1 se presenta un esquema que resume las características de cada una de las especies ácido-base del PAR¹⁷.

	$H_3L^+ \xleftarrow{pK_{a1}} H_2L \xleftarrow{pK_{a2}} HL^- \xleftarrow{pK_{a3}} L^{-2}$			
Color característico	amarillo	amarillo	naranja	rojo
Intervalo de pH de predominio	pH < 2.5	pH 3 ~ 5.5	pH 6 ~ 12.5	pH > 12.5
Longitud de onda máxima	$\lambda_{m\acute{a}x}=395$ nm	$\lambda_{m\acute{a}x}=383$ nm	$\lambda_{m\acute{a}x}=415$ nm	$\lambda_{m\acute{a}x}=485$ nm
Coefficientes de absortividad molar	$\epsilon=1.55 \times 10^4$ cm ⁻¹ M ⁻¹	$\epsilon=1.57 \times 10^4$ cm ⁻¹ M ⁻¹	$\epsilon=2.59 \times 10^4$ cm ⁻¹ M ⁻¹	$\epsilon=1.73 \times 10^4$ cm ⁻¹ M ⁻¹

Tabla 4.1. Características de las especies ácido-base del PAR

Las constantes de disociación del PAR son : pK_{a1} (N^+H) = 3.1, pK_{a2} ($p-OH$) = 5.6 y pK_{a3} ($o-OH$) = 11.9 ($\mu=0.2$, agua)¹⁸⁻²⁰. Dos especies protonadas adicionales, H_4L^{2+} y H_5L^{3+} pueden existir en una solución de ácido sulfúrico al 50 y al 90 % respectivamente.¹⁸

El PAR se comporta como un ligando bidentado o tridentado para formar quelatos coloreados solubles e insolubles con una amplia variedad de iones metálicos. Muchos quelatos de PAR son rojos o rojos violeta y en algunos casos el color cambia al modificar el pH. En el caso de quelatos solubles, las determinaciones espectrofotométricas pueden hacerse en soluciones acuosas.

En el caso de un ion divalente metálico, el quelato es un compuesto de coordinación saturado sin carga el cual es el único quelato extraíble. El resto de los quelatos están cargados o son quelatos de coordinación no saturados, todos ellos son extraíbles en solventes orgánicos sólo en presencia de un ligando auxiliar o un catión apareante adecuado.

El grupo fenólico OH de los ligandos en estos quelatos puede ser desprotonado en una región alta del pH que da un quelato con carga negativa alta. Al mismo tiempo, la desprotonación del OH en posición *para*, resulta en un incremento substancial del coeficiente de absortividad molar del quelato, alcanzando un alta sensibilidad en la fotometría. Éstos, cuando están cargados negativamente, pueden ser extraídos en solventes inmiscibles como un ion apareado en presencia de un catión lipofílico voluminoso.

Si bien el PAR no es un ligando tan selectivo como el PAN, la selectividad puede mejorar usando agentes enmascarantes y escogiendo las condiciones del solvente de extracción porque la extractabilidad de los quelatos puede variar en gran extensión con iones metálicos, pH y la naturaleza del ligando auxiliar o del catión apareante. Como los quelatos son a menudo ligeramente solubles en agua, la constante de estabilidad del quelato es en muchos casos, medida en fase acuosa.

La sal sódica puede ser purificada por recristalización en agua-etanol relaciones 1 a 1. La muestra pura puede dar una mancha en un análisis en cromatografía de capa fina. El valor de Rf es 0.7 en una placa de silica gel, eluido con un mezcla de solventes (6 volúmenes de n-butanol + 2 volúmenes de etanol + 2 volúmenes de amoniaco 2 N).²¹

4.3 APLICACIONES DEL PAR COMO INDICADOR COMPLEJOMÉTRICO^{22,23}.

Los indicadores son generalmente utilizados en la detección de puntos de equivalencia en valoraciones en análisis cuantitativo, especialmente de iones inorgánicos. La clasificación de éstos, depende del área en donde son aplicados; así por ejemplo hay indicadores de pH, indicadores complejométricos ó indicadores redox.

Los indicadores complejométricos son compuestos orgánicos que forman complejos metálicos coloridos en medio acuoso. Estas reacciones de complejación pueden ser empleadas para la detección de puntos de equivalencia en volumetría (complejometría), tanto como para la determinación de concentraciones en colorimetría o fotometría.

Algunos de los indicadores complejométricos más importantes, entre ellos el PAR, se encuentran listados en la tabla 4.2.

INDICADORES COMPLEJOMÉTRICOS MÁS IMPORTANTES
1-(2-piridilazo)-2-naftol, PAN
4-(2-piridilazo)-resorcinol, PAR
violeta de pirocatecol
rojo de pirogalol
sulfonazo III
ácido 5-sulfosalicílico
4-(2-thiazolilazo)-resorcinol, TAR
naranja de xilenol

Tabla 4.2. Algunos de los indicadores complejométricos más importantes.

El PAR ha sido utilizado como indicador en las titulaciones con EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) de los siguientes iones metálicos en el intervalo de pH indicado entre paréntesis. El cambio de color en el punto final de la titulación va desde el rojo-violeta al amarillo, y éste es más notable que en el caso del PAN; Al (3, a 100°C), Bi (1 a 2), Ca (11.5),²⁴ Cu(II) (5 a 9),²⁵ Fe(III) (2 a 3),²⁶ Ga, In (2 a 2.5, a 80°C),^{27, 28} Hg(II) (3 a 6), Mn(II) (9), Ni (5, a 90°C), Pb, Zn, Cd (5 a 9 o 9 a 10), y tierras raras (6 a 7).²⁴

Un sistema similar al Cu-EDTA-PAN, es una mezcla de Cu-EDTA y PAR útil como un indicador metálico en la titulación de otros iones metálicos distintos a los listados anteriormente.^{29,30}

El PAR ha sido utilizado también como un indicador en las titulaciones por precipitación de los siguientes aniones con una solución de nitrato de plomo : MoO₄²⁻ (pH 5.5 a 6.5), PO₄³⁻ (6.6 a 7.3), WO₄²⁻ (5.9 a 6.8), y SO₄²⁻ (5.5. a 6.2).³¹

4.4 APLICACIONES DEL PAR COMO REACTIVO ESPECTROFOTOMÉTRICO.

El PAR ha aparecido en numerosos artículos donde se menciona su utilidad en las determinaciones espectrofotométricas de trazas de elementos. Las determinaciones se pueden llevar a cabo de cualquiera de las siguientes maneras: en solución acuosa o después de la extracción en solventes inmiscibles.

Debido a la baja selectividad de PAR, es necesario usar agentes enmascarantes para su separación previa por solventes de extracción. El EDTA y CyDTA (ácido trans- 1,2-diaminociclohexano- N, N, N', N'- tetraacético) son agentes enmascarantes útiles en la espectrofotometría del PAR. El comportamiento enmascarante del EDTA y del CyDTA contra la reacción metal-PAR se encuentra resumido en la figura 4.3. Los elementos en el área A son enmascarados con EDTA o CyDTA a cualquier temperatura. Los elementos en el área B no pueden ser enmascarados con estos reactivos a cualquier temperatura. Los elementos en el área C son enmascarados únicamente por encima de los 80°C.

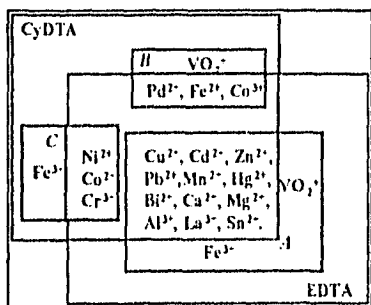


Figura 4.3. Comportamiento enmascarante del EDTA y CyDTA para reacciones metal-PAR.

Una solución acuosa de PAR (sal sódica) 0.1 a 0.01% es recomendada para usos espectrofotométricos y es totalmente estable durante meses si se protege de la luz.

V. SIMULACIÓN DE ESPECTROS DE ABSORCIÓN CON HOJAS DE CÁLCULO.

5.1 SIMULACIÓN DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN PARA UN COMPUESTO: MONOPRÓTICO, DIPRÓTICO Y TRIPRÓTICO.

En la presente investigación la simulación de los espectros de absorción, pondrá a prueba la eficiencia de los programas computacionales TRIANG y SQUAD en la determinación del número de especies absorbentes y la refinación de las constantes de equilibrio respectivamente, en el caso de diversos sistemas ácido-base que involucren tautomerismo. Asimismo corroborará si el número de puntos isobásticos en los espectros de absorción simulados corresponden al número de equilibrios involucrados en los sistemas propuestos que consideran equilibrios tautoméricos.

La estrategia seguida para la obtención de los espectros de absorción simulados, constó de los siguientes pasos :

- *Definición de los equilibrios ácido-base y posibles equilibrios tautoméricos presentes.* En esta primera parte se consideró un sistema poliprótico cualquiera, al cual se le definieron tanto equilibrios ácido-base como tautoméricos, así como sus respectivas constantes de equilibrio.

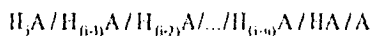
- *Construcción de los diagramas de distribución de especies.* En esta segunda parte, se construyeron los diagramas de distribución de especies tomando como base las constantes de equilibrio anteriormente definidas, con el fin de saber la fracción de cada una de las especies a diferentes condiciones de pH, así como a diferentes valores de las constantes de equilibrio.

- *Simulación de los coeficientes de absorptividad molar utilizando la distribución gaussiana.* En esta parte de la estrategia se utiliza la fórmula de la distribución gaussiana suponiendo que dicha función es válida para espectros de absorción en función de la longitud de onda (como en el caso de espectros en función del número de onda) en la simulación de los coeficientes de absorptividad para cada una de las especies, asignando longitudes de absorción máxima y anchos de pico arbitrarios.

- *Obtención de los espectros de absorción simulados.* En esta última parte de la simulación, considerando tanto las fracciones de cada especie así como sus respectivos coeficientes de absorptividad y mediante la ley de aditividad, se obtuvieron las familias de espectros de absorción (absorbancia vs. pH) a diferentes pH's y a diferentes valores de constantes de equilibrio propuestos.

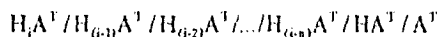
5.1.1 DEFINICIÓN DE LOS EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE Y POSIBLES EQUILIBRIOS TAUTOMÉRICOS PRESENTES EN LOS SISTEMAS.

Si se considera un sistema poliprótico como el que se muestra a continuación :

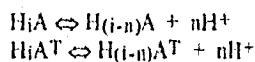


en donde $i \geq 1$ y $n \in \{ 1, 2, 3, \dots, i-n \}$.⁽¹⁾

es posible asignar a cada una de estas especies ácido-base una especie tautomérica tal que se tenga a su vez otro sistema poliprótico ⁽²⁾ :



Partiendo de las especies anteriores es posible definir equilibrios ácido-base del tipo:



a los cuales les corresponde una constante de acidez :

$$K_{a_i} = \frac{[H_{(i-n)}A][H^+]^n}{[H_iA]} \quad 5.1a$$

$$K_{a_i}^T = \frac{[H_{(i-n)}A^T][H^+]^n}{[H_iA^T]} \quad 5.1b$$

(1) En el caso del presente trabajo, la simulación se realiza dando a i los valores 1, 2 y 3.
 (2) El superíndice T indica tautomérico (a).

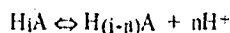
Por otra parte se pueden definir equilibrios tautoméricos del tipo :



con su correspondiente constante tautomérica :

$$K_{H_{(i-n)}A}^T = \frac{[H_{(i-n)}A^T]}{[H_{(i-n)}A]} \quad 5,2$$

Una vez que se ha llegado a este punto, es importante mencionar que pueden existir dentro del conjunto de equilibrios ácido-base y tautoméricos posibles, un subconjunto de equilibrios independientes con sus correspondientes constantes de equilibrio, a partir de los cuales y mediante la ley de Hess es posible obtener nuevas constantes de acidez que involucran a especies tautoméricas. Las constantes de equilibrio pertenecientes a este subconjunto de equilibrios independientes son:



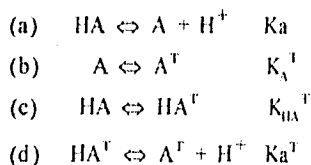
$$K_{a_i} = \frac{[H_{(i-n)}A][H^+]^n}{[H_iA]} \quad y$$



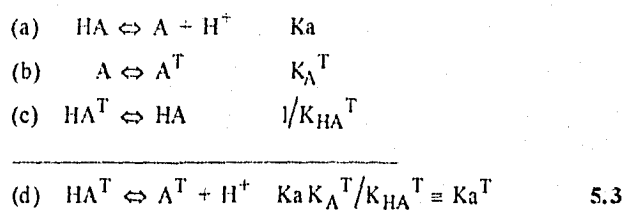
$$K_{H_{(i-n)}A}^T = \frac{[H_{(i-n)}A^T]}{[H_{(i-n)}A]}$$

Es decir, partiendo de las constantes de equilibrio anteriores, se puede llegar a la obtención de las constantes de acidez tautoméricas, $K_{a_i}^T$ (equilibrios dependientes). Para ilustrar esta situación, tomaremos como ejemplo el caso más sencillo en el que $i = 1$.

En este caso tendremos un conjunto de cuatro equilibrios ácido-base y tautoméricos posibles con sus correspondientes constantes de equilibrio, a saber:



La K_a^T (d) puede ser obtenida si combinamos (a)-(c) de la siguiente manera:



lo cual muestra que el equilibrio (d) puede ser considerado como dependiente de los equilibrios (a), (b) y (c).

5.1.2 CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES.

Estos diagramas fueron contruidos considerando que la concentración total de A es la suma de concentraciones de todas las especies ácido-base presentes en el sistema, de modo que las fracciones quedan expresadas :

$$f_{[H_{i-n}A]} = \frac{[H_{i-n}A]}{[A_{total}]} = \frac{[H_{i-n}A]}{[A] + [A^T] + [H_{i-n}A] + [H_{i-n}A^T] + \dots + [H_{i-1}A] + [H_{i-1}A^T] + [H_iA] + [H_iA^T]} \quad 5.4$$

y

$$f_{[H_{i-n}A^T]} = \frac{[H_{i-n}A^T]}{[A_{total}]} = \frac{[H_{i-n}A^T]}{[A] + [A^T] + [H_{i-n}A] + [H_{i-n}A^T] + \dots + [H_{i-1}A] + [H_{i-1}A^T] + [H_iA] + [H_iA^T]} \quad 5.5$$

Una vez definidas las fracciones de todas las especies presentes se procedió a la construcción de los diagramas de distribución de especies (fracción vs. pH), con la ayuda de la hoja de cálculo *EXCEL*, los cuales fueron hechos en el intervalo de pH de 0 a 14. Cabe hacer notar que la asignación de valores arbitrarios se hace necesaria, sólo en las ecuaciones 5.1a y 5.2 ya que son las únicas pertenecientes al conjunto de equilibrios independientes.

A continuación se presentan los diagramas de distribución de especies para un sistema monoprótico, considerando los siguientes casos:

(a) Si $K_{HA}^T = K_A^T = 1$

En la figura 5.1 se puede observar que las fracciones de HA y HA^T, así como de A y A^T se encuentran superpuestas en todo el intervalo de pH, es decir sus fracciones son idénticas.

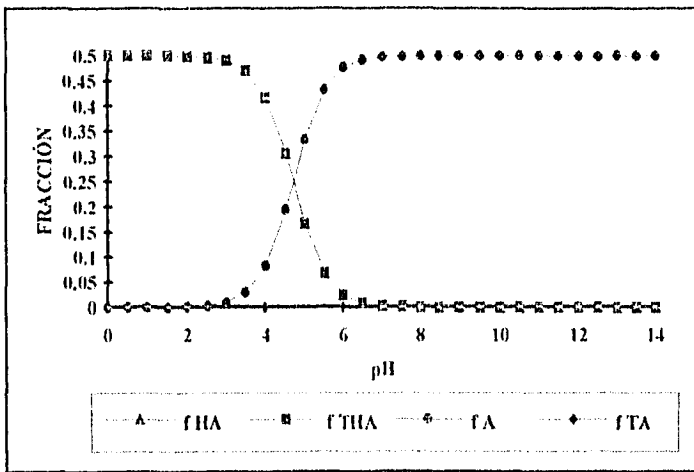


Figura 5.1. Diagrama de distribución de especies para el caso de un sistema monoprótico, en donde: $K_a = 2E-5$, $K_a^T = 2E-5$, $K_{HA}^T = 1$ y $K_A^T = 1$, en el intervalo $0 \leq \text{pH} \leq 14$.

(b) Si $2K_{HA}^T = K_A^T$

Se observa en la figura 5.2, que las fracciones de HA y HA^T pueden distinguirse en el intervalo de pH que va de 0 a 6, aunque esto no es igualmente posible para las fracciones de A y A^T en todo el intervalo de pH.

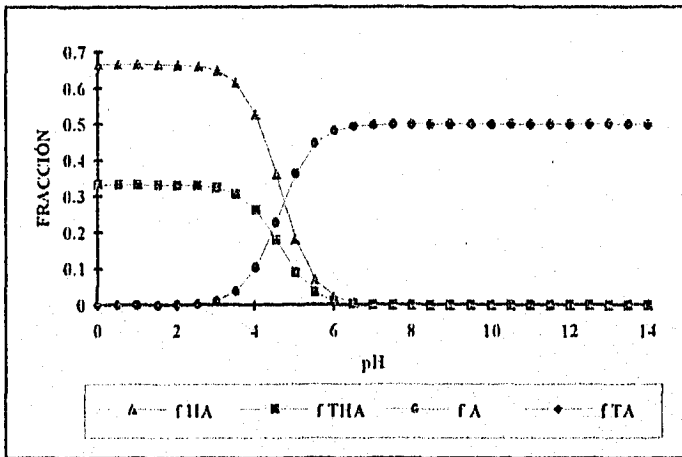


Figura 5.2. Diagrama de distribución de especies para el caso de un sistema monoprótico, en donde: $K_a = 2E-5$, $K_a^T = 4E-5$, $K_{HA}^T = 0.5$ y $K_A^T = 1$, en el intervalo $0 \leq \text{pH} \leq 14$.

(c) Si $10K_{HA}^T = K_A^T$

En este caso se pudo distinguir entre las fracciones de A y A^T en el intervalo de pH que va de 2 a 14. No obstante, no se logró distinción alguna entre las fracciones de HA y HA^T en el intervalo completo de pH (Figura 5.3).

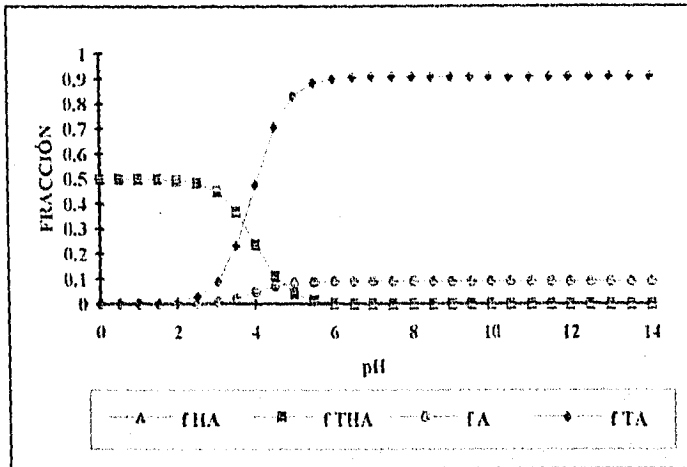


Figura 5.3. Diagrama de distribución de especies para el caso de un sistema monoprótico, en donde: $K_a = 2E-5$, $K_a^T = 2E-4$, $K_{HA}^T = 1$ y $K_A^T = 10$, en el intervalo $0 \leq \text{pH} \leq 14$.

Se puede observar de los casos tratados anteriormente que al utilizar la ecuación 5.3, existe entre el valor de la constante de acidez y el valor de la constante de acidez tautomérica una relación general de la forma :

$$K_a = nK_a^T$$

en donde $n = 1, 2, 3, \dots$, etc.

5.1.3 SIMULACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ABSORTIVIDAD MOLAR UTILIZANDO LA DISTRIBUCIÓN GAUSSIANA.

Para poder llevar a cabo la simulación de los coeficientes de absorptividad en función de la longitud de onda fue utilizada la fórmula de la distribución gaussiana ³² :

$$f(y) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left[\frac{(y-\lambda)}{\sigma} \right]^2} \quad 5.6$$

en donde:

$f(y)$ = coeficiente de absorptividad

y = longitud de onda

σ = ancho de pico

λ = longitud de onda de máxima absorción

Como puede observarse, fue necesario asignar un valor de longitud de onda de máxima absorción arbitrario, así como un valor de ancho de pico también arbitrario, para cada una de las especies. En la siguiente figura se muestran los coeficientes de absorptividad simulados para cada una de las especies involucradas en un sistema monoprótico (HA, HAT, A, A^T):

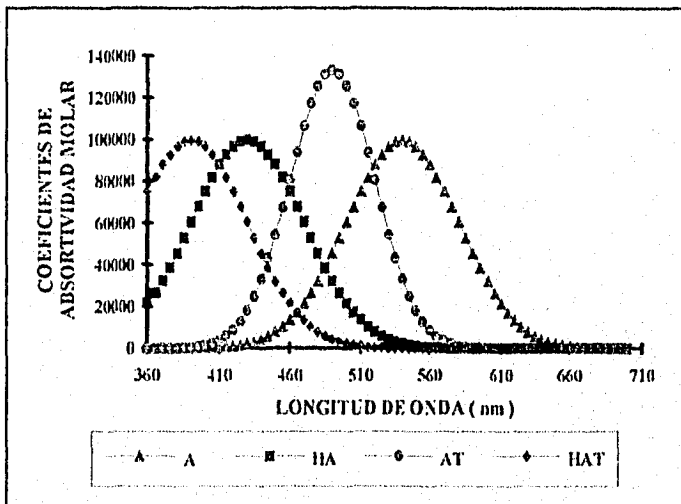


Figura 5.4. Coeficientes de absorción simulados para el caso de un sistema monoprótico, en donde:

$$\lambda_A = 540 \text{ nm}, \lambda_A^T = 490 \text{ nm}, \lambda_{HA} = 430 \text{ nm}, \lambda_{HA}^T = 390 \text{ nm}, \sigma_A = 40 \text{ nm}, \sigma_A^T = 30 \text{ nm},$$

$$\sigma_{HA} = 40 \text{ nm}, \sigma_{HA}^T = 40 \text{ nm}.$$

5.1.4 OBTENCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN SIMULADOS.

Una vez obtenidas las fracciones de las especies y sus correspondientes coeficientes de absorptividad, se simularon los espectros de absorción (absorbancia vs. longitud de onda) a diferentes valores de pH, aplicando para ello la ley de aditividades⁽¹⁾.

A continuación se presentan los espectros de absorción simulados para un sistema monoprótico, considerando que:

(a) Las constantes tautoméricas son iguales a la unidad (Figura 5.5).

En este caso podemos observar que el espectro de absorción presenta un punto isobéptico⁽²⁾ en una longitud de onda de 460 nm. Éste nos indicaría la existencia de un equilibrio entre dos especies ácido-base capaces de absorber, pero por otro lado, sabemos que el número de especies absorbentes presentes son en realidad cuatro.

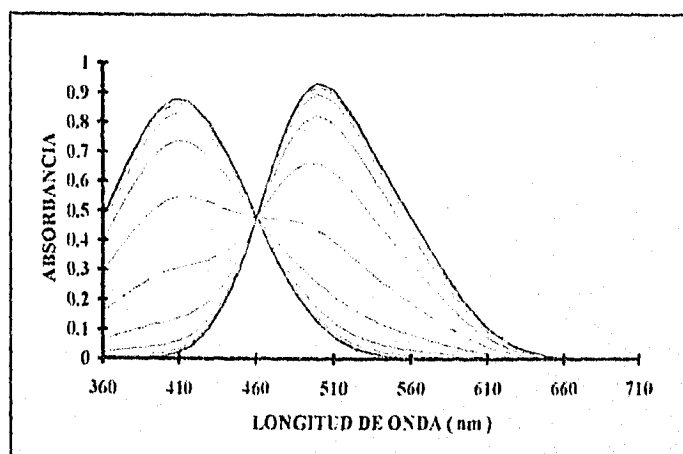


Figura 5.5. Espectros de absorción simulados para el caso de un sistema monoprótico, en donde: $K_a = 2E-5$, $K_a^T = 2E-5$, $K_{HA}^T = 1$, $K_A^T = 1$, $\lambda_A = 540$ nm, $\lambda_A^T = 490$ nm, $\lambda_{HA} = 430$ nm, $\lambda_{HA}^T = 390$ nm, $\sigma_A = 40$ nm, $\sigma_A^T = 30$ nm, $\sigma_{HA} = 40$ nm, $\sigma_{HA}^T = 40$ nm, en el intervalo $0 \leq \text{pH} \leq 14$.

(1) Ver apéndice 2

(2) A menudo, durante una reacción química una especie absorbente X se convierte en otra especie absorbente Y. Si los espectros de X y Y puros se cruzan a alguna longitud de onda (λ), entonces cualquier espectro que se registre durante la reacción química cruzará el mismo punto, que se denomina punto isobéptico. La presencia de un punto isobéptico durante una reacción química es una buena prueba de que sólo están presentes dos especies absorbentes.

(b) Una de las constantes tautoméricas es el doble de la otra (Figura 5.6).

Para este caso observamos en el espectro de absorción nuevamente la aparición de un punto isobéptico en una longitud de onda de 463 nm.

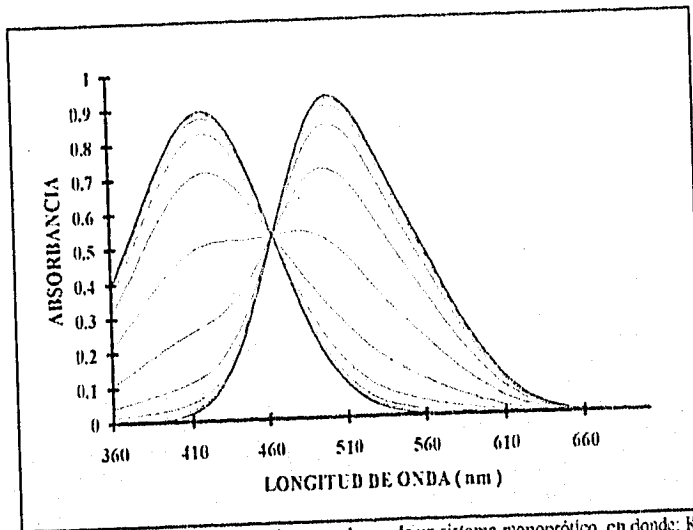


Figura 5.6. Espectros de absorción simulados para el caso de un sistema monoprótico, en donde: $K_A = 2E-5$, $K_{HA}^T = 4E-5$, $K_{HA}^T = 0.5$, $K_A^T = 1$, $\lambda_A = 540$ nm, $\lambda_A^T = 490$ nm, $\lambda_{HA} = 430$ nm, $\lambda_{HA}^T = 390$ nm, $\sigma_A = 40$ nm, $\sigma_A^T = 30$ nm, $\sigma_{HA} = 40$ nm, $\sigma_{HA}^T = 40$ nm, en el intervalo $0 \leq pH \leq 14$.

(c) Una de las constantes tautoméricas es diez veces mayor que la otra (Figura 5.7).

En el espectro de absorción se observa la aparición de un punto isobéptico en una longitud de onda de 453 nm.

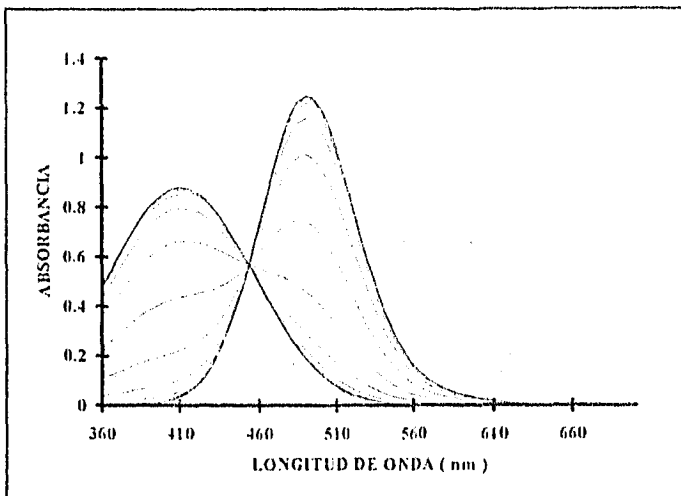


Figura 5.7. Espectros de absorción simulados para el caso de un sistema monoprótico, en donde: $K_a = 2E-5$, $K_{HA}^T = 2E-3$, $K_{HA}^T = 1$, $K_A^T = 10$, $\lambda_A = 540$ nm, $\lambda_A^T = 490$ nm, $\lambda_{HA} = 430$ nm, $\lambda_{HA}^T = 390$ nm, $\sigma_A = 40$ nm, $\sigma_A^T = 30$ nm, $\sigma_{HA} = 40$ nm, $\sigma_{HA}^T = 40$ nm, en el intervalo $0 \leq pH \leq 14$.

Se puede observar en los tres espectros de absorción presentados anteriormente, una característica común, la presencia de un sólo punto isobéptico cuya posición, está en función de los diferentes valores asignados a las constantes tautoméricas. Por otro lado se puede apreciar que la variación de las constantes tautoméricas no alteran significativamente la forma de los espectros.

Cuando analizamos sistemas más complicados, como los son el diprótico y el triprótico, nos encontramos con la aparición de más de un punto isobéptico, como se muestra en las figuras siguientes :

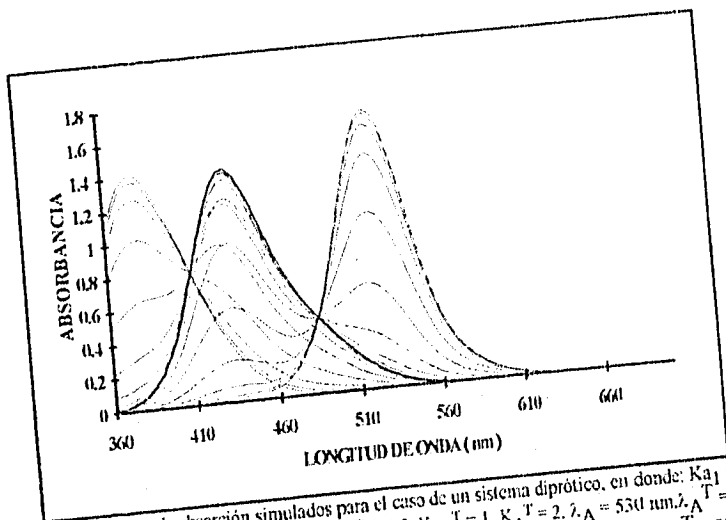


Figura 5.8. Espectros de absorción simulados para el caso de un sistema diprótico, en donde: $K_{a1} = 2E-2$, $K_{a2} = 1E-12$, $K_{a1}^T = 2E-2$, $K_{a2}^T = 2E-12$, $K_{H2A}^T = 0.5$, $K_{HA}^T = 1$, $K_A^T = 2$, $\lambda_A = 530$ nm, $\lambda_A^T = 520$ nm, $\lambda_{HA} = 460$ nm, $\lambda_{HA}^T = 430$ nm, $\lambda_{H2A} = 390$ nm, $\lambda_{H2A}^T = 370$ nm, $\sigma_A = 35$ nm, $\sigma_A^T = 20$ nm, $\sigma_{HA} = 35$ nm, $\sigma_{HA}^T = 20$ nm, $\sigma_{H2A} = 30$ nm, $\sigma_{H2A}^T = 20$ nm, en el intervalo $0 \leq pH \leq 14$.

En la figura 5.8 se presenta el espectro de absorción de un sistema diprótico en donde podemos observar la aparición de dos puntos isobásticos, uno en 410 nm y en 485 nm, que nos indican la existencia de por lo menos dos equilibrios en el sistema. Sin embargo, nosotros sabemos por la simulación, que no son dos sino cuatro los equilibrios ácido-base involucrados, además de tres equilibrios tautoméricos.

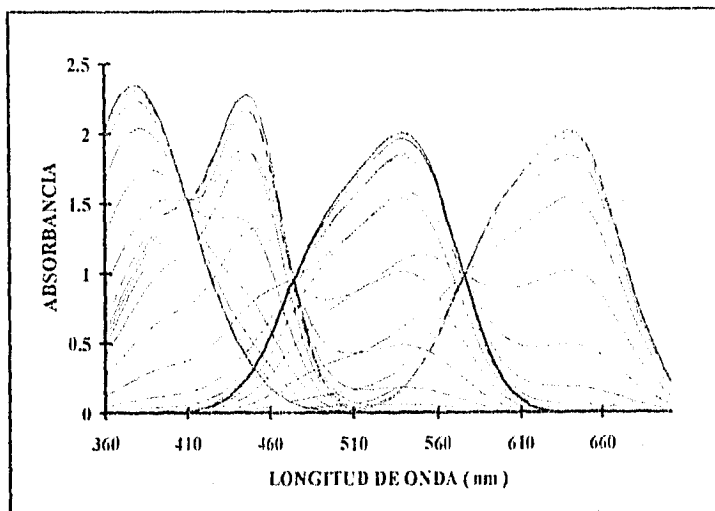


Figura 5.9. Espectros de absorción simulados para el caso de un sistema triprotico, en donde: $K_{a1} = 1E-2.5$, $K_{a2} = 1E-6$, $K_{a3} = 1E-11.5$, $K_{a1}^T = 3.16E-3$, $K_{a2}^T = 1E-6$, $K_{a3}^T = 3.2E-12$, $K_{H1A}^T = 1$, $K_{H2A}^T = 1$, $K_{H3A}^T = 1$, $K_A^T = 1$, $\lambda_A = 650$ nm, $\lambda_A^T = 600$ nm, $\lambda_{HA} = 550$ nm, $\lambda_{HA}^T = 500$ nm, $\lambda_{H2A} = 450$ nm, $\lambda_{H2A}^T = 400$ nm, $\lambda_{H3A} = 390$ nm, $\lambda_{H3A}^T = 370$ nm, $\sigma_A = 25$ nm, $\sigma_A^T = 30$ nm, $\sigma_{HA} = 25$ nm, $\sigma_{HA}^T = 30$ nm, $\sigma_{H2A} = 20$ nm, $\sigma_{H2A}^T = 30$ nm, $\sigma_{H3A} = 35$ nm, $\sigma_{H3A}^T = 30$ nm, en el intervalo $0 \leq pH \leq 14$.

En el espectro presentado en la figura 5.9 que corresponde a un sistema triprotico, se pueden observar tres puntos isobsticos, en 410 nm, 475 nm y 575 nm, correspondientes a por lo menos tres equilibrios en el sistema, no obstante de la simulación sabemos que son seis equilibrios ácido-base y cuatro equilibrios tautoméricos involucrados.

Hasta este punto, de la observación de los espectros simulados, no es posible hacer evidente la existencia de especies tautoméricas, ya que a pesar de haber involucrado equilibrios tautoméricos en las simulaciones, el número de puntos isobsticos observados siempre fue menor al número de equilibrios considerados.

5.2 TRATAMIENTO DE LOS DATOS SIMULADOS.

Para probar la eficiencia de los programas computacionales TRIANG y SQUAD en la determinación del número de especies absorbentes y el refinamiento de las constantes equilibrio respectivamente se decidió comenzar con los datos simulados para un sistema monoprótico, debido a que es el caso más sencillo. A partir de los resultados obtenidos se concluyó sobre la posibilidad de utilizarlos programas en el caso de sistemas más complejos que involucran equilibrios tautoméricos.

Para llevar a cabo el tratamiento descrito anteriormente se obtuvieron datos de absorbancia en el intervalo de longitud de onda de 360 - 555 nm (con incrementos de 5 nm) en el intervalo de pH de 0 a 11.5 (con incrementos de 0.5 unidades de pH)

5.2.1 RESULTADOS DE TRIANG, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS.

Los datos de absorbancia en función del pH obtenidos para el sistema $HA / HA^- / A^- / H$ mediante la simulación en la hoja de cálculo, fueron tratados de la siguiente manera:

Se alimentaron los valores de absorbancia intervalo completo de pH ($0 \leq \text{pH} \leq 11.5$, de 0.5 en 0.5 unidades) así como en todo el intervalo de longitud de onda (de 5 en 5 nm) para saber el número total de especies absorbentes en el sistema que detectaba el programa con distintos valores de error en la transmitancia propuestos.

El tratamiento anterior se aplicó en dos casos:

- a) cuando las constantes tautoméricas eran iguales a la unidad y
- b) cuando una de ellas era el doble de la otra.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

ERROR EN T ΔT	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES	
	(a)	(b)
0.001	2	2
0.002	2	2
0.004	2	2
0.006	2	2
0.008	2	2
0.01	2	2

Tabla 5.1. Resultados de TRIANG para el caso de un sistema monoprotónico, cuando: (a) $K_a = 2E-5$, $K_a^T = 2E-5$, $K_{HA}^T = 1$, $K_A^T = 1$, $\lambda_A = 540$ nm, $\lambda_A^T = 490$ nm, $\lambda_{HA} = 430$ nm, $\lambda_{HA}^T = 390$ nm, $\sigma_A = 40$ nm, $\sigma_{HA}^T = 30$ nm, $\sigma_{HA} = 40$ nm, $\sigma_{HA}^T = 40$ nm, y (b) $K_a = 2E-5$, $K_a^T = 2E-5$, $K_{HA}^T = 0.5$, $K_A^T = 1$, $\lambda_A = 540$ nm, $\lambda_A^T = 490$ nm, $\lambda_{HA} = 430$ nm, $\lambda_{HA}^T = 390$ nm, $\sigma_A = 40$ nm, $\sigma_A^T = 30$ nm, $\sigma_{HA} = 40$ nm, $\sigma_{HA}^T = 40$ nm, en todo el intervalo de pH.

Como puede observarse en los resultados de la tabla 5.1 el número de especies absorbentes que detecta el programa computacional TRIANG es de 2 en un amplio intervalo de error en la transmitancia (ΔT) para ambos casos. Si tomamos en cuenta que el ΔT estimado para el caso de datos simulados, se debe encontrar en el intervalo $0.005 \leq \Delta T \leq 0.01$ que corresponde al error asignado a datos espectrofotométricos obtenidos con buena precisión³⁹.

La resolución de las bandas de los coeficientes de absortividad simulados es la posible causa de la dificultad de TRIANG, en la determinación del número de especies absorbentes, ya que si éstos no se encuentran lo suficientemente separados o si el ancho de pico (σ) es similar, no es directamente observable en el espectro de absorción la presencia de un máximo por cada especie, dando como consecuencia que el programa no pueda distinguir entre las diferentes especies absorbentes.

5.2.2 RESULTADOS DE SQUAD, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS.

Los datos de absorbancia simulados fueron alimentados al programa SQUAD de la misma manera que en el caso de TRIANG, para la refinación de las constantes de acidez y tautoméricas involucradas.

Se trató de involucrar a las especies tautoméricas dentro de los equilibrios propuestos para la refinación por SQUAD, en dos etapas. La primera de ellas consistió en proponer hasta dos equilibrios para el sistema sin diferencia alguna en la sintaxis de ambos y en la segunda se propusieron hasta tres equilibrios para el sistema, uno de los cuales como se verá en los resultados fue propuesto sin protón en su sintaxis.

Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la siguiente tabla.

EQUILIBRIO PROPUESTO	VALOR ALIMENTADO	VALOR OBTENIDO	σ	Σ^2
H(1)P(1);VB;VE	4.7000	4.7000	2.77E-5	6.74E-7
H(1)P(1);VB;VE	4.6989	4.7000	2.76E-5	6.73E-7
H(1)P(1);VB;VE	4.7000	4.7000	2.83E-5	6.74E-7
H(1)P(1);FB;VE	0.0001	*		
H(1)P(1);FB;VE	4.7000	*		
H(1)P(1);VB;VE	3.7000	5.7730	2.93E-5	7.19E-7
H(0)P(1);VB;VE	0.0001	1.0730		
H(1)P(1);FB;VE	4.7000	*		
H(1)P(1);VB;VE	3.7000	4.7000	2.93E-5	7.19E-7
H(0)P(1);FB;VE	0.0001	*		
H(1)P(1);FB;VE	4.7000	*		
H(1)P(1);VB;VE	3.7000	4.7001	2.93E-5	7.19E-7
H(0)P(1);FB;FE	0.0001	*		
H(1)P(1);FB;VE	4.7000	*		
H(1)P(1);VB;VE	3.7000	5.7730	2.93E-5	7.19E-7
H(0)P(1);VB;FE	0.0001	1.0730		

* Valor constante durante el refinamiento. P: base del ácido HP, H: protón, FB: constante de acidez fija, VB: constante de acidez variable, FE: coeficiente de absorvidad fija, VE: coeficiente de absorvidad variable.

Tabla 5.2. Resultados de SQUAD para el caso de un sistema monoprótico, cuando: $K_a = 2E-5$, $K_a^T = 2E-5$, $K_{HA}^T = 1$, $K_A^T = 1$, $\lambda_A = 540$ nm, $\lambda_A^T = 490$ nm, $\lambda_{HA} = 430$ nm, $\lambda_{HA}^T = 390$ nm, $\sigma_A = 40$ nm, $\sigma_A^T = 30$ nm, $\sigma_{HA} = 40$ nm, $\sigma_{HA}^T = 40$ nm, para diferentes modelos químicos propuestos

Se puede observar en la tabla 5.2 que el valor de la constante de acidez refinada por SQUAD es prácticamente el mismo valor que le fue alimentado (4.7000) y que cuando le alimentamos un equilibrio con la misma sintaxis (para denotar al tautómero) obtenemos el mismo resultado. No obstante, aunque la desviación estándar es del orden de $10E-5$ y la suma de cuadrados se encuentra en el orden de $10E-7$, para el caso de datos simulados σ se debe encontrar en el intervalo $0.003 \leq \sigma \leq 0.200$ que corresponde a datos espectrofotométricos obtenidas con buena precisión³⁹.

Una vez obtenidos dichos resultados, procedimos a graficar los coeficientes de absorción calculados por el programa (figura 5.10), para asegurarnos de que eran congruentes con los coeficientes de absorptividad propuestos en la simulación.

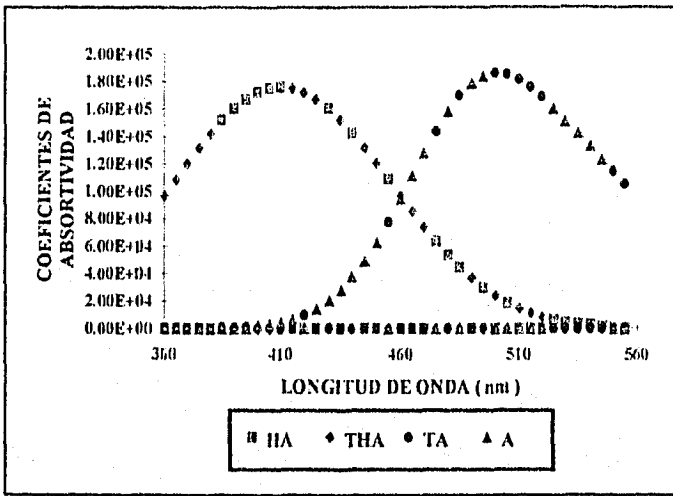


Figura 5.10. Coeficientes de absorptividad calculados por el programa computacional SQUAD para el caso de un sistema monoprótico, en donde: $K_a = 2E-5$, $K_a^T = 2E-5$, $K_{HA}^T = 1$, $K_A^T = 1$, $\lambda_A = 540$ nm, $\lambda_A^T = 490$ nm, $\lambda_{HA} = 430$ nm, $\lambda_{HA}^T = 390$ nm, $\sigma_A = 40$ nm, $\sigma_A^T = 30$ nm, $\sigma_{HA} = 40$ nm, $\sigma_{HA}^T = 40$ nm.

Nos encontramos con que SQUAD calcula un coeficiente de absorptividad combinado para las especies HA y HA^T y uno igualmente combinado para las especies A y A^T; esto es, que el algoritmo del programa no puede distinguir entre especies que tienen su longitud de onda máxima muy cercana.

Recapitulando, al realizar el tratamiento de los datos simulados con los programas computacionales TRIANG y SQUAD nos encontramos con que :

- El programa computacional TRIANG no distingue entre especies ácido-base y tautoméricas, cuando éstas tienen coeficientes de absorción con longitudes de onda de máxima absorción muy cercanas y/o tienen anchos de pico semejantes.
- Al realizar el refinamiento de la constante de acidez y de la constante de acidez tautomérica, SQUAD llega a la obtención de valores que en cuanto a sus parámetros estadísticos son muy buenos, pero si se quisiera reproducir los espectros de absorción alimentados a partir de los coeficientes de absorción molar calculados por el programa, nos encontramos con que éstos, no corresponden a cada una de las especies sino a un promedio entre especies ácido-base y tautoméricas.
- En base a lo anterior, se llega a la conclusión de que con el programa computacional TRIANG no podemos distinguir entre especies ácido-base y tautoméricas, y que con el programa computacional SQUAD no podemos realizar el refinamiento de constantes tautoméricas, a menos que el algoritmo de dicho programa en la parte del cálculo de los coeficientes de absorción fuese modificado.

VI. PARTE EXPERIMENTAL.

6.1 EQUIPO.

Espectrofotómetro Beckman DU-65.
pHmetro Corning ion-Analyzer 250.
Balanza analítica Metler H 72.
Baño termostataado MGW Lauda C 12 T1

6.2 REACTIVOS.

4-(2-piridilazo)-resorcinol, 98 % (PAR). Aldrich.
NaCl, 99.5 %. Baker.
NaOH, 98.5 %. Baker. Libre de carbonatos.
HCl concentrado, destilado isotérmicamente.
EDTA disódico dihidratado, 99.4 %. Baker.

6.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

6.3.1 CONDICIONES DE TRABAJO.

INTERVALO DE LONGITUD DE ONDA	300 - 534 nm
INTERVALO DE pH (0.2 EN 0.2 U. DE pH)	0.500 - 13.000 (HCl-NaOH)

FUERZA IÓNICA	0.41, 0.61, 0.36 M.
TEMPERATURA	25 ± 0.5 °C

6.3.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.

Se prepararon dos soluciones de PAR de concentración 2.030×10^{-5} M una en medio ácido (pH \approx 0.500) y otra en medio básico (pH \approx 13.500) para cada una de las fuerzas iónicas de trabajo de la siguiente manera:

Medio ácido

En un matraz volumétrico de 25 ml se adicionó 1 ml de solución de PAR de concentración 10^{-1} M, 1.25, 3.75 ó 0.625 ml de una solución de NaCl 2 M dependiendo de la fuerza iónica de trabajo, 1 ml de HCl concentrado para obtener pH ácido, EDTA para evitar la interferencia de cationes contaminantes provenientes del HCl y se llevó al aforo utilizando agua desionizada.

Medio básico

En un matraz volumétrico de 25 ml se adicionó 1 ml de solución de PAR de concentración 1×10^{-1} M, 1.25, 3.75 ó 0.625 ml de una solución de NaCl 2M dependiendo de la fuerza iónica de trabajo, 1 ml de NaOH 1 M para obtener pH básico, y se llevó al aforo utilizando agua desionizada.

6.3.3 OBTENCIÓN DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN EXPERIMENTALES.

En un baño de agua se colocó la solución ácida para ajustar su temperatura a 25 ± 0.5 °C. Una vez que la temperatura se mantuvo estable se procedió a adicionar el volumen necesario de la solución básica para aumentar el valor de pH en 0.2 unidades hasta llegar a un pH aproximadamente de 13.

Después de cada adición de la solución básica y una vez que se estabilizaba el valor de pH se obtuvo el espectro de absorción del sistema utilizando como blanco agua en el intervalo de longitud de onda descrito anteriormente.

6.3.3.1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN OBTENIDOS A FUERZA IÓNICA 0.41

En la siguiente figura se muestran los espectros de absorción obtenidos a una fuerza iónica de 0.41 para el PAR en el intervalo de pH de 0.5 a 13.

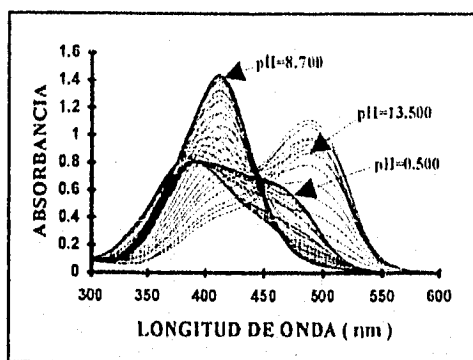


Figura 6.1. Espectros de absorción experimentales obtenidos para $[\text{PAR}] = 2.03\text{E-}5$ M y fuerza iónica de 0.41, en el intervalo de pH de 0.500 a 13.500.

En la figura 6.1 se observa la aparición de cuatro puntos isobélicos, en 375, 400, 445 y 460 nm aproximadamente.

Con el fin de mostrar más claramente los puntos isobécticos mencionados anteriormente, a continuación se presentan los espectros de absorción del PAR separados por intervalos de pH (figuras 6.2-6.4), de acuerdo a los valores reportados en la literatura para sus constantes de acidez :

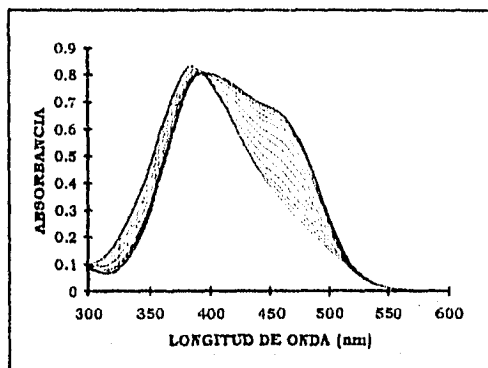


Figura 6.2. Espectros de absorción experimentales obtenidos para $[PAR] = 2.03E-5$ M y fuerza iónica de 0.41, en el intervalo de pH de 0.500 a 4.100.

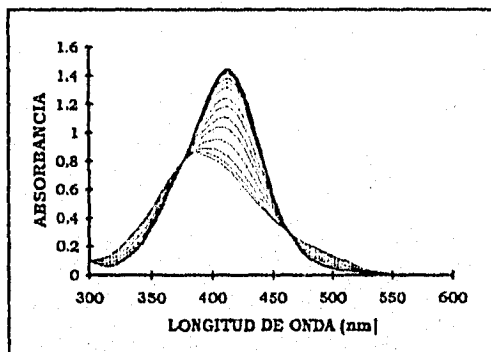


Figura 6.3. Espectros de absorción experimentales obtenidos para $[PAR] = 2.03E-5$ M y fuerza iónica de 0.41, en el intervalo de pH de 4.100 a 8.700.

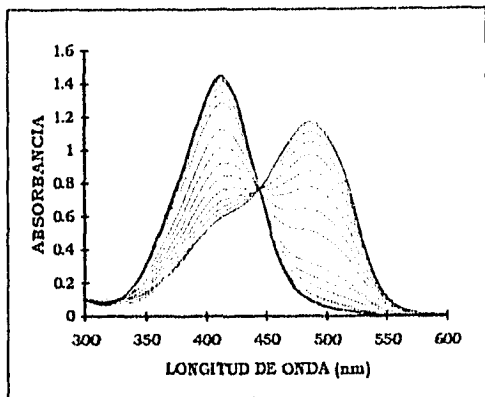


Figura 6.4. Espectros de absorción experimentales obtenidos para $[PAR] = 2.03E-5$ M y fuerza iónica de 0.41, en el intervalo de pH de 8.700 a 13.500.

6.3.3.2 ESPECTROS DE ABSORCIÓN OBTENIDOS A FUERZA IÓNICA 0.61

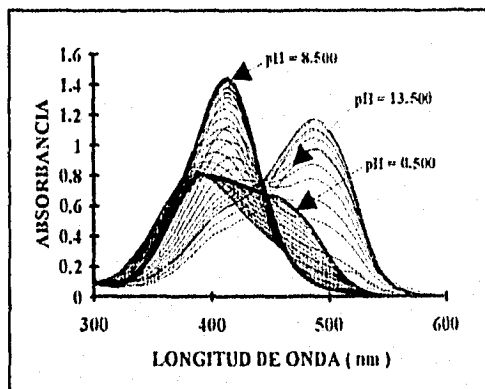


Figura 6.5. Espectros de absorción experimentales obtenidos para $[PAR] = 2.03E-5$ M y fuerza iónica de 0.61, en el intervalo de pH de 0.500 a 13.500.

En la figura 6.5 se observa la aparición de tres puntos isobécticos, en 375, 390, 445 y 460 nm aproximadamente.

6.3.3.3 ESPECTROS DE ABSORCIÓN OBTENIDOS A FUERZA IÓNICA 0.36.

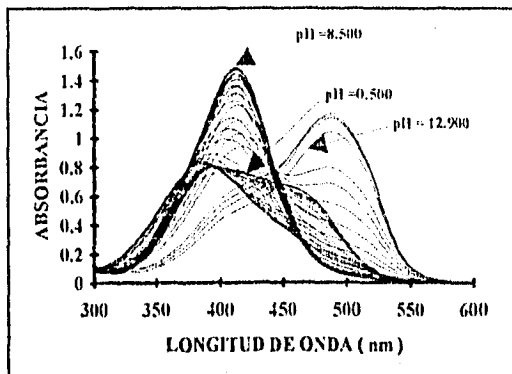


Figura 6.6. Espectros de absorción experimentales obtenidos para $[PAR] = 2.03E-5 M$ y fuerza iónica de 0.36, en el intervalo de pH de 0.500 a 12.900.

En la figura 6.6 se observa la aparición de cuatro puntos isobásticos, en 375, 390, 445 y 460 nm aproximadamente.

6.4 TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Como se mencionó en el apartado 6.3.3 se obtuvieron los espectros de absorción del sistema en el intervalo de longitud de onda de 300-534 nm a diferentes valores de pH que iban desde 0.5 hasta 13 aproximadamente con intervalos de 0.2 unidades de pH, para cada una de las fuerzas iónicas de trabajo. Estos datos espectrofotométricos obtenidos fueron alimentados a los programas computacionales TRIANG y SQUAD para la determinación del número de especies absorbentes y el refinamiento de las constantes de acidez respectivamente. Para esto último, no se intentó el refinamiento de las constantes tautoméricas con SQUAD, debido a que durante el tratamiento de los datos simulados se pudo observar que esto no es posible, al menos con el algoritmo actual de dicho programa.

Además, los datos obtenidos fueron alimentados al programa computacional CROAB con el fin de obtener el último valor de pK_a (zona básica), mediante el desdoblamiento de las bandas individuales correspondientes a cada una de las especies ácido-base del PAR involucradas (HL^- y L^{2-}).

No fue posible obtener los otros dos valores de pKa para el PAR, debido a que CROAB tiene la limitante de que en los espectros alimentados al mismo, no deben predominar más de dos especies. En el caso de dichos pKa, la cercanía entre sus valores no permite la ubicación en un intervalo de pH donde predominen únicamente las dos especies involucradas para cada uno.

6.4.1 RESULTADOS DE TRIANG.

Los datos espectrofotométricos obtenidos fueron alimentados al programa computacional TRIANG de la siguiente manera:

a) Primeramente se alimentaron valores de absorbancia en el intervalo completo de pH ($0.500 \leq \text{pH} \leq 13.000$, de 0.6 en 0.6 unidades) así como en todo el intervalo de longitud de onda (de 6 en 6 nm) para determinar el número total de especies absorbentes en el sistema que detectaba el programa con distintos valores de error en la transmitancia propuestos.

b) A continuación se procedió a separar los datos de absorbancia en tres partes de acuerdo con los valores conocidos de constantes de acidez del PAR, para así determinar el número de especies absorbentes que detectaba el programa a distintos valores de error en la transmitancia propuestos en cada uno de estos intervalos y poder observar la congruencia entre el número de especies obtenido anteriormente y éste. Los intervalos de pH en los que fueron divididos los espectros de absorción fueron los siguientes:

- i) $0.500 \leq \text{pH} \leq 4.100$
- ii) $4.100 \leq \text{pH} \leq 8.700$
- iii) $8.700 \leq \text{pH} \leq 13.000$

En los tres casos el intervalo de longitud de onda se tomó de 6 en 6 nm como en la primera parte.

El tratamiento anteriormente descrito, se aplicó a cada uno de los juegos de datos espectrofotométricos obtenidos.

Los resultados se encuentran resumidos en las siguientes tablas:

ERROR EN T ΔT	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES		
	I = 0.41	I = 0.61	I = 0.36
0.003	5	4	4
0.004	5	4	4
0.005	4	4	4
0.006	4	4	4
0.007	4	4	4
0.008	4	4	4
0.009	4	4	4
0.01	4	4	3

Tabla 6.1. Resultados de TRIANG para cada una de las fuerzas iónicas de trabajo en todo el intervalo de pH.

En la tabla 6.1 se puede apreciar que el número de especies absorbentes que detecta TRIANG es de 4, (Considerando $\Delta T = 0.006$, que es aproximadamente el error que se comete en la obtención de los datos experimentales) para las tres fuerzas iónicas de trabajo cuando consideramos todo el intervalo de pH. Lo anterior es congruente con el número total de especies esperado (4), de acuerdo con el número de pKa reportados (3). (Ver figura 4.2 y tabla 4.1, Capítulo 4).

FUERZA IÓNICA 0.41			
ERROR EN T ΔT	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES $0.500 \leq \text{pH} \leq 4.100$	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES $4.100 \leq \text{pH} \leq 8.700$	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES $8.700 \leq \text{pH} \leq 13.000$
0.003	2	2	3
0.004	2	2	3
0.005	2	2	2
0.006	2	2	2
0.007	2	2	2
0.008	2	2	2
0.009	2	2	2
0.01	2	2	2

Tabla 6.2. Resultados de TRIANG para la fuerza iónica 0.41 en los diferentes intervalos de pH.

FUERZA IÓNICA 0.61			
ERROR EN T ΔT	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES $0.500 \leq \text{pH} \leq 4.100$	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES $4.100 \leq \text{pH} \leq 8.700$	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES $8.700 \leq \text{pH} \leq 13.000$
0.003	2	2	3
0.004	2	2	3
0.005	2	2	3
0.006	2	2	3
0.007	2	2	3
0.008	2	2	3
0.009	2	2	3
0.01	2	2	3

Tabla 6.3. Resultados de TRIANG para la fuerza iónica 0.61 en los diferentes intervalos de pH.

FUERZA IÓNICA 0.36			
ERROR EN T ΔT	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES $0.500 \leq \text{pH} \leq 4.100$	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES $4.100 \leq \text{pH} \leq 8.700$	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES $8.700 \leq \text{pH} \leq 13.000$
0.003	2	2	4
0.004	2	2	4
0.005	2	2	4
0.006	2	2	2
0.007	2	2	2
0.008	2	2	2
0.009	2	2	2
0.01	2	2	2

TABLA 6.4. Resultados de TRIANG para la fuerza iónica 0.36 en los diferentes intervalos de pH.

Se observa en las tablas 6.2, 6.3 y 6.4 que el número de especies obtenidas mediante el programa TRIANG, corresponde en cada intervalo dado al número de especies que se encuentran alrededor de cada uno de los pKa, considerando que el error en la transmitancia (ΔT) es de aproximadamente 0.006.

6.4.2 RESULTADOS DE SQUAD.

Los datos obtenidos fueron alimentados al programa SQUAD de la siguiente manera:

a) Primeramente se procedió a separar los datos de absorbancia en tres partes de acuerdo con los valores conocidos de constantes de acidez del PAR, para así saber el valor de las constantes de acidez del sistema (pK_a) que refinaba el programa en cada uno de estos intervalos. Los intervalos de pH en los que fueron divididos los espectros de absorción fueron los siguientes:

- i) $0.500 \leq \text{pH} \leq 4.100$
- ii) $4.100 \leq \text{pH} \leq 8.700$
- iii) $8.700 \leq \text{pH} \leq 13.000$

b) A continuación se alimentaron valores de absorbancia en el intervalo completo de pH ($0.500 \leq \text{pH} \leq 13.000$, de 0.6 en 0.6 unidades) así como en todo el intervalo de longitud de onda (de 6 en 6 nm) para saber el valor de las constantes de acidez globales (β) que refinaba el programa.

Los resultados finales se encuentran resumidos en la siguiente tabla⁽⁵⁾:

I	n	$\log \beta_n$	σ	U	$pK_a(n)$
0.61	1	11.5235	0.0031	0.0038	2.9290
	2	16.5050	0.0071		4.9815
	3	19.4340	0.0122		11.5235
0.41	1	11.6777	0.0023	0.0016	2.9828
	2	16.9772	0.0046		5.2995
	3	19.9600	0.0080		11.6777
0.36	1	11.8221	0.0058	0.0079	3.0548
	2	17.1480	0.0173		5.3259
	3	20.2028	0.0173		11.8221

Tabla 6.5. Resultados de SQUAD para las distintas fuerzas iónicas.

⁽⁵⁾ Los modelos químicos propuestos a SQUAD para la obtención de los resultados finales presentados en la tabla 6.5 pueden ser consultados en el apéndice 4.

Como se puede observar en la tabla 6.5 los valores de las constantes de acidez (pKa) refinados por SQUAD para cada una de las fuerzas iónicas de trabajo, presentan desviaciones estándar muy pequeñas, además de que los valores obtenidos para las tres constantes en cada una de las fuerzas iónicas no presentan diferencias significativas entre sí.

Una vez obtenidos los valores de las constantes de acidez para cada una de las fuerzas iónicas de trabajo, procedimos a graficar los coeficientes de absorptividad calculados por SQUAD para asegurarnos de que los resultados fueran congruentes con los espectros de absorción alimentados. Los coeficientes de absorptividad para cada fuerza iónica se presentan a continuación :

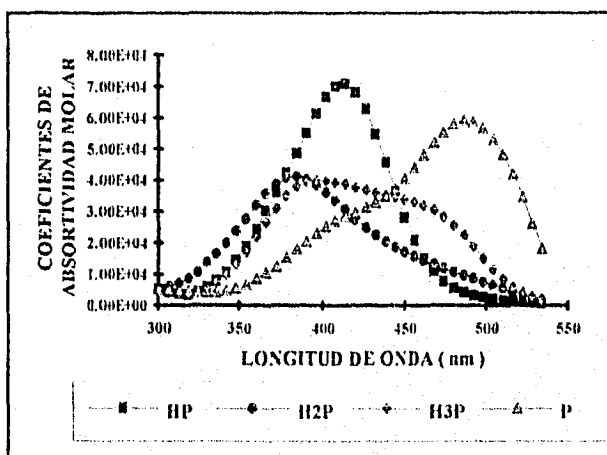


Figura 6.4. Coeficientes de absorptividad molar calculados por SQUAD para $[PAR] = 2.03E-5 M$ a fuerza iónica impuesta de 0.41.

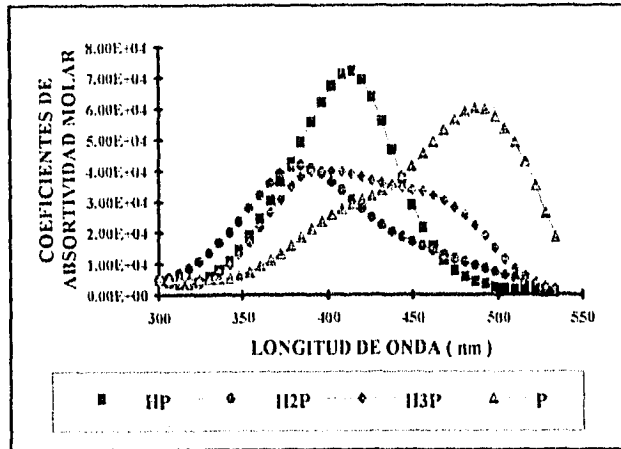


Figura 6.5. Coeficientes de absorptividade molar calculados por SQUAD para $[\text{PAR}] = 2.03\text{E-}5 \text{ M}$ a força iônica imposta de 0.61.

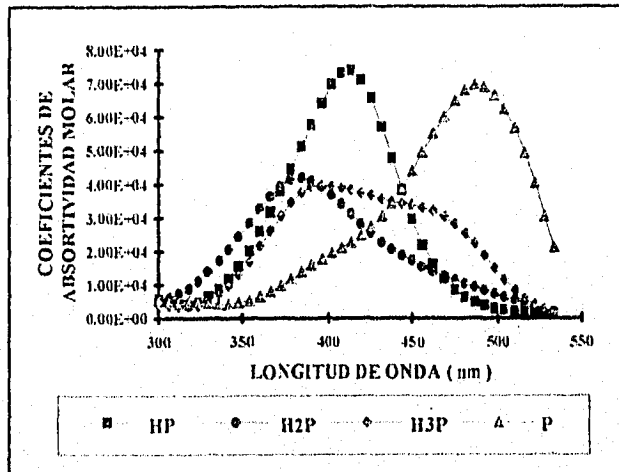


Figura 6.6. Coeficientes de absorptividade molar calculados por SQUAD para $[\text{PAR}] = 2.03\text{E-}5 \text{ M}$ a força iônica imposta de 0.36.

Se puede observar en las figuras 6.4, 6.5 y 6.6 que no existen diferencias significativas entre los coeficientes de absorptividad molar calculados por SQUAD para cada una de las especies ácido - base del PAR en cada una de las fuerzas iónicas de trabajo.

Haciendo referencia a la información proveniente de la literatura con respecto a los valores de constantes de acidez para el PAR (Ver tabla 6.6), se aprecia que los valores obtenidos experimentalmente para las constantes de acidez del PAR son muy parecidas a las del modelo propuesto por Sommer et. al. en cualquier fuerza iónica impuesta. No obstante, Sommer realiza la determinación de las mismas por métodos gráficos y con desviaciones estándar altas. En el caso de otras referencias: Smith & Martell sólo hacen una recopilación de constantes que han sido reportadas por diversos autores, y por último Iwamoto realiza su determinación por métodos gráficos en un intervalo reducido de pH lo cual no le permite obtener el primer valor de pKa para el PAR.

n	pK _{a(n)}	CONDICIONES	REFERENCIA ⁽⁶⁾
1	2.80 (0.3)	I = VAR	1
2	5.60 (0.1)	T = 25°C	
3	12.30 (0.4)		
1	2.69	I = 0.1	1
2	5.50	T = 25°C	
3	12.31		
2	5.83	I = VAR	2
3	12.49	T = 25°C	
1	3.1 (0.06)	I = 0.1	3
2	5.6 (0.03)	T = 25°C	
3	11.9 (0.03)		

Tabla 6.6. Constantes del PAR reportadas en la literatura.

Recapitulando, al realizar el tratamiento de los datos obtenidos experimentalmente con los programas computacionales TRIANG y SQUAD tenemos que :

- El número de especies absorbentes que detecta el programa computacional TRIANG para cada una de las fuerzas iónicas de trabajo en todo el intervalo de pH, es de cuatro. Este número concuerda con el de las especies correspondientes a las constantes de acidez

⁽⁶⁾ 1.- Smith R.M., Martell A. E., Critical Stability Constants, vol. 2: Amines, Plenum Press, N. Y.

2.- Iwamoto T., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 605, (1960).

3.- Sommer, L., Ivanov V. M., and Novotna H., Talanta, 14, 329, (1967).

reportadas en la literatura para el PAR. Sin embargo, no es posible saber si el número de especies detectadas es real, ya que TRIANG no distingue entre especies ácido-base y tautoméricas, en el caso de que estas últimas estuvieran presentes en el sistema (Ver tratamiento de los datos simulados, Cap. 5).

- Al alimentar los datos espectrofotométricos a TRIANG, considerando sólo intervalos de pH que teóricamente involucren dos especies predominantes, el número de especies determinado por el programa fue de dos; lo cual probablemente se deba a la limitación de TRIANG de distinguir entre dos especies con coeficientes de absortividad semejantes.

- En un trabajo paralelo al presente, fue puesta en evidencia la existencia de equilibrios tautoméricos para el PAR en diferentes mezclas de solventes y a diferentes valores de pH⁴⁶, razón por la cual no es posible descartar la existencia de especies tautoméricas en medio puramente acuoso. Además de lo anterior, a partir de la proposición de las posibles especies tautoméricas del PAR y mediante cálculos mecanocuánticos se ha llegado al resultado de que dichas especies tautoméricas son tan estables como las otras lo cual permite considerar la existencia de una o varias de éstas.⁽⁷⁾

- Al realizar el refinamiento de las constantes de acidez del PAR con SQUAD, a diferentes fuerzas iónicas impuestas, se obtuvieron valores cercanos a los reportados en la literatura, con parámetros estadísticos mejores. No obstante, estas constantes deben ser interpretadas como "macroscópicas", ya que hasta el momento se desconoce la naturaleza de las especies involucradas en éstas.

6.4.3 RESULTADOS DE CROAB.

El tratamiento de los datos experimentales se realizó de la siguiente manera:

- a) Se alimentaron de los espectros de absorción obtenidos en el intervalo de pH 9.7 a 13.3 al programa CROAB, el cual obtiene directamente la segunda derivada de dichos espectros.
- b) En base a la gráfica de la segunda derivada, se eligieron los picos de las bandas traslapadas de los espectros (no más de 10), tomando como referencia los máximos significativos observables en dicha gráfica.
- c) Una vez elegidos los picos, se deconvolucionaron las bandas traslapadas de los espectros y el programa proporciona la longitud de onda en donde se encuentran, así como sus áreas correspondientes.

⁽⁷⁾ Estos cálculos están siendo llevados a cabo en el Instituto de Química de la UNAM, por la profa. Ma. Guadalupe Pérez Caballero bajo la supervisión del Dr. Manuel F. Rubio, en la supercomputadora Cray.

d) Del paso anterior se asignaron algunas bandas a la especie ácida, y otras a la especie básica analizando el comportamiento de sus áreas con el aumento del pH y tomando como criterio que el aumento en el área de las bandas corresponde a la aparición de la especie básica y la disminución en el área de las bandas corresponde a la desaparición de la especie ácida.

e) Habiendo asignado bandas a cada una de las especies ácido-base, se calcularon las áreas correspondientes a cada valor de pH, y se obtuvo la gráfica del área de la especie básica = f(área de la especie ácida), como se muestra a continuación:

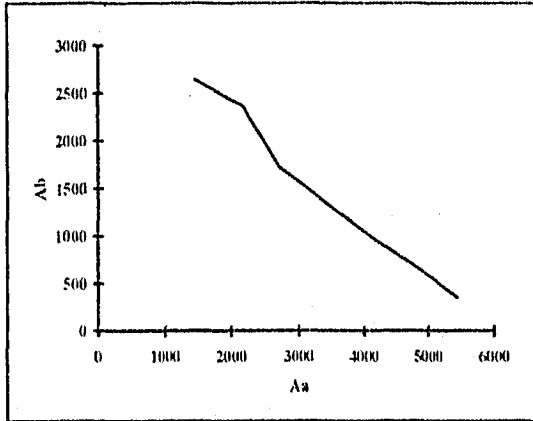


Figura 6.7. Gráfica de área de la especie básica (A_b) en función del área de la especie ácida (A_a).

del gráfico anterior se obtuvieron las áreas totales de cada una de las especies, en base al siguiente razonamiento :

Si se definen las fracciones de las especies ácida y básica a cada valor de pH como el cociente de su área entre su área total :

$$\frac{A_a}{A_a^0} \quad \text{y} \quad \frac{A_b}{A_b^0}$$

en donde :

A_a = área de la especie ácida correspondiente a cada valor de pH

A_a^0 = área total de la especie ácida

A_b = área de la especie básica correspondiente a cada valor de pH

A°_b = área total de la especie básica

y si sabemos que la suma de las fracciones de ambas especies es igual a la unidad, entonces:

$$\frac{A^{\circ}_a}{A_a} + \frac{A^{\circ}_b}{A_b} = 1$$

despejando A_b de la expresión anterior, se tiene que :

$$A_b = A^{\circ}_b - \left(\frac{A^{\circ}_b}{A^{\circ}_a} \right) A_a$$

se observa claramente que esta expresión tiene la forma de la ecuación de una línea recta, por tanto si se traza un gráfico de A_b vs. A_a la ordenada al origen será directamente el valor del área total de la especie básica y con este valor conocido es fácil obtener el área total de la especie ácida.

Los valores obtenidos del gráfico para las áreas totales son :

$$A^{\circ}_b = 3476.519$$

$$A^{\circ}_a = 5968.127$$

con los valores anteriores se calcularon las fracciones de las especies ácida y básica para cada pH, y éstas se graficaron en función del pH para obtener el valor del pKa en el punto de cruce, como se muestra a continuación :

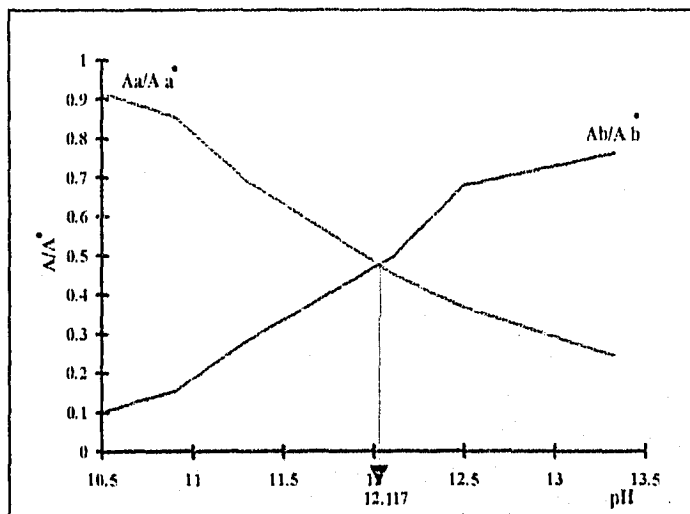


Figura 6.8. Gráfica de las fracciones de las especie básica (A_b/A_b^0) y ácida (A_a/A_a^0) en función del pH para la obtención del tercer pKa del PAR a fuerza iónica 0.41.

Como se puede apreciar en la figura 6.8 el valor del tercer pKa del PAR (a fuerza iónica impuesta 0.41) obtenido utilizando el programa computacional CROAB es de 12.117, el cual concuerda con los valores reportados para éste en la literatura (Ver tabla 6.6 en este mismo capítulo).

IX. CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES

- La contribución del presente trabajo para la implementación de una estrategia teórico-experimental para el estudio de sistemas que involucren equilibrios tautoméricos, consistió en el desarrollo de hojas de cálculo útiles en la simulación de los espectros de absorción para sistemas monopróticos, dipróticos y tripróticos, a partir de la proposición de equilibrios constantes termodinámicas y parámetros espectrofotométricos.

De los resultados obtenidos a partir del tratamiento de los datos simulados con los programas computacionales TRIANG y SQUAD, se llegó al establecimiento de la metodología a seguir con los datos experimentales.

Del tratamiento de los datos simulados :

- Se concluye que con el programa TRIANG no se puede detectar correctamente el número total de especies absorbentes en sistemas que involucren tanto especies ácido-base como tautoméricas. Además de que no es posible saber si las especies que detecta son o no especies tautoméricas.

- Por otro lado con el programa SQUAD se llega al refinamiento de la constante de acidez y de la constante tautomérica con parámetros estadísticos aceptables en el caso de un sistema monoprótico; sin embargo, su algoritmo falla en el cálculo de los coeficientes de absorptividad molar de las especies ácido-base y tautoméricas, haciendo un promedio entre los mismos.

Del tratamiento de los datos experimentales :

- El número de especies absorbentes detectadas por el programa TRIANG para todo el intervalo de pH, fue cuatro.

- Mediante la aplicación de SQUAD se llegó a la obtención de los valores de las constantes de acidez "macroscópicas" del sistema PAR-H⁺ a diferentes fuerzas iónicas impuestas, los cuales presentan desviaciones estándar por debajo de los valores reportados en la literatura.

- El valor calculado para el tercer pKa del PAR (a fuerza iónica 0.41) por medio del programa CROAB, fue muy parecido al valor reportado en la literatura y al obtenido por SQUAD en el presente trabajo a las mismas condiciones.

PROYECCIONES

Las propuestas de estudios a realizar son :

- El estudio de soluciones de PAR en medio acuoso a diferentes pH's por RMN (resonancia magnética nuclear) con el fin de identificar especies tautoméricas del mismo.
- La determinación de las constantes tautoméricas del PAR en medio acuoso, con el programa computacional CROAB.
- Una vez obtenidas las constantes tautoméricas, utilizarlas junto con las constantes obtenidas en el presente trabajo en la determinación de las constantes de acidez "microscópicas" del PAR en medio acuoso.

X. REFERENCIAS.

- 1.- Lui, J. Ch. I., and Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1951.
- 2.- Cheng, K. L., and Bray, R. H., *Analyt. Chem.*, 1955, 27, 782.
- 3.- Busev, A. I., and Kiseleva, L. V., *Vest. Mosk. Gos. Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. Khim.*, 1958, 13, 179; *Chem. Abstr.*, 1959, 53, 11105f.
- 4.- Cheng, K.L., *Analyt. Chem.*, 1958, 30, 1027.
- 5.- Gill, H.H., Rolf, R.F., and Armstrong, G. W. *Ibid.*, 1958, 30, 1788.
- 6.- Atomic Energy Commission, Chalk River Project, AECL 789, 1959.
- 7.- C. F. Baes, Jr. and R. E. Mesmer.--"The hydrolysis of cations"-- Wiley.-- New York.-- 1976.
- 8.- G. Sillén.--"Stability constants of metal-ion complexes"-- Special publication No. 17. -- The Chemical Society, London, 1971
- 9.- R. M. Smith and A. E. Martell.--"The hydrolysis of cations"-- Wiley.-- New York.-- 1976.
- 10.- Sommer L. and Novotna H. *Naturwissenschaften*, 1958, 45, 544; *Chem. Abstr.*, 1959, 53, 6877h.
- 11.- Busev, A. I., and Kanaev, N. A., *Nauch. Dokl. Vyssh. Shk.*, 1959, 299; *Chem. Abstr.*, 1959, 53, 18747.
- 12.- Pollard, F. H., Hanson, P., and Geary, W. J. *Analytica Chim. Acta*, 1959, 20, 26
- 13.- Kirk, Raymonde Eller & Othmer, Donald Frederick.-- Enciclopedia de Tecnologia Quimica --Ed. UTEHA-- México -- 1961.
- 14.- Cheng, K.L., Keihei, Ueno, Toshiaki, Imanura., CRC Handbook of organic analytical reagents --CRC Press, 1982, 2nd. printing 1990.
- 15.- Pollard, F. H., Hanson, P., and Geary W. J., *Anal. Chim. Acta*, 20, 26, 1959.
- 16.- Lindstrom, F. and Womble, A. E., *Talanta*, 20, 589, 1973.
- 17.- Geary, W. J., Nickless, G., and Pollard, F. H., *Anal. Chim. Acta*, 26, 575, 1962.
- 18.- Hnilickova, M. and Sommer, L., *Collect. Czech. Chem. Commun*, 44, 374, 1970.

- 19.- Hnilickova, M. and Sommer, L., *Collect. Czech. Chem. Commm*, 29, 1424, 1964.
- 20.- Russeva, E., Kuban, V., and Sommer, L., *Collect Czech. Chem. Commm*, 44, 374, 1970.
- 21.- Pollard, F. H., Nickless, G., Samuelson, T. J., and Anderson, R. G., *J. Chromatography*, 16, 231, 1964.
- 22.- Ullman's, Fritz.-- "*Ullman's Encyclopedia of industrial Chemistry.*"-- 5th. Edition.-- Weinheim, F. R. Germany-- 1985.
- 23.- Ullman's, Fritz.-- "*Ullman's Encyclopedia of industrial Chemistry.*"-- 5th. Edition -- Weinheim, F. R. Germany -- 1985.
- 24.- Wehber, P., Fresenius, Z., *Anal. Chem.*, 166, 186, 1959.
- 25.- Wada, H. and Nakgawa, G., *Nippon Kagaku Zasshi*, 85, 549, 1969.
- 26.- Iwamoto, T., *Bunseki Kagaku*, 10, 199, 1961.
- 27.- Busev, A. I., and Skrebkova, L. M., *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR*, 57, 1962; *Chem. Abstr.*, 58, 5032g, 1963.
- 28.- Busev, A. I. and Karaev, N. A., *Nauchn. Dokl. Vyssh. Shk. Khim. Khim. Tekhnol.*, 299, 1959; *Chem. Abstr.*, 53, 18747c, 1959.
- 29.- Nonova, D. and Likhareva, N., *Talanta*, 23, 439, 1976.
- 30.- Nonova, D. and Likhareva, N., *God. Sofi. Univ. Khim. Fak.*, 67, 589, 1972; *Chem. Abstr.*, 87, 47643y, 1977.
- 31.- Sommer, L. and Janoscova, L., *Collect. Czech. Chem. Commm.*, 39, 101, 1974.
- 32.- Montgomery, Douglas C. -- "*Diseño y Análisis de experimentos.*"-- 3a. Edición -- Grupo Editorial Iberoamérica.--México -- 1991. Pág. 21.
- 33.- Streitwieser, Andrew & Heathcock Clayton H. -- "*Química Orgánica.*"-- Nva. Editorial Interamericana.-- México --1983. pp 360-361.
- 34.- Pine, Stanley H. -- "*Química Orgánica.*"-- 4a. Edición -- Mc Graw Hill.-- México.-- 1984. p 230.

- 35.- Smith, Olliver L., Cristol, Stanley J.-- "Organic Chemistry"-- Reinhold Publishing Corporation-- New York.-- 1966. p 171.
- 36.- Kemp, Daniel S. & Vellaccio, Frank.-- "Química Orgánica" -- Ediciones Omega.-- España.-- 1986. pp 798,799.
- 37.- Ramette, Richard W. --"Equilibrio y Análisis químico"-- Fondo Educativo Interamericano.-- E. U. A.--1983. pp. 134-141.
- 38.- Harris, Daniel C.--"Análisis Químico Cuantitativo"-- Grupo Editorial Iberoamérica.-- México.--1992. pp. 497-499.
- 39.- Morales Pérez, Adriana. --"Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales."-- Tesis de Maestría. FESC - UNAM, 1993.
- 40.- L. Antonov and St. Stoyanov, "Analysis of the overlapping bands in UV-VIS Absorption Spectroscopy." Applied Spectroscopy. 47, 7, 1993.
- 41.- Barker, B. E. and Fox, M. F., *Chem. Soc. Rev.*, 9, 143, 1980.
- 42.- Gans, P. --"Data Fitting in the Chemical Sciences by the Method of Least Squares."-- Wyley.-- Chichester -- 1992.
- 43.- Nelder, A. J. and Mead, R., *Comp. J.*, 7, 308, 1965.
- 44.- Horak, M. and Vitek A.--"Interpretation and processing of vibrational spectra."-- Technical Literature.--Prague -- 1978.
- 45.-K. Levenberg, *Quart, Appl. Math.*, 2, 194, 1944.
- 46.- Güizado Rodríguez, Marisol --"Estudio espectrofotométrico del equilibrio tautomérico de azocompuestos en diversos disolventes por métodos computacionales."-- Tesis de Licenciatura. FESC - UNAM, 1996.

APÉNDICE 1.

TAUTOMERÍA³³⁻³⁶.

Las reacciones de ciertos derivados carbonílicos fueron difíciles de explicar para los químicos de mediados del siglo XIX. En 1885 C. Laar observó una característica estructural clave, compartida por todos estos derivados, y acuñó el término de tautomería.

El término tautomería viene de las raíces griegas (*to auto*, mismas y *meros*, partes). Sirve para designar la rápida y reversible interconversión de isómeros que ocurre cuando se mueven electrones, *pero también uno o más átomos de hidrógeno*.

Los ejemplos más comunes de tautomería corresponden al desplazamiento de un protón entre un carbono y un oxígeno o nitrógeno. El proceso puede representarse en general como una reacción interna ácido-base, aunque los protones se desplazan en realidad entre muchas moléculas. La tautomería no debe ser confundida con la resonancia. Cada estructura tautómera es capaz de existir de forma independiente, y potencialmente de ser aislada. Los tautómeros representan compuestos reales, y las estructuras resonantes individuales no. Las dos flechas opuestas utilizadas para unir entre sí a los tautómeros indican una relación de equilibrio.

Muchas estructuras que contienen hidrógenos en el átomo α con respecto a un enlace doble, $HXY=Z$, se comportan como una combinación de esta estructura y un isómero en el cual el hidrógeno y el enlace doble han cambiado de lugar, $X=YZH$:

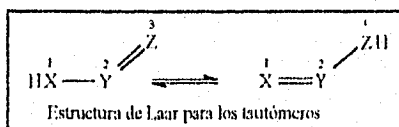


Figura A1.1. Estructuras de Laar para los tautómeros.

Aplicando la fórmula general de Laar a un carbonilo con hidrógenos α se obtiene un enol.

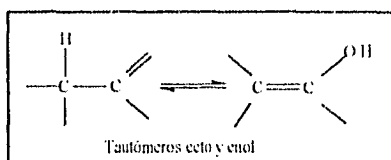


Figura A1.2. Aplicación de la fórmula de Laar a un grupo carbonílico con hidrógenos α .

Cuando se discute sobre estas especies, a menudo se hace referencia a la especie carbonílica como el tautómero ceto y a su isómero como el tautómero enol. Otros muchos pares de tautómeros satisfacen la condición estructural de Laar. En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos:

Ceto	Enol	Ceto	Enol
<p>Imina</p>	<p>Enamina</p>	<p>Tioacetona</p>	<p>Enoltiol</p>
<p>Amida</p>	<p>Iminoalcohol</p>	<p>N-Nitroso</p>	<p>Hidroxtazo</p>
<p>Amida 1</p>	<p>Amida 2</p>	<p>Nitro</p>	<p>aci-Nitro</p>
<p>Nitroso</p>	<p>Oxíma</p>		

Tabla A1.1. Ejemplos de pares tautómeros.

Aunque la concepción de Laar constituye una clave estructural importante que permite la identificación de muchos tipos de tautómeros, esta clave no indica la característica común más importante de los isómeros de la tabla anterior. Todas son sustancias ácidas.

Esta acidez aporta la fuerza impulsora que permite que los pares de isómeros se interconviertan con rapidez. Un par de tautómeros siempre dispone de un mecanismo para la interconversión.

Para estar seguros de que un par de isómeros son realmente tautómeros hay que cerciorarse de que existen mecanismos para la interconversión catalizada por ácidos y por bases. En el caso del par *ceto-enol*. Un hidrógeno α unido a un carbonilo es débilmente ácido debido a que puede ser extraído por las bases, formando un ión enolato estabilizado por resonancia. Este anión puede aceptar un protón en el carbono o en el oxígeno. La protonación en el carbono genera el tautómero ceto. La protonación en el oxígeno genera el tautómero enol. El ión enolato es el intermediario que permite la interconversión entre los dos tautómeros:

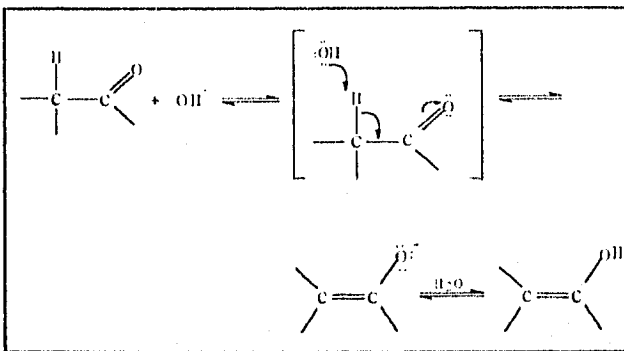


Figura A1.3. Formación del ión enolato, necesario para la interconversión de los dos tautómeros.

En condiciones ácidas el tautómero ceto protonado desempeña el cometido de un intermediario que permite la interconversión.

APÉNDICE 2.

ESPECTROFOTOMETRÍA^{37, 38.}

El término espectrofotometría sugiere la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, así como las mediciones por separado a una longitud de onda determinada. Para comprender la espectrofotometría es necesario repasar algunos conceptos básicos:

Absorción de la luz.

Cuando una molécula absorbe un fotón, la energía de la molécula se incrementa. Se dice que la molécula pasa a un estado excitado. Si una molécula emite un fotón su energía disminuye. El estado de menor energía de una molécula se llama estado basal o fundamental.

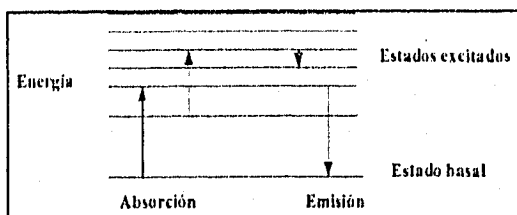


Figura A2.1. La absorción de luz incrementa la energía de una molécula. La emisión de luz reduce su energía.

Cuando una muestra absorbe luz, la potencia radiante del haz de luz disminuye. La potencia radiante P se evalúa como energía por segundo por unidad de área del haz de luz. Un experimento sencillo de espectrofotometría se encuentra en la figura siguiente:

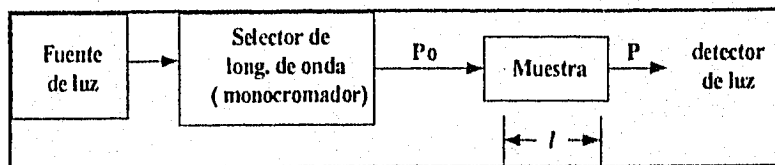


Figura A2.2. Esquema de la medición espectrofotométrica.

La luz se hace pasar por un monocromador (un prisma, rejilla de difracción o un filtro) para aislar una sola longitud de onda. Esta última de potencia radiante P_0 , incide

sobre una muestra de espesor l . La potencia radiante del haz emergente es P ; la muestra puede absorber una fracción de la luz, de manera que P es $\leq P_0$.

La transmitancia T se define como la fracción de la luz incidente que sale del haz de la muestra.

$$T = \frac{P}{P_0}$$

A2.1

Por lo tanto T varía de cero a uno. Una magnitud física más útil es la absorbancia, que se define como:

$$A = \log_{10} \left(\frac{P_0}{P} \right) = -\log T$$

A2.2

La importancia de la absorbancia estriba en que es directamente proporcional a la concentración de especie absorbente en la muestra:

$$A = \epsilon l C$$

A2.3

La ecuación A2.3, fundamental para aplicar la espectrofotometría en Química Analítica, se denomina ley de Beer-Lambert, o simplemente Ley de Beer. La absorbancia, A , es adimensional. La concentración de la muestra, C , suele expresarse en moles por litro (M). La longitud del trayecto óptico, l , se expresa comúnmente en centímetros (cm). La cantidad ϵ se llama **absortividad molar** y sus unidades son $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La absortividad molar es la propiedad característica de las sustancias que indica cuanta luz absorbe a una longitud de onda dada.

La ecuación A2.3 se puede escribir:

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda l C$$

A2.4

debido a que los valores de A y ϵ dependen de la longitud de onda de la luz la cantidad ϵ es simplemente un coeficiente de proporcionalidad entre la absorbancia y el producto lC . A mayor ϵ , mayor es A . Un espectro de absorción es una gráfica que indica en que forma A ($\text{o } \epsilon$) depende de la longitud de onda.

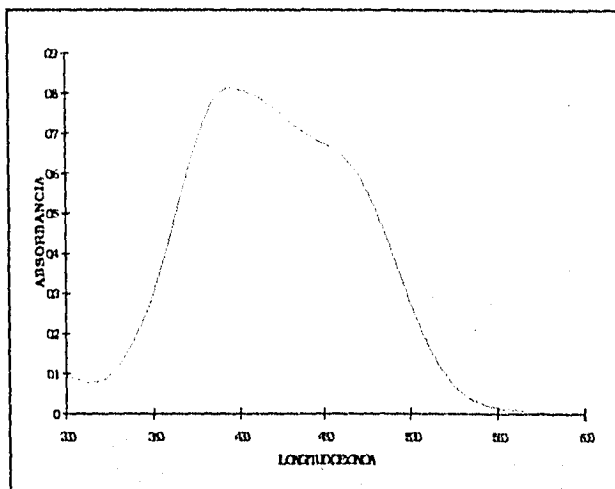


Figura A2.2 Espectro de absorción.

La parte de la molécula a la que se debe la absorción de la luz se llama **cromóforo**. Cualquier sustancia que absorba luz visible se verá coloreada cuando refleja la luz blanca o cuando ésta se transmite por ella. La sustancia absorbe ciertas longitudes de onda de la luz blanca, y el ojo humano detecta las longitudes de onda no absorbidas (reflejadas).

Ley de aditividad.

La absorbancia de una solución a una longitud de onda dada es la suma de las absorbancias de cada una de las especies en la solución a esta longitud de onda:

$$A = \epsilon_1 b[C_1] + \epsilon_2 b[C_2] + \epsilon_3 b[C_3] + \dots \quad A2.5$$

donde ϵ es la absorptividad molar de cada especie a la longitud de onda dada. La absorbancia es aditiva. La ecuación A2.5 es aplicable al análisis de mezclas que contienen espectros que se superponen en gran parte. En el caso de que se tengan espectros de

absorción que no se superponen demasiado se supone que alguna de las especies en este caso la especie X tiene un máximo de absorción en la longitud de onda λ' el cual está bien separado de la especie Y, a la longitud de onda λ'' . La absorción a cualquier longitud de onda es la suma de la absorción de cada componente a esa longitud de onda. Para la absorción a las longitudes de onda λ' y λ'' se escribe la ley de aditividad en la forma de la ecuación A2.5, donde los valores de ϵ se aplican a cada especie para cada longitud de onda. Las absorciones de C_x y C_y deben medirse en experimentos separados.

Así para analizar una muestra de dos componentes es necesario medir la absorción a dos longitudes de onda y conocer ϵ a cada longitud de onda para cada compuesto.

APÉNDICE 3

A.3.1 TRIANG³⁹.

PROGRAMA TRIANG.

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

La forma de establecer si una especie química absorbe radiación electromagnética involucra una comparación entre valores de absorbancia y los errores asociados a ellas, suponiendo el cumplimiento de la ley de Beer y la ley de aditividades.

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

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

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

El error instrumental es el error que se comete en las lecturas de absorbancia y es función directa del espectrofotométrico empleado.

El error volumétrico está asociado fundamentalmente al material utilizado en el experimento para la manipulación y medición de líquidos.

A.3.2 SQUAD³⁹.

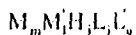
PROGRAMA SQUAD^(*).

SQUAD es un programa computacional creado por Leggel escrito en lenguaje FORTRAN. Está diseñado para refinar constantes de equilibrio de un modelo químico

(*) SQUAD, Stability Quotients from Absorbance Data.

propuesto, a partir de datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y a diferente composición química del sistema.

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



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

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

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

en donde :

- I todas las soluciones.
- NW todas las longitudes de onda.
- $A_{i,k}^T$ absorbancia calculada por SQUAD en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.
- $A_{i,k}^E$ absorbancia experimental en la i-ésima solución a la k-ésima longitud de onda.

La resolución de la minimización requiere el cálculo de las absorbancias a la k-ésima longitud de onda en la i-ésima solución.

Para conocer los valores de absorbancia se necesita resolver la ecuación de Beer; SQUAD propone los coeficientes de absortividad molar por especie, y determina la concentración de cada una empleando el algoritmo de Newton-Raphson.

La convergencia se da si la diferencia en la minimización de un ciclo iterativo a otro difiere como máximo 0.001.

Los parámetros estadísticos que emplea SQUAD para determinar si el modelo químico propuesto explica la información experimental alimentada son los siguientes:

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

El parámetro de correlación indica si existe una distribución conjunta de las Y y las X.

σ_{datos} es un indicativo de la validez del modelo químico propuesto. σ_{espectro} y σ_{coef} dependen de las desviaciones estándar en los datos de absorbancia y de las constantes.

El análisis estadístico que presenta SQUAD, depende en gran medida de la precisión del espectrofotómetro empleado, de la cantidad de datos alimentados y de la complejidad química del sistema estudiado.

A.3.3 CROAB.

PROGRAMA CROAB⁽⁹⁾.

Cuando en un sistema de estudio, existe la posibilidad de que exista un equilibrio tautomérico, es importante el conocimiento de cuál de las estructuras tautoméricas predomina bajo ciertas condiciones.

Este fenómeno es materia de diversas investigaciones usando varios métodos físicos y químicos. Zince & Bindenwald lo demuestran por primera vez hace más de 100 años para el caso del 1-fenilazo-4-naftol dada la posibilidad de un equilibrio tautomérico azo (A)-quinonahidrazona (H), pero sorprendentemente no hay datos cuantitativos acerca de los equilibrios tautoméricos.

⁽⁹⁾ CROAB, Computational Resolution of Overlapping Absorbance Bands.

St. Stoyanov y L. Antonov desarrollan y aplican una aproximación cuantitativa en la determinación de las constantes de tautomerismo K_t y un análisis de los espectros de absorción de compuestos tautoméricos. Los preparan por el método de diazotización y acoplamiento, purificando cuidadosamente desde su isómero y confirmando su pureza por cromatografía de capa fina y el punto de fusión. Se obtienen los espectros de absorción y se usa un programa escrito en BASIC.

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

Usualmente una curva espectral consiste en varias bandas individuales traslapadas en mayor o menor grado. Comúnmente las representaciones hechas del total de las bandas es demasiado compleja, dependiendo de la intensidad relativa y la posición de las bandas de absorción traslapadas. La resolución de un espectro de absorción en la región del UV-VIS consiste en encontrar los parámetros básicos de esta y caracterizar las bandas individuales, utilizando un método computacional apropiado.⁴⁰⁻⁴²

Para la resolución de bandas traslapadas se necesitan considerar tres problemas básicos:

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

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

- 1.- Smoothing de la curva espectral con un filtro polinomial.
- 2.- Determinación del número de bandas traslapadas usando la derivada espectroscópica.
- 3.- Selección de una función analítica.
- 4.- Definición del rango de alteración de los parámetros espectrales usados.
- 5.- Encontrar las aproximaciones iniciales para los parámetros espectrales usando el método de Nelder y Mead.⁴³

6.- Optimizar la suma de cuadrados usando el procedimiento de Levenberg. 44,45

7.- Determinar la intensidad de la integral para cada banda.

APÉNDICE 4.

A continuación se presentan los modelos químicos propuestos para el tratamiento de los datos experimentales con el programa SQUAD.

Para la refinación de las tres constantes de acidez del sistema se alimentaron los valores de pH de 0.6 en 0.6 unidades desde 0.5 hasta 13.1. Con todos los valores de $\log \beta$ variables y así obtener las tres constantes.

En el caso del sistema en las zonas ácida y básica se alimentaron los datos de pH de 0.2 en 0.2 unidades, abarcando de 0.9 a 4.1 en el caso de la zona ácida y de 8.7 a 12.5 para la zona básica dejando variables los valores de $\log \beta$ y del coeficiente de absortividad molar.

Para la zona intermedia comprendida de valores de pH 4.1 a 8.7 se propusieron dos equilibrios, fijando primero un \log de beta correspondiente a un valor de pka y posteriormente otro correspondiente al otro valor de pka para así obtener cada una de las dos constantes involucradas en este intervalo.

En resumen, la tabla siguiente muestra la forma en que se propusieron los modelos químicos para los archivos de entrada del programa SQUAD:

FUERZA IÓNICA 0.41.

ZONA	EQUILIBRIOS PROPUESTOS	CONSTANTE REFINADA	σ	Σ^2
Todo el intervalo de pH	H(1)P(1);11.5;VB;VE: H(2)P(1);16.8;VB;VE: H(3)P(1);20.0;VB;VE:	11.6170 16.9386 20.0128	2.1808E-2	3.4101E-1
	H(1)P(1);11.9;VB;VE: H(2)P(1);17.5;VB;VE: H(3)P(1);20.6;VB;VE:	11.6777 16.9772 20.1500	6.5460E-3	1.1276E-2
	H(1)P(1);11.9;VB;VE: H(2)P(1);17.5;VB;VE: H(3)P(1);20.0;VB;VE:	11.6777 16.9772 19.9600	4.7498E-3	1.6176E-2

	H(1)P(1);11.5;VB;VE: H(2)P(1);17.5;VB;VE: H(3)P(1);19.5;VB;VE:	11.6777 16.9772 19.4472	7.1976E-3	1.1732E-2
Ácida	H(1)P(1);3.1;VB;VE:	3.0534	1.0158E-2	6.1810E-2
	H(1)P(1);2.5;VB;VE:	3.0534	1.0158E-2	6.1810E-2
	H(1)P(1);3.0534;VB;VE:	3.1735	1.2400E-2	2.9824E-1
Intermedia	H(1)P(1);17.5;FB;VE: H(2)P(1);11.9;VB;VE:	12.1848	2.9336E-3	5.7893E-3
	H(1)P(1);17.5;VB;VE: H(2)P(1);11.9;FB;VE:	17.1903	2.6267E-3	5.7889E-3
	H(1)P(1);17.5;FB;VE: H(2)P(1);11.9;VB;VE:	12.5248	4.3857E-3	1.6138E-2
	H(1)P(1);17.5;VB;VE: H(2)P(1);11.9;FB;VE:	16.8752	4.3855E-3	1.6136E-2
	H(1)P(1);17.5;FB;VE: H(2)P(1);11.9;VB;VE:	12.1809	7.4263E-3	4.1859E-2
	H(1)P(1);17.5;VB;VE: H(2)P(1);11.9;FB;VE:	17.2191	7.4263E-3	4.1859E-2
Básica	H(1)P(1);11.9;VB;VE:	11.8590	7.2903E-3	4.0428E-2
	H(1)P(1);11.9;VB;VE:	11.5657	1.2492E-2	1.1843E-1
	H(1)P(1);11.9;VB;VE:	11.8130	1.2282E-2	1.0846E-1

FUERZA IÓNICA 0.61.

ZONA	EQUILIBRIOS PROPUESTOS	CONSTANTE REFINADA	σ	Σ^2
Todo el intervalo de pH	H(1)P(1);11.9;VB;VE: H(2)P(1);17.5;VB;VE: H(3)P(1);20.0;VB;VE:	11.5235 16.5050 19.4340	3.8410E-2	7.3191E-3
	H(1)P(1);11.9;VB;VE: H(2)P(1);17.5;VB;VE: H(3)P(1);20.6;VB;VE:	11.5235 16.5049 19.4340	3.8410E-2	7.3191E-3
Ácida	H(1)P(1);3.1;VB;VE:	2.8758	3.0368E-3	5.1553E-3
	H(1)P(1);2.5;VB;VE:	2.8758	3.0368E-3	5.1553E-3
	H(1)P(1);2.929;VB;VE:	2.8758	3.0368E-3	5.1553E-3
Intermedia	H(1)P(1);17.5;FB;VE: H(2)P(1);11.9;VB;VE:	12.5248	4.3857E-3	1.6138E-2
	H(1)P(1);17.5;VB;VE: H(2)P(1);11.9;FB;VE:	16.8752	4.3855E-3	1.6136E-2
	H(1)P(1);11.5;VB;VE: H(2)P(1);16.8;FB;VE:	11.8248	4.3852E-3	1.6136E-2
	H(1)P(1);11.5;FB;VE: H(2)P(1);16.8;VB;VE:	16.4752	4.3852E-3	1.6134E-2
Básica	H(1)P(1);11.9;VB;VE:	11.5657	1.2492E-2	1.1843E-1

	H(1)P(1);11.6;VB;VE:	11.5657	1.2492E-2	1.1843E-1
	H(1)P(1);11.5235;VB;VE:	11.5657	1.2492E-2	1.1843E-1

FUERZA IÓNICA 0.36.

ZONA	EQUILIBRIOS PROPUESTOS	CONSTANTE REFINADA	σ	Σ^2
Todo el intervalo de pH	H(1)P(1);11.5;VB;VE:	11.8221	7.7976E-2	1.0732E-2
	H(2)P(1);17.5;VB;VE:	17.1480		
	H(3)P(1);19.5;VB;VE:	20.2628		
	H(1)P(1);11.5;VB;VE:	11.8221	7.7976E-2	1.0732E-2
	H(2)P(1);16.8;VB;VE:	17.1479		
	H(3)P(1);20.0;VB;VE:	20.2629		
	H(1)P(1);11.9;VB;VE:	11.8221	7.7976E-2	1.0732E-2
	H(2)P(1);17.5;VB;VE:	17.1480		
	H(3)P(1);20.6;VB;VE:	20.2628		
	H(1)P(1);11.8221;VB;VE:	11.8221	7.7976E-2	1.0732E-2
	H(2)P(1);17.1479;VB;VE:	17.1480		
	H(3)P(1);20.2629;VB;VE:	20.2628		
Ácida	H(1)P(1);3.1;VB;VE:	3.0735	5.6507E-3	1.5294E-2
	H(1)P(1);3.2;VB;VE:	3.0735	5.6507E-3	1.5294E-2
	H(1)P(1);3.0735;VB;VE:	3.0735	5.6507E-3	1.5294E-2
	H(1)P(1);3.1148;VB;VE:	3.0735	5.6507E-3	1.5294E-2

Intermedia	H(1)P(1);11.9;VB;VE: H(2)P(1);17.5;VB;VE:	17.2191	7.4263E-3	4.1859E-2
	H(1)P(1);11.9;VB;VE: H(2)P(1);17.5;VB;VE:	12.1809	7.4263E-3	4.1859E-2
	H(1)P(1);11.5;VB;VE: H(2)P(1);16.8;VB;VE:	11.4809	7.4262E-3	4.1857E-2
	H(1)P(1);11.5;VB;VE: H(2)P(1);16.8;VB;VE:	16.8191	7.4262E-3	4.1858E-2
Básica	H(1)P(1);11.9;VB;VE:	11.8130	1.2282E-2	1.0846E-1
	H(1)P(1);11.6;VB;VE:	11.8129	1.2282E-2	1.0840E-1