



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**MÉTODOS DE SEPARACIÓN PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO Y EL
DESARROLLO TECNOLÓGICO:**

**"ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE UN NUEVO
COMPLEJO PICRATO DE LITIO-ÉTER CORONA
[Tetraciclohexan[b,e,h,k]]1,4,7,10[tetraoxaciclododecano] POR
MÉTODOS COMPUTACIONALES."**

**INFORME DE SERVICIO SOCIAL
T I T U L A C I Ó N
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U Í M I C O
P R E S E N T A:
PABLO HERNÁNDEZ MATAMOROS**

ASESOR: M. en C. Guadalupe Pérez Caballero

Cuautitlan Izcalli, Edo. de Mex.

1997.

**TESTS 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
AVANZADA DE
MÉXICO

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

U. N. A. "A"
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FEG-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.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a ustedes que revisamos el Informe de Servicio Social Titulación: Métodos de Separación para el Análisis Químico y el Desarrollo Tecnológico: "Estudio Espectrofotométrico de un Nuevo Complejo Picrato de Litio-Eter Corona [Tetraciclohexan(h.e.h.)] [1,4,7,10] tetraoxociclododecano] por Métodos Computacionales." que presenta el pasante: Pablo Hernández Matamoros con número de cuentas: 8821027-2 para obtener el TITULO de: Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido 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"
Cuautitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 09 de Junio de 1997

PRESIDENTE M. en C. Guadalupe Pérez Caballero
VOCAL C.M. Cecilia González Ibarra
SECRETARIO Dr. Alberto Rojas Hernández
1er. SUPLENTE M. en C. Enrique Anselmo Amador
2do. SUPLENTE C. Sonia Rincon Arce.

[Handwritten signatures and stamps over the list of names]

Dedico el presente trabajo a las personas más maravillosas que quiero en la vida:

✓ A Moisés Hernández Mendoza y Fidelfa Matamoros Ramírez mis padres que me han dado la vida y el apoyo en cada una de mis etapas como estudiante.

✓ A mis hermanos Lorena Guadalupe, Alejandro, Leticia, Silvia, José Alfredo y mis cuñados Concepción y Polo, por ser mis principales motivos de superación.

✓ A mis sobrinos Claudia Alejandra, Rodrigo y José Alfredo, los quiero mucho.

También quiero hacer un especial reconocimiento a la familia Morales Ahuatl, principalmente a Don Arturo, María Concepción, Doña Lucía y Jacqueline por todo el apoyo que me han brindado todos estos años, que he trabajado a su lado, por todo GRACIAS.

A mis amigos ***Adriana, Luis, Leonor, Hans, Lupita, David, Eradio, Sergio, Benjamín, mi compadre (Venancio), Trini, Roberto, Laura, Monica y Lety,*** comparto con ustedes uno de los logros que nos fijamos como objetivo en el principio de la carrera, además me gustaría decirles que son mis mejores amigos. Gracias por el apoyo brindado.

A la profesora Lupita agradezco toda la ayuda que como asesora y como persona me brindó en la realización de este trabajo, así como sus consejos en los momentos más difíciles de esta tesis.

A la **18 ava. Generación de Química** por la oportunidad de compartir las aulas con ustedes, siempre los recordare.

A toda la sección de Química Analítica, tanto alumnos como profesores por ser un ejemplo a seguir.

A los profesores de Química Experimental Aplicada: Victoria Hernández y Elia Catalina León Arias por el impulso que me dieron en la etapa final de mi carrera.

A los Sinodales :

M en C. Guadalupe Pérez Caballero.

Q.M. Cecilia González Ibarra

Dr. Alberto Rojas Hernández.

M. en C. Enrique Ángeles Anguiano.

Q. Sonia Rincón Arce.

Gracias por sus comentarios y correcciones para el mejoramiento de este trabajo.

A mis compañeros de maestría por que nuevamente estemos juntos muy pronto.

A LA UNAM POR LA OPORTUNIDAD.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Investigación L-113 de la Sección de Química Analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan (UNAM) bajo la asesoría de la M. en C. Guadalupe Pérez Caballero.

Agradecemos al Grupo de investigación en Química Orgánica del cual es responsable el M. en C. Enrique Ángeles Anguiano, su valiosa colaboración en la síntesis del Picrato de Litio y por proporcionarnos la cantidad suficiente de Éter Corona usado en la realización de esta tesis.

También, agradecemos de manera especial al Dr. Fernando Manuel Rubio Arroyo y al M. en C. Guillermo Ramírez Galicia del Instituto de Química su valiosa participación en los cálculos mecánico cuánticos de esta tesis.

Los cálculos mecánico-cuánticos son realizados en la supercomputadora CRAY 4 MP 4/432 gracias al apoyo de La Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA-UNAM) dentro del proyecto Doctoral de la Profesora Guadalupe Pérez Caballero.

Índice.

RESUMEN.	...3
1. OBJETIVOS.	...5
1.1. Objetivos Generales.	
1.1.1. Objetivos Específicos.	
1.2. Objetivos Académicos.	
1.3. Objetivos Sociales.	
2. INTRODUCCIÓN.	...8
3. ASPECTOS TEÓRICOS.	
3.1. Éteres Corona.	...11
3.1.1. Generalidades.	...11
3.1.2. Aplicaciones.	...14
3.2. Espectrofotometría.	...15
3.2.1. Punto Isobéptico.	...15
3.2.2. Estequiometría.	...19
3.2.2.1. Método de Relaciones Molares.	...19
3.2.2.2. Método de Variaciones Continuas.	...24
3.3. Programas Computacionales.	...30
3.3.1. TRIANG.	...30
3.3.2. SQUAD.	...32

4. PARTE EXPERIMENTAL.	
4.1. Síntesis de Reactivos.	...37
4.1.1. Síntesis de Éter Corona.	...37
4.1.2. Síntesis de Ácido Pírico.	...40
4.1.3. Síntesis de Picrato de Litio.	...41
4.1.4. Determinación de la Pureza del Picrato de Litio.	...46
4.2. Material y Equipo de Laboratorio.	...49
4.3. Obtención de los Datos Espectrofotométricos.	...50
4.4. Preparación de Soluciones.	...51
5.- DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.	
5.1. Ensayos de solubilidad y Elección de Disolventes.	...54
5.2. Análisis Espectral.	...58
5.3. Titulación de Picrato de Litio con Éter Corona.	...59
5.4. Resultados de TRIANG.	...63
5.5. Método de Variaciones Continuas.	...65
5.6. Método de Relaciones Molares.	...68
5.7. Refinación de la Constante.	...70
5.8. Simulación de Espectros.	...74
5.9. Naturaleza del complejo.	...78
6. CONCLUSIONES.	...83
7. REFERENCIAS.	...85
8. ANEXOS.	...90

Resumen.

En el presente trabajo se establece la metodología para el estudio de la formación de un complejo entre el Picrato de Litio y un nuevo Éter Corona denominado Tetraciclohexan[b,e,h,k][1,4,7,10]tetraoxaciclododecano^[1], por la técnica de espectrofotometría. Se pone en evidencia la existencia del equilibrio químico mediante la observación de dos puntos isobésticos; experimentalmente se determina una estequiometría PicLit(1)Éter(1) (1:1) por los métodos de relaciones molares y variaciones continuas.

Se usan algunos programas computacionales como TRIANG para encontrar el número de especies en solución y SQUAD para el refinamiento de la constante del complejo. La constante y el equilibrio propuesto es:



Paralelamente y mediante un tratamiento mecánico cuántico se estableció la existencia de un par iónico ELi^+Pic^- .

1. OBJETIVOS.

1. Objetivos.

1.1. OBJETIVOS GENERALES.

Realizar un estudio espectrofotométrico de un nuevo Éter Corona denominado [Tetraciclohexan[b,e,h,k][1,4,7,10]tetraoxaciclododecano] como reactivo analítico para su potencial aplicación en el análisis químico.

1.1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

Establecer una metodología para poder demostrar la existencia de un complejo entre el Picrato de Litio y un nuevo Éter Corona, por una técnica espectrofotométrica.

Determinar la relación estequiométrica del complejo por métodos espectrofotométricos convencionales (Relaciones Molares y Variaciones Continuas).

Mediante los programas computacionales TRIANG y SQUAD establecer el número de especies absorbentes y determinar el valor de la constante de estabilidad del complejo respectivamente.

1.2. OBJETIVO ACADÉMICO.

Aplicar los conocimientos adquiridos durante la carrera de Químico, en el desarrollo experimental para la obtención eficiente de resultados confiables.

Conocer el uso de técnicas analíticas, en especial de la espectrofotometría para la determinación de los parámetros fisicoquímicos en el sistema de estudio.

Aprender y manejar los programas computacionales TRIANG Y SQUAD y paquetería Windows para la manipulación y el procesamiento de la información experimental.

1.3. OBJETIVO SOCIAL.

Aplicación de nuevos ligandos orgánicos sintetizados o aislados en la UNAM, en la implementación de métodos analíticos para la determinación de cationes metálicos de interés específico.

Establecer nuevas metodologías de estudio que coadyuven a la implementación de técnicas espectrofotométricas de analitos inorgánicos de interés específico.

2. INTRODUCCIÓN

2. Introducción.

Los Éteres Corona son compuestos macrocíclicos no cargados y que contienen una cavidad, donde un catión metálico puede ser encapsulado. Los complejos formados son de gran interés analítico; son poco frecuentes las publicaciones donde son estudiados en revistas de química analítica comparada con los cientos publicaciones de otras revistas no analíticas^[2,3].

En los años de 1939 son pocos los compuestos corona preparados por los químicos orgánicos, por lo que sus propiedades complejantes y extractantes fueron reconocidas, estudiadas y utilizadas hacia a los años 1960^[4]. También existen compuestos macrocíclicos "naturales" que son usados como antibióticos los cuales presentan interés de bioquímicos, fisicoquímicos y electroquímicos. Un ejemplo es la Valinomicina que es altamente selectivo de iones K^+ (y Rb^+)^[5]. Además fueron estudiados sus complejos con diversos cationes alcalinos; de éstos se dedujo que la Valinomicina induce el transporte de K^+ a la membrana mitocondrial^[6,7].

En 1967 Pedersen publicó su primer artículo sobre éter corona titulado "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts."^[8]. En este artículo se detalla la síntesis de compuestos macrocíclicos que son de gran interés para fisicoquímicos, químicos orgánicos, inorgánicos y bioquímicos, haciendo una extensión menos detallada para los químicos analíticos. Dentro de las ventajas de estos complejos está su uso como agentes secuestrantes y complejantes.

Existen diversos métodos para el estudio de estos complejos; los más usados actualmente son los métodos espectroscópicos, calorimétricos, polarográficos, rayos

X, etc.; sin embargo, son poco estudiados por la técnica de espectrofotometría, debido a la ausencia de grupos cromóforos en los éteres^[8]. Dentro de esta técnica es poco frecuente el uso de sales orgánicas de metales alcalinos para realizar estudios de complejación con éteres.

Este tipo de compuestos son agentes extractantes de cationes metálicos principalmente de alcalinos y alcalinotérreos^[9]; también existen algunos estudios de extracciones de algunos iones altamente tóxicos como los percloratos, picratos, etc.^[10] y Yodo^[11].

Dentro de esta tesis se plantea una metodología que permite el estudio de un complejo entre un nuevo Éter Corona llamado **Tetraciclohexan [b,e,h,k] [1,4,7,10] tetraoxaciclododecano** y el Picrato de Litio por métodos espectrofotométricos. Además se aplican métodos convencionales para la determinación de la relación estequiométrica y programas computacionales para el establecimiento de la constante de complejación. Por último, mediante una simulación mecánico cuántica se da una propuesta de la estructura del complejo.

3. ASPECTOS TEÓRICOS.

3.1. Éteres Corona.

3.1.1. GENERALIDADES.

Los éteres corona son descubiertos originalmente por Pedersen y Dupont en 1967^[12]. Pedersen es la primer persona en desarrollar un esquema de síntesis, y aproximarse a reconocer las notables propiedades de complejación que estos compuestos tienen con los cationes alcalinos y alcalinotérreos; los primeros éteres sintetizados fueron los ciclohexaéteres mediante una variación de la síntesis de éteres de Williamson^[13].

La selectividad de los éteres está determinada por los tamaño de la cavidad y el análogo en cuestión. Así, los éteres presentes en la figura 3.1. muestran selectividad por los cationes de K^+ debido a que su diámetro cristalino es aproximadamente igual al diámetro de la cavidad del éter formada por los átomos de oxígeno.

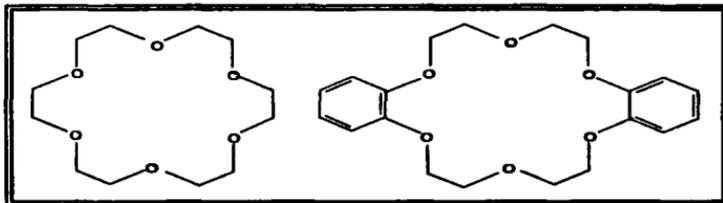


Figura 3.1. Estructura de Éteres Corona (18 CORONA 6 Y DIBENZO 18 CORONA 6).

Pedersen realizó de manera seria los primeros estudios de estabilidad de los complejos formados con los metales alcalinos y alcalinotérreos; encontró que generalmente los compuestos más estables son aquéllos cuyo diámetro cristalino del catión es equivalente o aproximado al diámetro de la cavidad del éter. Cuando el éter tiene una cavidad de menor diámetro que el del catión, algunas veces agregando un exceso de éter se pueden generar complejos de composición L_2C^{n+} y L_3C^{n+} ; estos compuestos son llamados "sandwich" y "club sandwich"^[14]. En este tipo de complejos el catión metálico está localizado entre las dos cavidades de los éteres como se muestra en la figura 3.2.

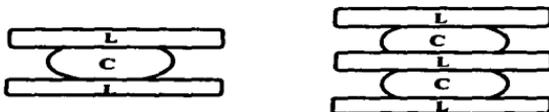


Figura 3.2. Estructura de un complejo SANDWICH Y CLUB SANDWICH.

Los primeros estudios realizados para el establecimiento de las constantes de formación de los complejos formados entre los éteres corona y los metales alcalinos fueron realizados por Frensdorff^[15], quien estudió la formación de 22 diferentes complejos en metanol por un método potenciométrico.

Un punto importante dentro de la formación de este tipo de entidades químicas es el poder determinar sus constantes de estabilidad experimentalmente, para establecer las condiciones de separación y complejación óptimas de los metales alcalinos; estas constantes pueden ser determinadas potenciométricamente^[16,17], usando electrodos selectivos de iones alcalinos, por titulación calorimétrica^[18], por

espectroscopia de RNM_H . Raramente son usados métodos conductimétricos, polarográficos y espectrofotométricos.

La espectrofotometría es poco usada por que generalmente el sistema en estudio, no presenta absorbancia en el UV-visible, debido a la ausencia de grupos cromóforos en la mayoría de las estructuras químicas de los éteres corona; lo mismo ocurre para muchos de los cationes considerados. Por otra parte, la pobre solubilidad que estos compuestos presentan en solventes altamente polares, limita su uso como reactivo complejante de cationes inorgánicos por este tipo de técnica.

3.1.2. APLICACIONES.

Los éteres corona pueden ser usados principalmente como agentes extractantes de iones alcalinos y alcalinotérreos, así como agentes secuestrantes de otros cationes. Son usados en el cuerpo humano como agentes que transportan algunos cationes alcalinos como K^+ , Na^+ , Mg^{2+} hacia la matriz mitocondrial^[19].

En cuanto a aplicaciones analíticas, éstas están relacionadas principalmente a la extracción de metales; sin embargo, son capaces de complejarse con pares iónicos en solventes de baja polaridad como picratos, percloratos^[20]. También se han realizado estudios sobre la selectividad que algunos éteres tienen por ciertos cationes (por ejemplo: la selectividad que tiene la Nonactina con los iones K^+)^[19].

En el presente trabajo de tesis se investiga un Éter Corona Nuevo, su nombre es Tetraciclohexan[b,e,h,k][1,4,7,10]tetraoxaciclododecano. Este producto nos fue proporcionado para su estudio por el Grupo de Investigación de Química Orgánica del Prof. Enrique Ángeles. Dado lo largo de su nombre, a partir de este punto solamente se le denominara por Éter Corona.

3.2. Espectrofotometría.

Dentro del trabajo de esta tesis se analiza el caso particular donde las especies M y ML_n absorben (ϵ_M^λ y $\epsilon_{ML_n}^\lambda$ diferentes de cero) y L no absorbe ($\epsilon_L^\lambda = 0$), debido a que es el caso de interés para nuestro sistema de estudio.

3.2.1. PUNTO ISOSBÉTICO.

Frecuentemente, cuando se presenta una reacción química una especie absorbente M se convierte en un complejo absorbente ML_n ; estas especies absorben radiación electromagnética a diferente longitud de onda (λ). Esta clase de transformación química, conlleva un comportamiento característico como el que se muestra en la figura 3.3.

Si los espectros de las especies absorbentes M y ML_n puros, se cruzan en alguna λ específica; entonces cualquier espectro que se registre durante la reacción química, deberá cruzar en el mismo punto. A este punto se le denomina **PUNTO ISOSBÉTICO**. Por ejemplo para una reacción de complejación tenemos a la especie absorbente M a λ_1 , la cual se hace reaccionar con el analito L que no presenta absorbancia para dar el producto ML_n . El analito L no presenta absorbancia y ML_n presenta absorbancia en diferente λ_2 .

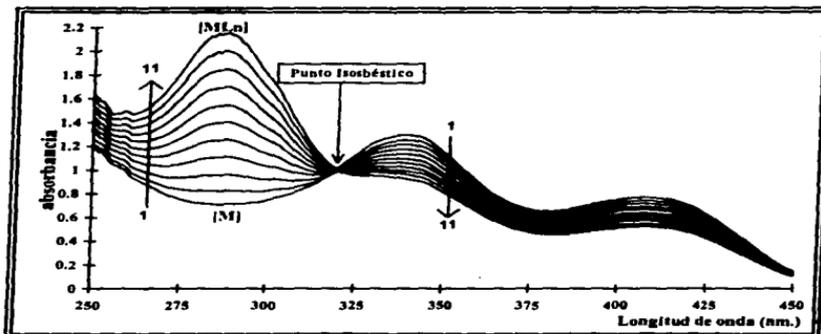


Figura 3.3. Punto Isobéptico de la Formación del Equilibrio $M + nL \rightleftharpoons ML_n$.

La reacción general y la tabla de variación de cantidades molares se presenta a continuación:

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

(Inicio)	V_0Co		
(agreg.)		$VZCo$	
(PE)	$Co(V_0 - VZ/m + \xi V_0)$	$m\xi V_0Co$	$Co(VZ/m - \xi V_0)$
(FE)	ξV_0Co	$m\xi V_0Co$	$CoV_0(1 - \xi)$
(DPE)	ξV_0Co	$Co(VZ - nV_0 + m\xi V_0)$	$CoV_0(1 - \xi)$

Tabla 3.1. Tabla de Variación de Cantidades Molares.

donde ξ es un medida de la cuantitatividad Q y está comprendido entre los valores $0 < \xi < 1$ y $V_t = (V_0 + V)$.

Las ecuaciones representativas de absorvancia para la reacción antes del punto de estequiométrico; considerando a ξ despreciable (cuantitatividad de reacción grande) son:

$$A_{\text{total}} = A_M + A_{MLn} \quad (1)$$

$$A_M = \varepsilon_{(M)}^{\lambda} b [C_0(V_0 - VZ/n)/Vt] \quad (2)$$

$$A_{MLn} = \varepsilon_{(MLn)}^{\lambda} b [(C_0VZ/n)/Vt] \quad (3)$$

donde ε^{λ} el coeficiente de la especie absorbente a la λ de trabajo, C_0 es la concentración analítica inicial de M, V_0 el volumen inicial, V el volumen agregado durante la valoración, b es el paso óptico de la celda (regularmente 1 cm.) y Z es la relación de las concentraciones iniciales de ligante y metal ($Z = C/L_0$).

En la figura 3.3 se observa que las especies puras se cruzan en un mismo punto es decir $A^{\lambda_{iso}}_{(M)} = A^{\lambda_{iso}}_{(MLn)}$, entonces esto implica $\varepsilon^{\lambda_{iso}}_{(M)} = \varepsilon^{\lambda_{iso}}_{(MLn)}$. Esta condición se cumple para los espectros obtenidos durante cada adición de L. Por otro lado, si consideran válidas la Ley de Beer y de Aditividad, se pueden escribir y factorizar las ecuaciones (1), (2) y (3) de la siguiente manera:

$$A^{\lambda_{iso}} = \varepsilon^{\lambda_{iso}}_{(M)} b [C_0(V_0 - VZ/n)/Vt] + \varepsilon^{\lambda_{iso}}_{(MLn)} b [(C_0VZ/n)/Vt] \quad (4)$$

$$A^{\lambda_{iso}} = \varepsilon^{\lambda_{iso}} b [(C_0(V_0 - VZ/n)/Vt)] + \varepsilon^{\lambda_{iso}} b [(C_0VZ/n)/Vt] \quad (5)$$

$$A^{\lambda_{iso}} = \varepsilon^{\lambda_{iso}} b [(C_0V_0 - C_0VZ/n + C_0VZ/n)/Vt] \quad (6)$$

$$A^{\lambda_{iso}} = \varepsilon^{\lambda_{iso}} b [C_0V_0/Vt] \quad (7)$$

Se desarrollan las expresiones de forma similar para los demás estados de equilibrio (PE y DPE) de la tabla de variación de cantidades molares, se encuentra que son idénticas a la ecuación (7), de donde queda demostrado que la concentración total de las especies absorbentes es una constante; es decir, $[M] + [ML_n] \approx C_0 \approx \text{cte.}$

Esto implica que *la absorbancia es constante en ese punto, por lo cual podemos concluir que con la presencia de un punto isobéptico en un sistema de reacción química es una buena prueba de que existen dos especies absorbentes principales*^[21].

Sólo bajo ciertas condiciones, es posible la observar la formación del punto isobéptico, algunas de las cuales son descritas a continuación:

- i) La especie formada ML_n debe absorber a diferente λ que la especie M .
- ii) De ser posible verificar que la ley de Beer se cumpla en el intervalo de concentraciones de trabajo.

Conociendo la estructura del Picrato de Litio y considerando que puede absorber la radiación electromagnética en la región del ultravioleta cercano y visible del espectro electromagnético, se puede aprovechar esta propiedad para demostrar la existencia de un equilibrio químico entre el Picrato de Litio y el Éter Corona mediante la aparición de al menos un *Punto Isobéptico*.

3.2.2. ESTEQUIOMETRÍA.

En espectrofotometría se puede hacer uso de algunos métodos para la determinación de la estequiometría de complejos, dentro de los cuales se pueden mencionar a dos principalmente:

3.2.2.1. MÉTODO DE RELACIONES MOLARES.

Este método es el más sencillo para determinar la estequiometría y está basado en los cambios producidos en el espectro de absorción por una reacción química^[22]. En este método se mide la absorbancia a una λ de trabajo adecuada, a una serie de soluciones preparadas en donde la concentración total del metal **M** es constante y la concentración de **L** es variable en cada solución. En la práctica una forma de llevar a cabo este método, es mediante una titulación en donde se adicionan volúmenes pequeños de una solución de **L** concentrada, de tal forma que la variación en la concentración de **M** sea lo más pequeña posible.

Para ilustrar el fundamento de este método, se parte de la Tabla 3.1. de variación de cantidades molares de la reacción de complejación. Considerando la definición de fracción^[23,24] de **L** agregado (x):

$$x = [\text{L}] \text{ total} / [\text{M}] \text{ total} \quad (8)$$

$$x = VZ\text{Co} / \text{Co}V_0 \quad (9)$$

$$xV_0 = VZ \quad (10)$$

la ecuación (10) es sustituida en la tabla 3.1 para transformarla en la tabla 3.2:

	M	+	n L	↔	M	L n
Inicio	VoCo					
agreg.)					VZCo	
AFE)	CoVo(1-x/n+ξ)				nξVoCo	CoVo(x/n-ξ)
FE)	ξVoCo				nξVoCo	CoVo(1-ξ)
DPE)	ξVoCo				CoVo(x-n+nξ)	CoVo(1-ξ)

Tabla 3.2 Tabla de Variación de cantidades molares para el método de Relaciones Molares

Las ecuaciones de absorbancia total y para las especies individuales son:

$$A_{total} = A_M + A_{MLn} \quad (11)$$

$$A_M = \epsilon^{\lambda}_{(M)} b [(CoVo/Vt) (1-x/n)] \quad (12)$$

$$A_{MLn} = \epsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [(CoVo/Vt) (x/n)] \quad (13)$$

Ahora estas expresiones están en función de la fracción x. Se considera que la Ley de Beer y de Aditividad se cumplen, la reacción es cuantitativa ($\xi \approx 0$), el ligante L no absorbe a la λ de trabajo ($\epsilon^{\lambda}_{(L)} \approx 0$) y $\epsilon^{\lambda}_{(MLn)} > \epsilon^{\lambda}_{(M)}$. Por tanto, las ecuaciones de absorbancia total y para cada especie en forma individual en cada punto de la valoración, quedan definidas como:

✓ Si $x = 0$

$$A_M = \epsilon^{\lambda}_{(M)} b [Co] \quad (14)$$

$$A_{MLn} = 0 \quad (15)$$

$$A_{total} = A_{(M)} = \epsilon^{\lambda}_{(M)} b [Co] \quad (16)$$

Si se define a $Co^* = [CoVo/Vt]$:

✓ Si $0 < x < x_{\text{punto estequiométrica}}$

$$A_M = \epsilon^{\lambda}_{(M)} b [Co^*(1-x/n)] \quad (17)$$

$$A_{MLn} = \epsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [Co^*(x/n)] \quad (18)$$

$$A_{\text{total}} = \epsilon^{\lambda}_{(M)} b [Co^*(1-x/n)] + \epsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [Co^*(x/n)] \quad (19)$$

$$A_{\text{total}} = \epsilon^{\lambda}_{(M)} b [Co^*] + (\epsilon^{\lambda}_{(MLn)} - \epsilon^{\lambda}_{(M)}) b [Co^*(x)] \quad (20)$$

Se toma en cuenta que $\epsilon^{\lambda}_{(MLn)} > \epsilon^{\lambda}_{(M)}$ y si se grafica la Absorbancia individual de M en función de x, da por resultado una línea recta de pendiente negativa y de ordenada al origen dada por la absorbancia inicial de M. La pendiente negativa se debe a la desaparición que sufre M al reaccionar con L y por tanto se alcanza una $A_M \approx 0$ cuando prácticamente todo M ha desaparecido.

En forma similar, si se grafica la Absorbancia de MLn en función de x, se tiene una línea recta de ordenada al origen igual a cero y de pendiente positiva debido al aumento de MLn.

Finalmente, si se grafica la Absorbancia total del sistema en función de x, dada por la suma de las absorbancias de M y MLn, se obtiene una línea de pendiente positiva y de ordenada al origen igual a la absorbancia inicial de M.

✓ Si $x \geq x_{\text{punto estequiométrica}}$

$$A_M = \epsilon^{\lambda}_{(M)} b [\xi Co^*] = 0 \quad (21)$$

$$A_{MLn} = \epsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [Co^*] \quad (22)$$

$$A_{\text{total}} = \epsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [Co^*] \quad (23)$$

Nótese que después del punto estequiométrico, las funciones son independientes de x y por tanto sus valores de ordenadas al origen son iguales a una constante.

La figura 3.4. muestra una representación gráfica de cada una de estas funciones. En la realidad, el cambio de pendiente en el punto estequiométrico, depende de la cuantitatividad de la reacción; es decir, del valor del ξ . A medida que ξ sea más grande, la cuantitatividad, ($Q_{pe} = 1 - \xi$) de la reacción será menor. Asimismo, cuando los valores de $\epsilon^{\lambda}_{(MLn)}$ y $\epsilon^{\lambda}_{(M)}$ son semejantes, ambas pendientes tienden a cero (ver ecuación 20) lo que dificulta la definición del punto estequiométrico. En ambos casos el contraste de estas pendientes será pobre y la intersección será difícilmente observada. Es por esto, que este método está limitado para reacciones poco cuantitativas y para coeficientes de absorptividad similares.

Cálculo de la estequiometría (n).

En el punto de equivalencia, las absorbancias totales de las ecuaciones (19) y (23) son iguales y además la $A_M \approx 0$, es decir:

$$A_{total} = \epsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [Co^*(x/n)] = \epsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [Co^*] \quad (24)$$

$$\text{eliminando } Co^*, b, \epsilon^{\lambda}_{(MLn)} \text{ la conclusión final es: } n = x \quad (25)$$

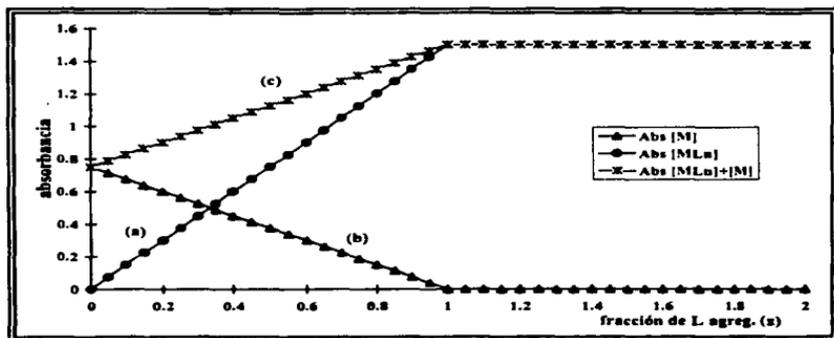


Figura 3.4. Representación gráfica de las funciones $A = f(x)$ de Relaciones Molares para el metal M, el ligando L y complejo MLn con estequiometría 1:1 para una reacción cuantitativa.

(a) $A_{MLn} = f(x)$ (b) $A_M = f(x)$ (c) $A_{total} = A_{MLn} + A_M = f(x)$

Limitaciones del Método.

En resumen, la aplicación de este método puede dar resultados incorrectos si no se toman en cuenta las siguientes consideraciones^[25].

- i) El metal M y el ligante L reaccionan formando solamente un complejo.
- ii) La constante de estabilidad es lo suficientemente grande como para poder considerar despreciable a ξ en la reacción.
- iii) A la longitud de onda de trabajo los coeficientes de absorción de las especies deben ser suficientemente diferentes como para poder observar la intersección.

Estas condiciones raramente son satisfechas para los sistemas reales y consecuentemente su uso es severamente limitado.

3.2.2.2. MÉTODO DE VARIACIONES CONTINUAS (*Método de Job*).

Este método es generalmente atribuido a Job^[26], pero los principios fueron realmente establecidos por Ostromisslensky^[27] y Denison^[28].

El procedimiento clásico de este método consiste en preparar soluciones que contengan a M y L en concentración total variable, pero de tal manera que la suma de ambas sea constante en todas las soluciones preparadas.

La tabla de variación de concentraciones molares para el método de Variaciones Continuas es:

	M	+	n L	⇌	M	L	n
inicio)	Co(1-x)						
agreg.)			xCo				
APE)	Co(1-x-x/n)		nεCo			Co(x/n)	
PE)			nεCo			Co(1/(n+1))	
DPE)			εCo		Co(x-n+nx)	Co(1-x)	

Tabla 3.3 Tabla de Variación de Concentraciones Molares para el método de Variaciones Continuas.

donde x es la fracción mol de L.

En el punto inicial.

✓ Si $x = 0$

$$A_M = \varepsilon_{(M)}^\lambda b [Co] \quad (26)$$

$$A_{MLn} = 0 \quad (27)$$

$$A_{total} = A_M = \varepsilon_{(M)}^\lambda b [Co]$$

Antes del Punto Estequiométrico:

✓ Si $0 < x < n/(n+1)$

$$A_M = \varepsilon^{\lambda}_{(M)} b [\text{Co}(1-x-x/n)] \quad (28)$$

$$A_{MLn} = \varepsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [\text{Co}(x/n)] \quad (29)$$

$$A_{\text{total}} = \varepsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [\text{Co}(x/n)] + \varepsilon^{\lambda}_{(M)} b [\text{Co}(1-x-x/n)] \quad (30)$$

En el Punto Estequiométrico:

✓ Si $x = n/(n+1)$

$$A_M = \varepsilon^{\lambda}_{(M)} b [\xi \text{Co}] \quad (31)$$

$$A_{MLn} = \varepsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [\text{Co}(1/(n+1))] \quad (32)$$

$$A_{\text{total}} = \varepsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [\text{Co}(1/(n+1))] + \varepsilon^{\lambda}_{(M)} b [\xi \text{Co}] \quad (33)$$

Después del Punto Estequiométrico:

✓ Si $x > n/(n+1)$

$$A_M = \varepsilon^{\lambda}_{(M)} b [\xi \text{Co}] \quad (34)$$

$$A_{MLn} = \varepsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [\text{Co}(1-x)] \quad (35)$$

$$A_{\text{total}} = \varepsilon^{\lambda}_{(MLn)} b [\text{Co}(1-x)] + \varepsilon^{\lambda}_{(M)} b [\xi \text{Co}] \quad (36)$$

Cálculo de la Estequiometría (n).

Las ecuaciones (30) y (36) son iguales en el punto de equivalencia, además la $A \approx 0$ por lo tanto se puede despejar a x :

$$A_{\text{total}} = \epsilon^{\lambda}_{(\text{MLn})} b [\text{Co}(1-x)] = \epsilon^{\lambda}_{(\text{MLn})} b [\text{Co}(x/n)] \quad (37)$$

$$1 = x + x/n \quad (38)$$

$$x = n/(n+1) \quad (39)$$

En la tabla 3.4. muestra los valores de x para diferentes n :

<i>estequiometría (n)</i>	<i>fracción mol (x)</i>
1	0.500
2	0.667
3	0.750
4	0.800

De esta tabla podemos encontrar n a partir de la x donde se encuentre definido un cambio de pendientes en la gráfica; generalmente donde la absorbancia es máxima.

La figura 3.5 muestra una representación gráfica de la $A = f(x)$ para cada una de las especies y la absorbancia total del sistema. En este caso las funciones han sido trazadas asignando a $\epsilon_{(M)}$ y $\epsilon_{(\text{MLn})}$ valores muy diferentes ($\epsilon_{(M)} = 6000$ y $\epsilon_{(\text{MLn})} = 13000$). La longitud de onda elegida será tal que el $\epsilon_{(\text{MLn})}$ sea máximo y al mismo tiempo, mínimo para $\epsilon_{(M)}$. En todos los casos se puede observar, en el punto estequiométrico una definición en el cambio de pendientes, lo cual permite el cálculo de x y por tanto la determinación de la estequiometría del complejo.

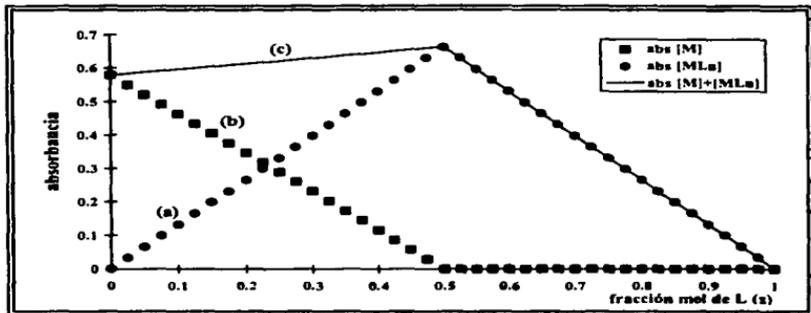


Figura 3.5. Representação Gráfica de las funciones $A = f(x)$ de Variaciones Continuas para el metal M, el ligando L y complejo ML_n con estequiometría 1:1 para una reacción cuantitativa.

$$(a) A_{ML_n} = f(x) \quad (b) A_M = f(x) \quad (c) A_{total} = A_{ML_n} + A_M = f(x)$$

En contraste con lo anterior, en la figura 3.6 se muestran las mismas funciones con valores de $\epsilon_{(M)}$ y $\epsilon_{(ML_n)}$ muy similares entre sí ($\epsilon_{(M)}=8500$ y $\epsilon_{(ML_n)}=10000$). Se puede observar que el contraste de pendientes se pierde a medida que estos coeficientes se asemejan. Esto dificulta el cálculo preciso de n .

Existen casos más sencillos donde solo absorbe una especie; un caso particular se muestra la figura 3.7 donde únicamente la especie absorbente es ML_n . La definición del cambio de pendiente depende al igual que en relaciones molares de la cuantitatividad de la reacción, es decir depende de ξ .

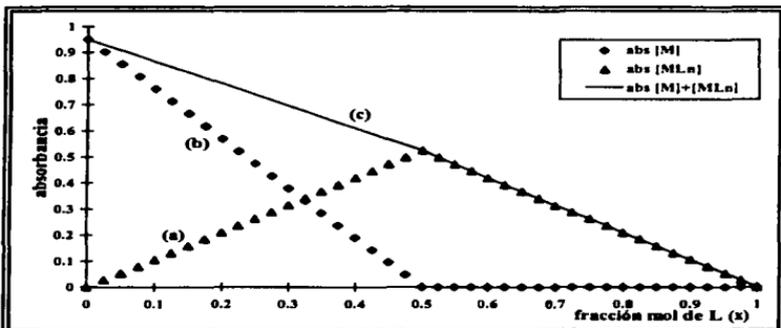


Figura 3.6. Representación gráfica de las funciones $A = f(x)$ de Variaciones Continuas para el metal M , el ligando L y complejo ML_n con estequiometría 1:1 para una reacción cuantitativa..

(a) $A_{ML_n} = f(x)$ (b) $A_M = f(x)$ (c) $A_{total} = A_{ML_n} + A_M = f(x)$

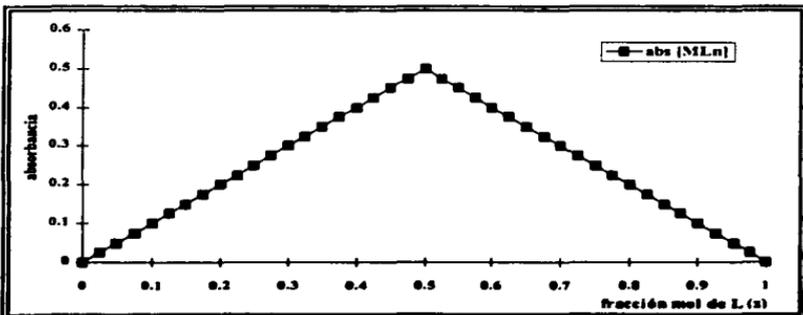


Figura 3.7. Representación gráfica de las funciones $A = f(x)$ de Variaciones Continuas para un solo complejo ML_n presenta absorbanza, con estequiometría 1:1 para una reacción cuantitativa.

Limitaciones del Método.

Algunas consideraciones generales que se deben tomar para la realización de las curvas son las siguientes:

- i) La reacción deber suficientemente cuantitativa y preferentemente con una sola estequiometría.

- ii) La λ a la cual se realiza la medición debe cumplir la condición de que los $E_{(M)}^{\lambda}$ y $E_{(MLn)}^{\lambda}$ sean suficientemente diferentes como para producir un cambio brusco de la pendiente, de lo contrario no se observa ningún cambio en la gráfica.

- iii) Cuando no se cumpla la condición de que exista una sola estequiometría se pueden hacer lecturas a diferentes longitudes de onda.

Si bien estos métodos pueden ser aplicados en la determinación de relaciones estequiométricas, así como de constantes de reacción; en el presente estudio sólo se emplearán para la determinación de la relación estequiométrica del complejo.

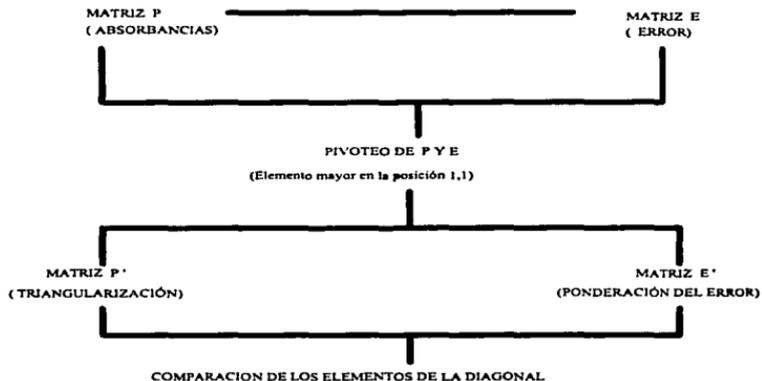
3.3. Programas Computacionales

Durante la elaboración de esta tesis se consideran el uso de programas computacionales que nos ayudarán al cálculo de la constante, el número de especies absorbente en solución y la naturaleza química del complejo. Dentro de los programas considerados están TRIANG y SQUAD.

3.3.1. TRIANG

El programa computacional TRIANG^[29,30] está escrito en lenguaje FORTRAN. Este programa estima el número de especies que absorben radiación electromagnética en el sistema, partiendo de los datos de absorbancia a diferentes longitudes de onda para distintas soluciones, y considera un error en las lecturas de transmitancia conocido como ΔT .

La manera que el programa establece si hay una especie química que absorbe radiación electromagnética es involucrando una comparación entre los valores de absorbancia y los errores asociados a las mismas, suponiendo que existe el cumplimiento de la Ley de Beer y la Ley de Aditividades a través del algoritmo siguiente:



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

En principio el error en las lecturas de transmitancia ΔT es igual a:

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

donde el error instrumental es igual al error que se comete en las lecturas de absorbancia y esta en función directa del espectrofotómetro empleado. El error volumétrico es asociado fundamentalmente al material de laboratorio usado en el experimento, para medir y manipular los líquidos. Es preciso recordar que se debe

tener cuidado en este valor de ΔT y considerar que la información proporcionada por TRIANG no es concluyente.

Para los datos espectrofotométricos obtenidos experimentalmente el valor óptimo de ΔT esta contenido en un rango de $0.003 \leq \Delta T \leq 0.010$ para una información confiable.

3.3.2. SQUAD

El programa computacional **SQUAD**^[29] creado por Legget^[31,32] permite mejorar la evaluación de manera más óptima los valores de las constantes de estabilidad a partir de datos de absorbancia obtenidos a diferentes longitudes de onda y un equilibrio químico propuesto. El programa es usado para la determinación de constantes de acidez, complejación, etc. y el estudio de equilibrios en sistemas multicomponentes.

El programa escrito en lenguaje FORTRAN, es capaz de calcular simultánea ó individualmente las constantes de estabilidad globales ($\log \beta_i$), para cualquier especie formada en el sistema por dos metales y dos ligantes como máximo, el modelo químico propuesto puede ser dependiente o independiente del pH. A la entrada del programa se alimentan coeficientes estequiométricos, el valor de la constante de estabilidad propuesto,

El refinamiento de las constantes se realiza por medio de la minimización de la suma de los residuos de absorbancia cuadráticos -por mínimos cuadrados no lineales- empleando un algoritmo de Gauss-Newton. La función U es definida como:

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

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 absorptividad molar por especie, y determina la concentración de cada una empleando el algoritmo de Newton-Raphson.

La convergencia se da si la diferencia en la minimización de un ciclo iterativo a otro difiere como máximo 0.001, Que el criterio anterior se cumpla no significa que se tiene un mejor refinamiento de constantes, debido a que se puede caer en un caso de una convergencia en un mínimo relativo.

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 de matriz

- 2) La desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ_{datos}) y las constantes ($\sigma_{\text{cte.}}$)
- 3) La desviación estándar por espectro (σ_{espectro}).
- 4) La desviación estándar sobre los coeficientes de absorptividad molar ($\sigma_{\text{coef.}}$).

El parámetro de correlación indica si existe una distribución conjunta de Y y la X; es decir, se determina la asociación entre variables. Puede valer de 0 a +1 y es una medida de la dependencia lineal entre las variables. Sin embargo un coeficiente igual a uno, no siempre significa un buen juego de constantes refinadas.

(σ_{datos}) es un indicativo de la validez del modelo químico propuesto; si se supone que este es correcto, entonces el intervalo en el cual se debe encontrar las desviaciones estándar es de ± 0.0001 a $\pm 0.0004^{133}$.

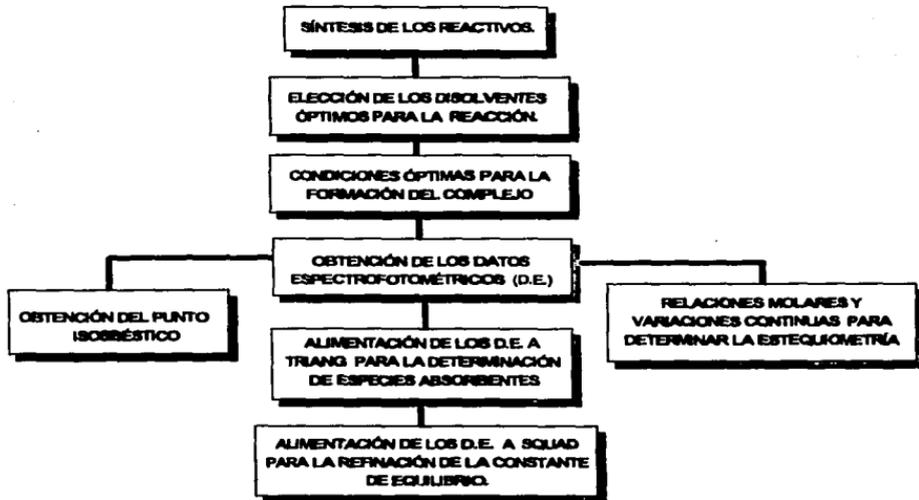
Braidanti y Brushei proponen que los valores de $\sigma_{\text{cte.}}$ del orden del 1% son aceptables, aunque este valor no siempre es fácil de lograr.

Los dos últimos parámetros estadísticos σ_{espectro} y $\sigma_{\text{coef.}}$ dependen de las desviaciones estándar en los datos de absorbancia y de las constantes.

El análisis estadístico que presente SQUAD, así como los intervalos que propone, están sujetos en gran medida a la precisión del espectrofotómetro empleado para las mediciones, de la cantidad de datos alimentados y, sobre todo, de la complejidad del sistema estudiado.

4. PARTE EXPERIMENTAL.

DIAGRAMA DE FLUJO



4.1. Síntesis de Reactivos.

4.1.1. SÍNTESIS DEL ÉTER CORONA.

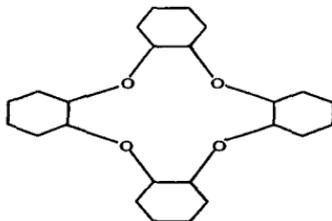
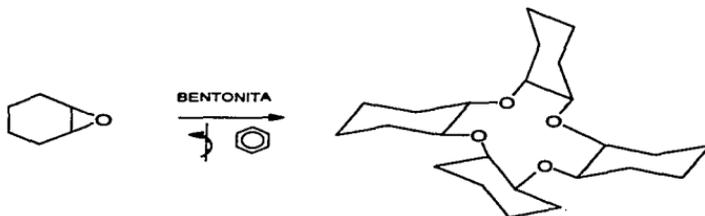


Figura 4.1. Éter Corona (Tetraciclohexan[b,e,h,k][1,4,7,10]tetraoxaciclododecano).

Estrategia Sintética. Establecida por el Grupo de Investigación del Prof. Enrique Ángeles.

La reacción para la obtención de este compuesto se efectúa colocando en un matraz bola de dos bocas 0.2 g. de NaCl ó KBr y 0.5 g. de bentonita (catalizador ácido de Lewis) previamente secados a 150 °C, suspendidos en benceno anhidro (Na°, benzofenona). Posteriormente, el óxido de ciclohexeno se agrega lentamente a la suspensión con la ayuda de un embudo de adición. La reacción se mantiene en agitación magnética por un lapso de 6 horas a temperatura ambiente en condiciones anhidras (atmósfera de nitrógeno). A continuación se presenta la reacción referida anteriormente en forma esquematizada en la figura 4.2.



*Figura 4.2. Síntesis del tetrámero
Tetraciclohexan[b,e,h,k][1,4,7,10]tetraoxaciclododecano.*

El monitoreo de la reacción es seguido mediante cromatografía comparativa en capa fina utilizando como referencia la materia prima hasta observar su total desaparición, a continuación la mezcla de reacción se filtra sobre celita para separar la arcilla de la mezcla de reacción, posteriormente, la celita se lava varias ocasiones con benceno.

El disolvente es eliminado a presión reducida, obteniendo un material blanco viscoso de aspecto cristalino, después se purifica mediante una cromatografía en columna empleando como fase estacionaria sílica gel y hexano como fase móvil, resultando la obtención de un material puro en forma de agujas de color blanco de apariencia cristalina. identificado posteriormente a partir de las pruebas espectroscópicas de rutina (I.R, RMN-H¹, RMN-C¹³, R-X, y espectrometría de masas) resultando en el compuesto de interés.

Algunos parámetros calculados para el Éter Corona son:

Momento dipolo (μ)	0.00 Debyes
	Hexano y Benceno (++)
Solubilidad	Agua, Acetato de Etilo, Acetona (-)
	Cloroformo, 1,2-dicloroetano (\pm)
Diámetro central	7 Amstrongs
Energía Total	9.93 Kcal/ mol.
Volumen de la Molécula	317.8 A ³
Volumen Elipsoidal	714.0 A ³
Refractividad Molar	108.5

4.1.2. SÍNTESIS DE ÁCIDO PÍCRICO^[34,35] (C₆H₃N₃O₇).

En un matraz de bola de una boca de 250 mL., se colocan 10.5163 g. de fenol (P.M. 94.00 g/mol.), y se agrega lentamente 14 mL. de ácido sulfúrico concentrado, y calentar suavemente en una mantilla por espacio de 30 min. para completar la formación total de los ácidos sulfónicos; la mezcla adquiere un color ámbar de aspecto aceitoso (indicativo de la presencia de ácidos fenolsulfónicos).

A la mezcla de ácidos fenolsulfónicos se le adicionan 42 mL de ácido nítrico concentrado; la adición se lleva a cabo lenta y cuidadosamente debido a la existencia de una reacción violenta con desprendimiento de gases de NO₂ (gases de color rojizo); todo este proceso se lleva a cabo en una trampa de gases. Al terminar de agregar el ácido nítrico, la mezcla se calienta suave y lentamente con agitación moderada hasta alcanzar una ebullición suave durante 2 hr., se deja enfriar y la solución de vierte en 50 g. de hielo; se observa un precipitado de color amarillo (ácido pícrico) el cual se filtra y se toma un punto de fusión de 116-122 °C.

Purificación del Ácido Pícrico.

La purificación del ácido pícrico se llevó a cabo mediante la recrystalización en acetato de etilo y n-hexano. El ácido pícrico se disuelve en una mínima cantidad de acetato de etilo previamente calentado en un baño María; posteriormente se adicionan cuidadosamente unas gotas de n-hexano hasta observar una ligera turbidez y se deja enfriar durante una hora en un baño de hielo; se lava el producto con acetato de etilo y se seca el producto a vacío durante 45 min. El punto de fusión del ácido pícrico fue de 118-120 °C que coincide con los valores reportados con la

literatura^{136,371}. Se obtuvieron 10.7 g. del ácido lo que corresponde a un rendimiento de 43.30%.

4.1.3. SÍNTESIS DE PICRATO DE LITIO (C₆H₂N₃O₇Li).

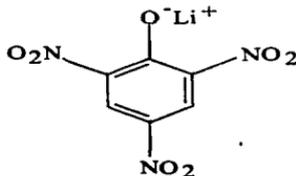


Figura 4.4. PICRATO DE LITIO

La síntesis de Picrato de Litio se llevó a cabo a partir de una reacción de neutralización entre Ácido Pícrico e Hidróxido de Litio en metanol según reportan Bruno Roland y Marcel Van Beylen^{140,411}. En el presente trabajo, el disolvente empleado fue etanol absoluto para tener un medio donde la sal cristalice en forma rápida (menor polaridad del solvente).

Las cantidades aproximadas que se deben mezclar de ambos reactivos, se determinan a partir de la curva de neutralización.

Las soluciones de prepararon de la forma siguiente:

- 1) Se pesan 0.0988 g. de Ácido Pícrico, se disuelven en etanol y se lleva a un aforo de 25 mL. La concentración es de 0.01725 M.

2) Se pesan 0.0490 g. de Hidróxido de Litio monohidratado , se disuelven y se lleva a un aforo de 50 mL con etanol. La concentración se determina al final de la reacción de valoración.

Neutralización del Ácido Pírico con Hidróxido de Litio monohidratado.

Se toma una alícuota de 20 mL de la solución de Ácido Pírico aproximadamente 0.01725 M y se neutraliza con Hidróxido de Litio de concentración 0.023 M. La reacción es seguida pH métricamente.

La curva obtenida se presenta en la figura 4.3.

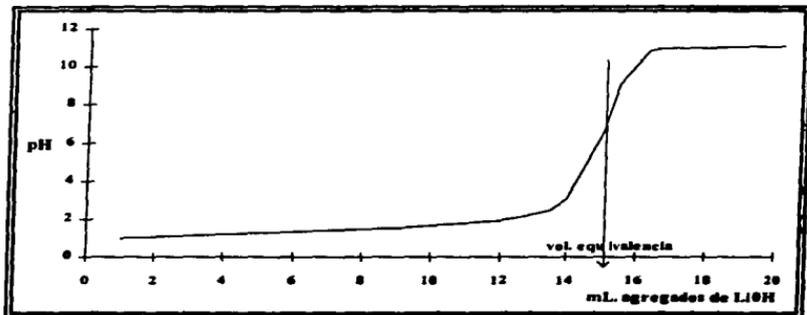


Figura 4.3. Curva de Neutralización de [Ácido Pírico]=0.01725 M con [Hidróxido de Litio]= 0.023M

El volumen de neutralización encontrado es de 15.00 mL., lo que corresponde a una concentración inicial de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ de 0.023 M. De lo anterior se concluye que para la neutralización total de Ácido Pírico (10.70 g.) se requieren 1.970 g. de Hidróxido de Litio monohidratado. Así, para la obtención del Picrato se procede de la siguiente manera:

Soluciones:

A) Solución de hidróxido de Litio: Se pesan 2.2 g. de Hidróxido de Litio y se disuelven en 200 mL. de etanol. La solución se mantiene en agitación durante 10 min. y calentando en baño María hasta obtener una solución homogénea.

B) Solución de Ácido Pírico: Se pesan 10.70 g. de Ácido Pírico se disuelven en 90 mL. de Etanol, se agita durante 10 min. hasta homogeneización total, de ser necesario calentar suavemente en un baño María.

Preparación de Picrato de Litio.

Se mezclan las soluciones anteriores y se obtiene una solución transparente de color amarillo-café, ésta se vierte a un matraz de bola y se destila el etanol excedente en un rotavapor, quedando un residuo de 50 mL. de color café intenso; se coloca el residuo en un vaso de precipitados de 100 mL. y se mantiene en frío durante toda una noche. Se recupera un precipitado amorfo de color amarillo-café que es lavado con n-hexano y se seca a vacío durante 45 min. El producto tiene un punto de fusión de 294-300 °C.

Recristalización de Picrato de Litio.

Se usa un sistema de acetato de etilo con n-hexano. En 100 mL. de acetato de etilo se disuelve el Picrato de Litio se agrega 0.50 g de carbón activado calentar durante 5 min., filtrar la solución sobre celita para eliminar las impurezas y evaporar el solvente hasta la mínima cantidad (30 mL. aproximadamente); adicionar unas gotas de n-hexano hasta que la solución se enturbie y enfriar en un baño de hielo; se filtra el precipitado de color amarillo y se lava con n-hexano y se seca a vacío durante 1 hr.; se toma una cromatografía en capa fina y como fase móvil acetato de etilo, encontrando diferencias entre este producto y el Ácido Picrico. El punto de fusión encontrado es de 293-296 °C, tomado en un equipo Fisher-Jones. *Este producto es empleado en el desarrollo de la tesis.*

Conclusiones sobre la síntesis del Picrato de Litio.

En la síntesis del Picrato de Litio, el producto final es un precipitado amorfo de color café-amarillo con un punto de fusión de 294-300 °C. Al recristalizar el producto en acetato de etilo y n-hexano, el aspecto del Picrato es otra vez un polvo amorfo, pero de color amarillo con un punto de fusión de 293-296 °C. A primera vista, el punto de fusión de los reactivos difiere con el del producto, y principalmente haciendo una comparación con el Ácido Picrico existe un aumento de aproximadamente 170 °C; esta diferencia indica la transformación de Ácido Picrico a Picrato de Litio como sal orgánica. En la literatura no fue posible encontrar algún dato confiable del punto de fusión del Picrato de Litio. Sin embargo, el punto de fusión no es un dato suficiente para estimar que la síntesis del Picrato se llevó a efecto. Para poder demostrar que el producto es el Picrato de Litio se caracteriza por algunos métodos espectroscópicos como IR y masas (Ver anexo)

Marcel y Roland^[40] reportan que el Picrato de Litio tiene dos bandas espectrales en el UV-Visible, con dos máximos a 325 y 402 nm., mismos que aparecen en el producto sintetizado. Además, se observa una banda adicional en la región del ultravioleta cercano con un máximo en 240 nm. A partir de estos datos se concluye que el producto obtenido es el Picrato de Litio.

4.1.4. DETERMINACIÓN DE LA PUREZA DEL PICRATO DE LITIO.

Posteriormente, debido a la sospecha de un posible contaminante en el Picrato de Litio usado, se procede a corroborar su pureza mediante una curva de calibración.

Realización de una Curva de Calibración de Picrato de Litio.

Para la curva de calibración, se recristaliza el Picrato de Litio dos veces con el procedimiento descrito en la sección de síntesis. Se seca durante 2.5 hr. a vacío y observa un solo producto por cromatografía de placa fina. El punto de fusión es de 294-296 °C. *Este Picrato de Litio se usa como estándar externo en la elaboración de la curva de calibración.*

Preparación de la soluciones estándar :

Se pesan 23.30 mg. de Picrato de Litio y se disuelven en 10 mL. de 1,4-dioxano grado espectrofotométrico. La concentración del Picrato de Litio es 9.913×10^{-3} M. De la solución anterior se toman los μL . reportados en la tabla 4.1. para realizar una curva de calibración en un intervalo comprendido entre 2×10^{-5} - 2×10^{-4} M. Todas las soluciones se llevan a un aforo de 10 mL. con 1,2-dicloroetano + 1% Dioxano.

Para la preparación de la muestra problema :

Se pesan 23.00 mg. de Picrato de Litio problema, se disuelven y se afora a 10 mL. en 1,4-dioxano y se toman 0.100 mL. de esta solución y nuevamente se lleva a un aforo de 10 mL. con 1,2-dicloroetano + 1% dioxano.

Tabla 4.1. de Valores de para una Curva de Calibración de Picrato de Litio.

$\mu\text{L. de [Pic. Lit.]} = 9.9913 \times 10^{-3}$	conc. Picrato de Litio (M)
00	0.0000
20	1.9827×10^{-5}
40	3.9653×10^{-5}
60	5.9480×10^{-5}
80	7.9306×10^{-5}
100	9.9133×10^{-5}
120	1.1896×10^{-4}
140	1.3878×10^{-4}
160	1.5861×10^{-4}
180	1.7844×10^{-4}
200	1.9827×10^{-4}

Se obtienen los espectros de todas las soluciones y el problema, se analizan los espectros trazados y se obtienen sus parámetros estadísticos encontrando los mejores a λ_{max} de 330 nm., la tabla 4.2 muestra éstos valores :

Tabla 4.2. Datos estadísticos para la curva de calibración de Picrato de Litio

parámetros estadísticos	
coef. de correlación r	0.9970
r^2	0.9941
$\sigma_{y/x}$	0.013444
ordenada (a)	0.001078
pendiente (b)	11779.06
desviación de la ordenada (σ_a)	0.009161
desviación de la pendiente (σ_b)	128.15
conc. calculada	9.7515×10^{-5}

La figura 4.5. muestra la curva de calibración experimental. La absorbancia medida para el problema es 1.1497 a 330 nm.; la interpolación de esta absorbancia da una concentración de $9.7515 \times 10^{-5} \text{M}$. La *Pureza del Picrato de Litio usado durante la tesis es de 99.65 %* ; este cálculo nos indica que la sal de Picrato de Litio es satisfactoriamente pura.

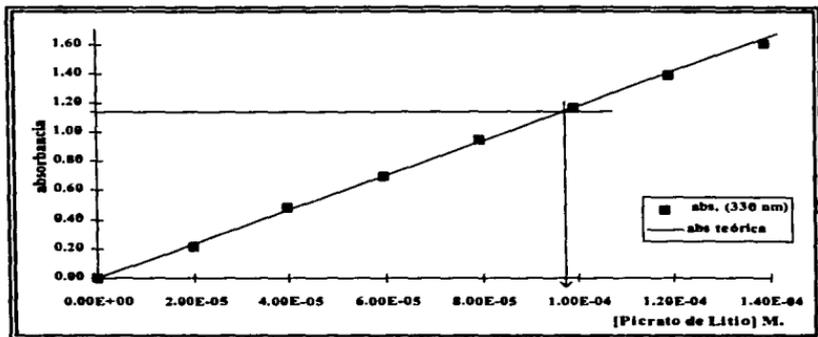


Figura 4.5. Curva de Calibración de Picrato de Litio Experimental.

4.2. Material y Equipo de Laboratorio.

SOLVENTES:

1,2-Dicloroetano (grado HPLC) 99.9%, Sigma Aldrich.

Diclorometano (grado HPLC) 99.9%, Sigma Aldrich.

Hexanos (mezcla de isómeros grado HPLC) 99.9%, Aldrich.

1,4-Dioxano (grado espectrofotométrico) 99.98%, Aldrich.

n-Hexano (grado Reactivo Analítico) 99%, Monterrey.

Éter Dietílico (grado Reactivo Analítico) 99%, Aldrich.

Cloroformo (grado Reactivo Analítico) 99%, Monterrey.

EQUIPO :

ESPECTROFOTÓMETRO PERKIN ELMER MOD. LAMBDA 18.

2 CELDAS DE CUARZO DE 1 cm.

BALANZA ANALÍTICA METTLER MT5

MATERIAL COMÚN DE LABORATORIO (Pipetas Volumétricas, Matraces aforados, agitador, vasos de precipitados, etc...)

4.3. Obtención de Datos Espectrofotométricos.

Con el fin de encontrar el medio de reacción mas adecuado, en una celda de cuarzo de 1 cm. de paso óptico se trazaron los espectros de los diferentes solventes, éstos se trazaron contra blanco reactivo aire. Los diferentes espectros se obtienen en las siguientes condiciones:

Intervalo de Longitud de Onda (λ): 200-500 nm.

Absorbancia Máxima: 2.00

Absorbancia Mínima: 0.00

Velocidad de Barrido: 120 nm/min.

Se realizan pruebas de solubilidad con diferentes disolventes para el Picrato de Litio y Éter Corona.

4.4. Preparación de Soluciones.

Preparación de una solución de 1,2-dicloroetano al 1% Dioxano :

Se pesan 2.500 g. de 1,4-dioxano grado espectrofotométrico y se disuelven en 1,2-dicloroetano grado HPLC y se lleva a un aforo de 250 mL., la solución se deja reposar durante 24 hr.

Preparación de la Solución de Picrato de Litio 0.0001 M. en 1,2-Dicloroetano + 1 % Dioxano como agente solvatante :

A) Solución de Picrato de Litio 0.01 M en 1,4-dioxano. Se pesan exactamente 23.70 mg. de Picrato de Litio y se solubilizan en aproximadamente en 5 mL. de 1,4 -Dioxano y se lleva a un aforo de 10 mL con el 1,4-dioxano.

B) Solución de Picrato de Litio 0.0001 M. en 1,2-dicloroetano al 1% de Dioxano. De la solución anterior (solución A) se toman con una micropipeta 0.100 mL. (100 μ L) y se mezclan con 5 mL. de la solución de 1,2-dicloroetano al 1% Dioxano; se lleva a un aforo de 10 mL. La concentración del Picrato de Litio es de 1.00834×10^{-4} M.

Preparación de una solución de Éter Corona 0.005 M en Hexanos grado HPLC (mezcla de isómeros) :

Se pesan 19.90 mg. de Éter Corona y se disuelven en 8 mL. de Hexanos (mezcla de isómeros), calentar suavemente en baño María hasta que la homogeneización sea completa; por ultimo llevar a un aforo 10 mL con solvente Hexanos. La concentración es de 5.0068×10^{-3} M.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

5.1. Ensayos de Solubilidad y Elección de Disolventes.

De acuerdo al momento dipolar calculado para el Éter Corona ($\mu = 0$), este es un compuesto no polar, en tanto que el Picrato de Litio es una sal orgánica y por tanto polar (soluble en agua, etc.). Considerando ambas características, es necesario encontrar un disolvente o mezcla de disolventes que permita solubilizar ambos reactivos y que al mismo tiempo exista una miscibilidad entre ellos.

Otra característica importante para la elección de los disolventes es que éstos deben ser transparentes a las radiaciones UV-Visible en un amplio intervalo de manera que no interfieran con la absorbancia de las especies en cuestión. En la tabla 5.1. se muestra las diferentes λ a partir de las cuales algunos disolventes puros empiezan absorber radiación electromagnética.

Tabla 5.1. Transparencia espectrofotométrica de algunos disolventes puros.

Nombre del Disolvente	λ (nm.)
Hexano	220
Hexanos (mezcla de isómeros)	210
Éter dietílico	230
Diclorometano	235
1,2-Dicloroetano	230
1,4-Dioxano	220
Cloroformo	250

En la figura 5.1. se muestran los espectros experimentales de estos disolventes, los espectros del éter dietílico (R.A.) y cloroformo (R.A.) no aparecen en la gráfica, debido a que presentan altas absorbancias desde una λ de 260 nm., muy probablemente porque contiene altas concentraciones de impurezas y por lo

tanto no son útiles para el estudio de nuestro sistema. Para el n-hexano grado reactivo analítico presenta absorbancias de mediana intensidad en longitudes de onda entre 240 y 270 nm. Debido a las impurezas presentes.

Debido a su alta pureza los disolventes 1,2-Dicloroetano, Diclorometano, 1,4-Dioxano y Hexanos (mezcla de isómeros), coinciden los valores experimentales de transparencia espectrofotométrica con los reportados en la Tabla 5.1; por lo tanto, dentro de éstos debemos hacer la elección de nuestro disolvente ó sistema de disolventes.

El Diclorometano empieza absorber desde una λ de 235 nm. lo cual no es conveniente, porque nos resta 10 nm. de intervalo de trabajo; además es un disolvente con bajo punto de ebullición y por tanto es demasiado volátil, por lo que no fue tomado en cuenta como disolvente del sistema.

Los disolventes que mejor cumplieron con las características antes mencionadas, fueron los Hexanos (HPLC) para la disolución del éter; el 1,2-dicloroetano y el 1,4-Dioxano para el Picrato de Litio. No obstante, al mezclar estos los disolventes Hexanos y 1,2-Dicloroetano se observó una ligera turbidez debida al Picrato de Litio, la cual se evitó adicionando a la disolución 1,4-Dioxano como agente solvatante al 1%.

La figura 5.2. muestra los espectros del 1,2-dicloroetano puro y con Dioxano al 1%. La comparación de ambos espectros muestra que el 1,4-Dioxano no modifica las propiedades espectrales del 1,2-dicloroetano y por lo tanto el usarlo como agente solvatante no afecta al sistema y sí permite la solubilidad del Picrato de Litio.

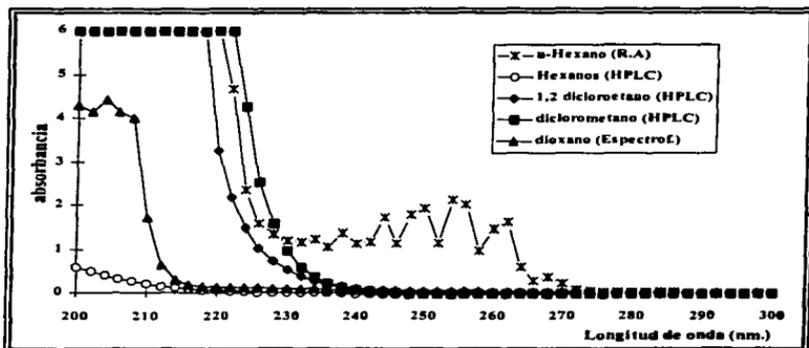


Figura 5.1. Espectros de algunos Disolventes Orgánicos Puros.

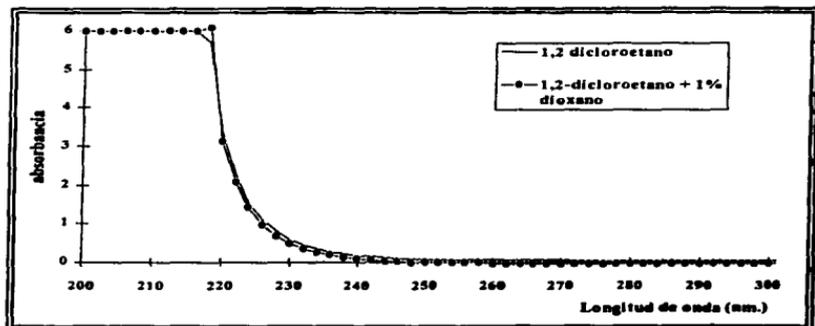


Figura 5.2. Espectros de 1,2-dicloroetano puro y con 1,4-Dioxano al 1%.

El espectro de una mezcla de disolventes compuesta por 1,2-dicloroetano (grado HPLC) y Hexanos (grado HPLC) presente el mismo aspecto que 1,2-dicloroetano, ya que la mezcla isomérica de Hexanos no presenta absorbancia en el intervalo de trabajo.

5.2. Análisis Espectral.

Espectro del Éter Corona Tetraciclohexan [b,c,h,k,] [1,4,7,10] tetraoxaciclododecano y Picrato de Litio puros.

Para poner en evidencia la existencia del complejo, en primer lugar se trazaron los espectros puros individuales del Picrato de Litio y Éter Corona puros; la figura 5.3. muestra los espectros correspondientes. El Éter Corona no presenta absorbancia alguna en el intervalo de λ estudiado (200-500 nm.). El Picrato de Litio, en cambio en este mismo intervalo presenta 3 bandas de absorbancia en 240, 325 y 402 nm.

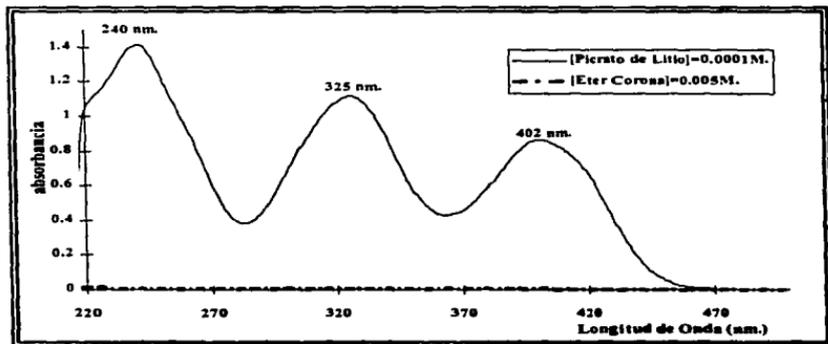


Figura 5.3. Espectros Experimentales de [Éter Corona] = 0.005 M. en Hexanos y [Picrato de Litio] = 0.0001 M en 1,2-dicloroetano.

5.3. Titulación del Picrato de Litio con Éter Corona

Antes de iniciar la experimentación de la formación del complejo, es necesario mencionar que antes de cada titulación es necesario calibrar el espectrofotómetro contra el blanco reactivo adecuado.

Se toman 3.00 mL. de la solución de **[Picrato de Litio]** \approx 0.0001 M. disueltos en 1,2-dicloroetano + 1% Dioxano y se vierten en la celda de cuarzo de 1 cm. y se traza el espectro a las condiciones previamente establecidas.

A la solución de Picrato de Litio presente en la celda, con una micropipeta de 5-40 μ L., se adicionan volúmenes de 5 en 5 μ L. de Éter Corona de concentración 0.005007 M. hasta un volumen de 70 μ L. y después de este volumen las adiciones son de 10 en 10 μ L hasta finalizar con un volumen de 180 μ L. Después de cada adición de Éter se agita suavemente la solución, con un microagitador construido con un tubo capilar y se obtiene el espectro correspondiente. Se realiza una titulación nuevamente; este experimento es aprovechado también para el método de Relaciones Molares.

Formación del Complejo. Obtención de los Puntos Isobésticos.

En la titulación de una alícuota de 3.0 mL de **[Picrato de Litio]** \approx 0.0001 M disuelto en 1,2-dicloroetano + 1% Dioxano con **[Éter Corona]** \approx 0.005 M disuelto en Hexanos, se hacen 25 adiciones.

La figura 5.4 muestra la familia de curvas espectrales de la titulación. En este conjunto de espectros podemos apreciar la existencia de dos puntos isobésticos; el primero se observa en 332 nm. y el segundo en 382 nm. En la figura 5.5 se muestra un acercamiento de estos puntos.

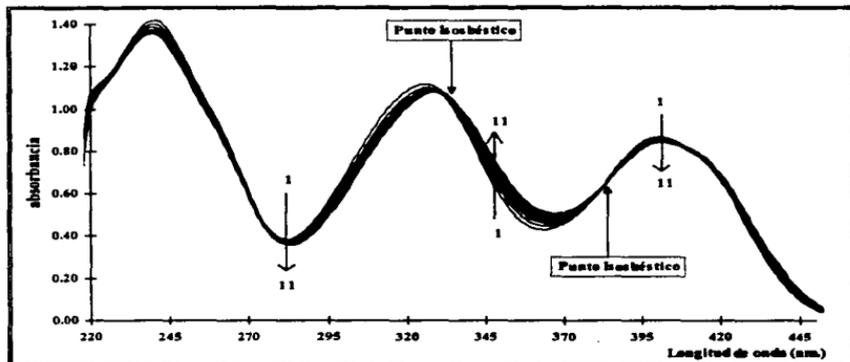


Figura 5.4. Puntos Isobésticos de la Titulación de [Picrato de Litio] $\approx 0.0001 M$ en 1,2-dicloroetano + 1 % de Dixano con [Éter Corona] $\approx 0.005 M$, en Hexanos.

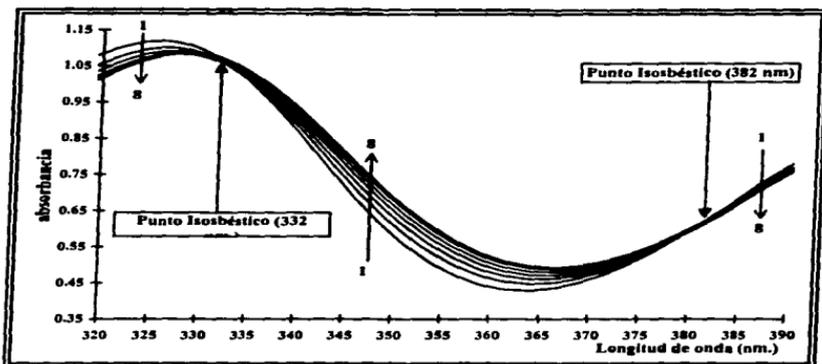


Figura 5.5. Acercamiento de los puntos Isobstésicos de la titulación de [Picrato de Litio] $\approx 0.0001 M$ en 1,2-dicloroetano + 1 % de Dioxano con [Éter Corona] = $0.005 M$, en Hexanos.

La presencia de estos puntos isobstésicos indica la existencia de al menos un equilibrio químico en el sistema, debido a la transformación química de una especie absorbente (Picrato de Litio) en otra especie absorbente (complejo Éter Corona-Picrato de Litio). Este hecho no es una prueba concluyente de la existencia de equilibrio químico, ya que durante la titulación, la mezcla de disolventes podría originar un cambio batocrómico que se apreciara como un "punto isobstésico".

Para comprobar si este fenómeno es debido a el efecto de disolvente o de reacción, se realizó una "titulación" del Picrato de Litio (disuelto en 1,2-dicloroetano + 1% Dioxano) agregando únicamente Hexanos, los espectros trazados se muestran en la figura 5.6.

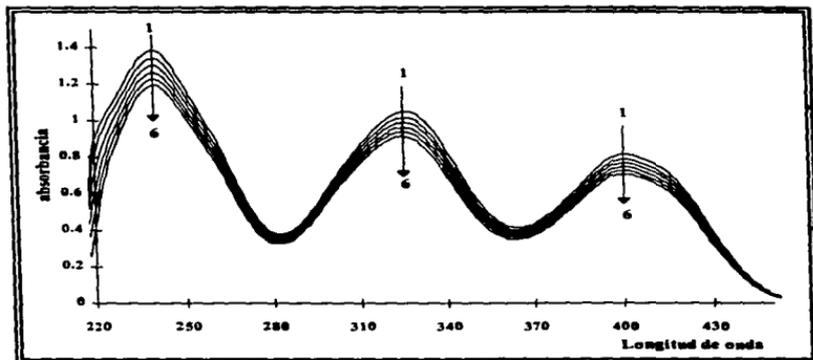


Figura 5.6. "Titulación" de [Picrato de Litio] ≈ 0.0001 M en 1,2-dicloroetano + 1 % de Dioxano con disolvente Hexanos(HPLC).

En esta figura se denota la ausencia de cualquier punto isobéptico y sólo se observa el efecto de dilución. De aquí se concluye que los cambios producidos en los espectros son debidos a la existencia de un equilibrio químico entre el Éter Corona y el Picrato de Litio.

El experimento se repite una vez más, encontrándose las mismas características.

5.4. Resultados de TRIANG.

A partir de los datos de espectros [$A = f(\lambda)$] obtenidos se usa el programa computacional TRIANG para determinar el número de especies absorbentes en el sistema. Para ello se alimentaron los datos en dos intervalos que se consideran fundamentales. Como TRIANG acepta sólo 50 datos por 25 soluciones el primer intervalo se considera de 220 hasta 470 nm. tomando datos cada 5 nm. (para cada espectro); el segundo intervalo es de 320 a 420 nm. (donde existe mayor variación en los datos de absorbancia) tomando datos cada 2 nm.; estos intervalos son los mismos para las dos titulaciones realizadas. Ambos intervalos involucran a los dos puntos isobécticos. Los resultados a diferentes valores de ΔT están reportados en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Número de Especies Absorbentes calculados por TRIANG.

ΔT	NÚMERO DE ESPECIES ABSORBENTES			
	PRIMERA TITULACIÓN 220-470 (nm.)	TITULACIÓN 320-420 (nm.)	SEGUNDA TITULACIÓN 220-470 (nm.)	TITULACIÓN 320-420 (nm.)
0.001	2	3	3	2
0.002	2	2	2	2
0.003	2	2	2	2
0.004	2	2	2	2
0.005	2	2	2	2
0.006	2	2	2	2
0.007	2	2	2	2
0.008	2	2	1	2
0.009	2	1	1	1
0.010	1	1	1	1

En esta tabla se observa que la frecuencia relativa de especies absorbentes en ambos experimentos es de dos, de acuerdo con el intervalo de error de transmitancia $0.003 \leq \Delta T \leq 0.010$. Si se considera que el ΔT está dado por la suma del error instrumental debido al espectrofotómetro y del error volumétrico que depende del material de laboratorio, se puede tomar en cuenta un valor estimado óptimo de $\Delta T \approx 0.006$. No obstante, aun al considerar un mayor valor de ΔT , se observa que el número de especies absorbentes en el sistema es de 2. Una de ellas es desde luego el Picrato de Litio y la otra especie podría ser un complejo formado entre el Picrato de Litio y el Éter Corona.

Los resultados de TRIANG y la existencia de los puntos isobélicos, permitieron confirmar la existencia de un complejo *Picrato de Litio-Éter Corona*.

La relación estequiométrica del nuevo complejo, se intentó en principio determinar por los métodos clásicos de Variaciones Continuas y Relaciones Molares.

5.5. Método de Variaciones Continuas.

Para la utilización del método; se prepararon las soluciones adicionando los volúmenes indicados en la tabla 5.3, y se lleva a un aforo de 10 mL. con 1,2-dicloroetano + 1% Dioxano.

Las soluciones de partida son:

[Picrato de Litio] = 0.01008 (disuelto en 1,4-Dioxano)

[Éter Corona] = 0.00512 (disuelto en Hexanos)

Para cada solución preparada, se traza el espectro correspondiente, calibrando con el blanco adecuado.

Tabla 5.3. Valores para la Realización para el Método de Variaciones Continuas.

# de Sol. JOB	Vol. (mL.) PicLit.	Vol. (mL.) Éter	[PicLit] (M)	[Éter Corona] (M)
0	0.150	0.000	1.512×10^{-4}	0
1	0.140	0.020	1.412×10^{-4}	0.102×10^{-4}
2	0.130	0.040	1.312×10^{-4}	0.205×10^{-4}
3	0.120	0.060	1.210×10^{-4}	0.307×10^{-4}
4	0.110	0.080	1.109×10^{-4}	0.410×10^{-4}
5	0.100	0.100	1.008×10^{-4}	0.512×10^{-4}
6	0.090	0.120	0.907×10^{-4}	0.614×10^{-4}
7	0.080	0.140	0.807×10^{-4}	0.717×10^{-4}
8	0.070	0.160	0.706×10^{-4}	0.819×10^{-4}
9	0.060	0.180	0.605×10^{-4}	0.922×10^{-4}
10	0.050	0.200	0.504×10^{-4}	1.024×10^{-4}
11	0.040	0.220	0.403×10^{-4}	1.126×10^{-4}
12	0.030	0.240	0.302×10^{-4}	1.229×10^{-4}
13	0.020	0.260	0.202×10^{-4}	1.331×10^{-4}
14	0.010	0.280	0.101×10^{-4}	1.434×10^{-4}
15	0.000	0.300	0	1.536×10^{-4}

En este método, se grafica absorbancia total del sistema en función de la fracción mol de Éter Corona, a diferentes valores de longitud de onda de absorbancia máxima y vecinos a los puntos isobécticos. La figura 5.7. muestra el comportamiento de estas gráficas.

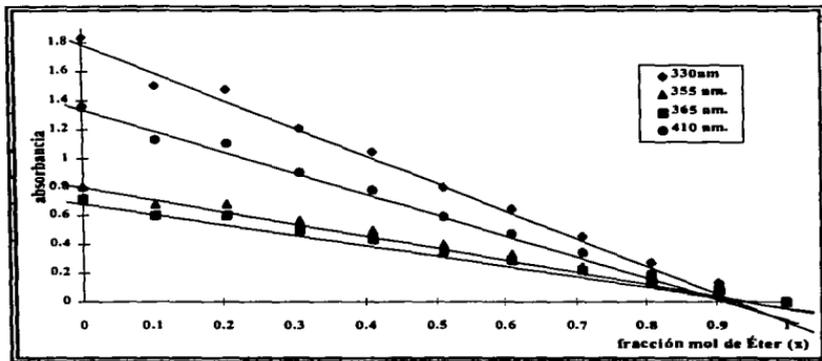


Figura 5.7. Gráfica Experimental del método de variaciones continuas para el complejo PicLit-Éter Corona a diferentes λ .

Como es de esperarse, no es posible visualizar ningún cambio de pendiente, debido a que existe un traslape importante de los espectros de Picrato de Litio y el complejo, debido a que todo el intervalo de λ de trabajo $\epsilon_M \approx \epsilon_{MLn}$ (Ver pág. 60).

Para comprobar lo anterior se realiza una simulación de las curvas de Variaciones Continuas para dos λ con los valores de los coeficientes de absorción

molar y la constante de formación calculados de SQUAD. Estas simulaciones son mostradas en la figura 5.8.

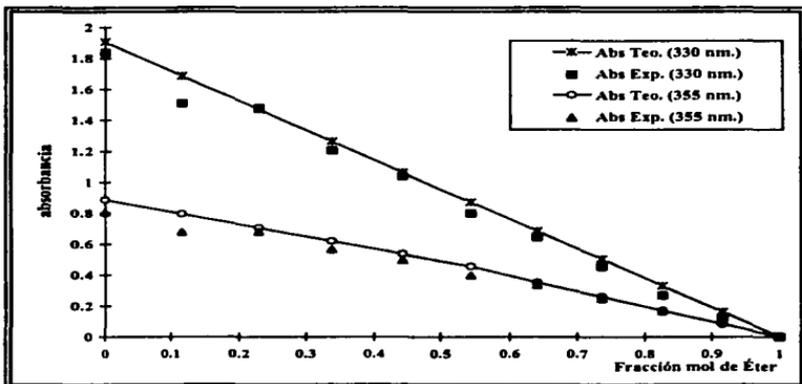


Figura 5.8. Simulación de las gráficas de Variaciones de Continuas a 330 nm. y 355 nm. con los valores de ϵ y $\log \beta$ proporcionados por SQUAD.

5.6. Relaciones Molares.

Para el experimento de Relaciones Molares las longitudes de onda de trabajo elegidas son las que permiten visualizar un cambio de pendientes más claro y definido. Las absorbancias experimentales son corregidas en cada punto por dilución.

En la figura 5.9 se puede observar la intersección de dos líneas rectas que corresponde al punto estequiométrico. La longitud de onda de trabajo (350 nm.) es la que permite visualizar una mejor definición de la intersección. La tabla 5.4. presenta las ecuaciones de las líneas rectas 1 y 2 para diferentes λ 's

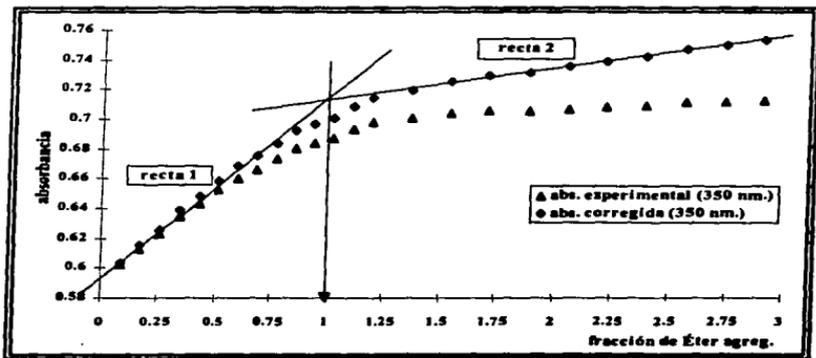


Figura 5.9. Gráfica Experimental para el método de Relaciones Molares para una λ de 350 nm. para el complejo PicLit-Eter Corona.

Tabla 5.4. Datos estadísticos para el cálculo de n para diferentes λ (nm.).

λ (nm.)	recta 1 (ABS.)	recta 2 (ABS.)	n calculada
340	$0.0862(x) + 0.8738$	$0.0180(x) + 0.9451$	1.05
345	$0.1147(x) + 0.7247$	$0.0199(x) + 0.8183$	0.99
350	$0.1180(x) + 0.5961$	$0.0204(x) + 0.6939$	1.00
355	$0.1197(x) + 0.5004$	$0.0201(x) + 0.5923$	0.92
360	$0.1029(x) + 0.4469$	$0.0190(x) + 0.5234$	0.91

El experimento de Relaciones molares permite establecer, en principio, una estequiometría $n:n$ (1:1) entre el Picrato de Litio y el Éter Corona.

5.7. Cálculo de la Constante de Complejación.

Con el conocimiento de la estequiometría del complejo, se procede a calcular la constante de equilibrio por medio del programa SQUAD, en que se considera la formación de un sólo complejo $\text{PicLit}(1)\text{Éter}(1)$. También se probaron otros valores de estequiometría, para los cuales el programa aborta o no converge.

RESULTADOS SQUAD.

Como la versión utilizada del programa SQUAD acepta 48 datos por 24 espectros, los datos espectrofotométricos son alimentados en dos intervalos de λ . El primero de 220 a 455 nm., tomando valores de absorbancia cada 5 nm.; el segundo de 320 a 414 nm. con valores de absorbancia cada 2 nm.. Este último intervalo comprende la región del espectro donde existe mayor variación en los valores de absorbancia. La convergencia del programa resultó óptima para ambos intervalos, así como para las dos titulaciones realizadas.

Las tablas 5.5. presentan los valores de $\log \beta_1$ calculados por el programa SQUAD para los dos intervalos de trabajo. Cada valor de β_1 calculada, depende del número de espectros que son alimentados al programa; para el primer valor de β fueron alimentados 24 espectros, para el siguiente 23 y así sucesivamente hasta la introducción de sólo 18 espectros. Se considera que los espectros con mayor información sobre la formación del complejo $\text{PicLit}(1)\text{Éter}(1)$ están antes del punto de equivalencia de la titulación.

Tablas 5.5. Resultados de $\log \beta$ para el Complejo Éter Corona-PicLit (1:1) para todos los casos obtenidos a partir del programa SQUAD.

Tabla A. Resultados de SQUAD de la primera Titulación λ (220-455 nm.).

No. Espectros	$\log \beta$	$\sigma_{cte.}$	U	$U/n(*10^{-5})$
24	4.61	0.04	0.027	2.37
23	4.52	0.03	0.018	1.67
22	4.75	0.04	0.020	1.89
21	4.67	0.03	0.013	1.28
20	4.86	0.05	0.015	1.58
19	4.78	0.04	0.009	1.03
18	4.74	0.04	0.007	0.77

Tabla B. Resultados de SQUAD de la primera Titulación λ (320-414 nm.).

No. Espectros	$\log \beta$	$\sigma_{cte.}$	U	$U/n(*10^{-5})$
24	4.53	0.02	0.016	1.40
23	4.50	0.02	0.009	0.83
22	4.63	0.02	0.013	1.18
21	4.60	0.02	0.007	0.65
20	4.71	0.03	0.010	1.04
19	4.68	0.02	0.005	0.53
18	4.68	0.02	0.004	0.44

Tabla C. Resultados de SQUAD de la Segunda Titulación λ (220-460 nm.).

No. Espectros	$\log \beta$	$\sigma_{cte.}$	U	$U/n(*10^{-5})$
24	4.60	0.04	0.034	2.96
23	4.50	0.04	0.024	2.14
22	4.75	0.05	0.026	2.47
21	4.65	0.04	0.018	1.75
20	4.88	0.06	0.028	2.90
19	4.78	0.05	0.014	1.51
18	4.73	0.05	0.010	1.10

Tabla D. Resultados de SQUAD de la Segunda Titulación λ (320-414 nm.).

No. Espectros	$\log \beta$	$\sigma_{cte.}$	U	$U/n(*10^{-5})$
24	4.49	0.02	0.021	1.84
23	4.46	0.02	0.012	1.11
22	4.59	0.03	0.017	1.63
21	4.54	0.02	0.010	0.99
20	4.68	0.04	0.014	1.50
19	4.64	0.03	0.008	0.90
18	4.65	0.03	0.005	0.60

Todos valores reportados en las tablas, reflejan una buena convergencia con parámetros estadísticos adecuados. Asimismo, existe una tendencia muy similar entre ellos; sin embargo, analizando cada uno de los parámetros mas detalladamente y considerando ambas titulaciones se hacen los siguientes comentarios:

✓ De las dos titulaciones, la primera presenta mejores parámetros estadísticos; es decir, los valores de U , U/n y la $\sigma_{cte.}$, son los más pequeños.

✓ Para un mismo intervalo de longitud de onda, los valores de $\sigma_{cte.}$ son del mismo orden de magnitud, No obstante, para el intervalo de 320 a 414 nm. resultan ligeramente más pequeños.

✓ Dado que U es una medida del grado de acertividad del modelo propuesto en relación a la información experimental, entre menor sea el valor de U , el refinamiento de la constante es mejor.

Por otra parte, los valores de U también del números de datos alimentados, a menor número de datos, menor valor de U . Por tanto se calculó una U normalizada (U/n) independiente de este número de datos.

✓ De la Tabla A y B se observa que la U tiende a disminuir de un intervalo a otro. Esta disminución se debe en parte, a la calidad de los datos espectrofotométricos; pero también a la disminución del número de datos alimentados. Por tanto, es conveniente utilizar el parámetro normalizado de U . En nuestro caso, observamos una disminución de U normalizada del primer intervalo (220-455 nm.) al segundo (320-414 nm.), esto implica que el segundo intervalo tiene una mayor relevancia en la información de los datos.

En base a lo anterior se puede inferir que el primer intervalo (220-455 nm.) aunque contiene información sobre los puntos isobécticos, ésta es menor calidad con respecto al segundo intervalo (320-414 nm.).

✓ Finalmente, en base a lo anterior los mejores valores estadísticos son presentados en la Tabla B y de este conjunto de valores se eligió el de menor U normalizada y menor $\sigma_{cte.}$

Consecuentemente, el valor de la constante es:

$$\text{Log } \beta_1 = 4.68 \pm 0.02$$

5.8. Simulación de los Espectros del Picrato de Litio y Éter Corona.

A partir de los valores de los coeficientes de absorptividad molar calculados por el programa SQUAD, se simulan los espectros electrónicos para el Complejo PicLit(1)Éter(1) y el Picrato de Litio para los dos intervalos de trabajo (ver figuras 5.10 y 5.11). En estas figura se observa que existe un traslape muy importante entre ambos compuestos, lo que dificulta la determinación de constantes mediante el empleo de métodos convencionales como son relaciones molares y variaciones continuas, así como la determinación de la estequiometría por el método de variaciones continuas.

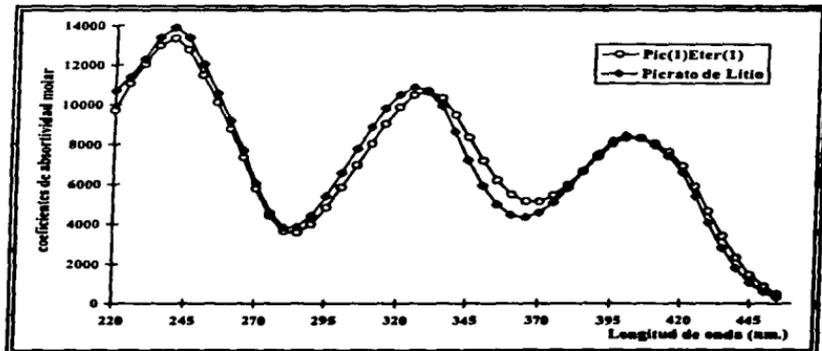


Figura 5.10. Espectros Electrónicos Teóricos del Complejo y del Picrato de Litio calculados a partir de los Coeficientes de Absorptividad Molar(s) obtenidos a partir de SQUAD ($\lambda = 220-455 \text{ nm.}$).

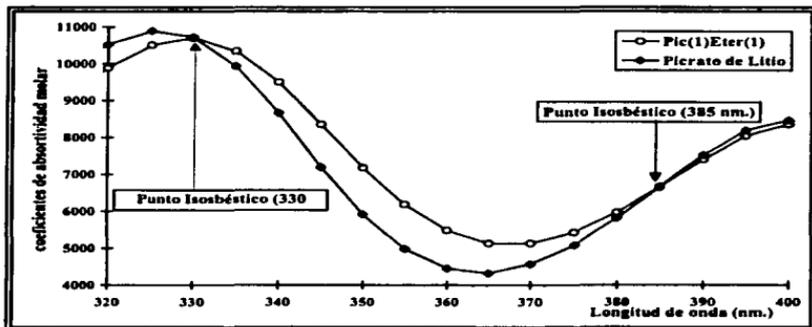


Figura 5.11. Espectros Electrónicos Teóricos del Complejo y del Picrato de Litio, calculados a partir de los Coeficientes de Absorptividad Molar obtenidos a partir de SQUAD ($\lambda=320-414$ nm)

Asimismo, con el fin de confirmar la confiabilidad de los resultados obtenidos, fueron simulados los espectros del Complejo y del Picrato de Litio y comparados con los espectros experimentales. En ambos casos, se observa una gran similitud entre los mismos (ver figuras 5.12 y 5.13).

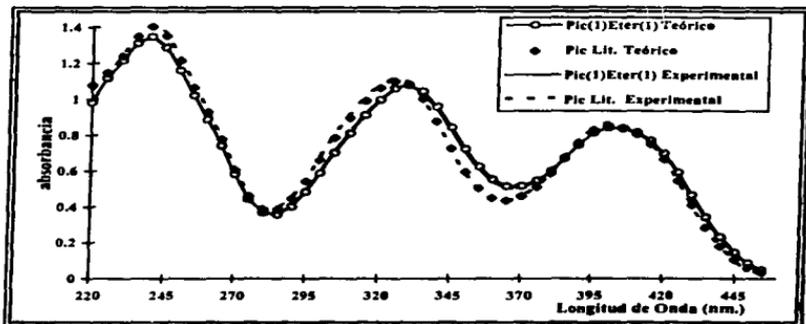


Figura 5.12. Espectros Simulados y Experimentales del Picrato de Litio y el Complejo para una concentración de $10^{-4}M$. ($\lambda = 220-455$ nm).

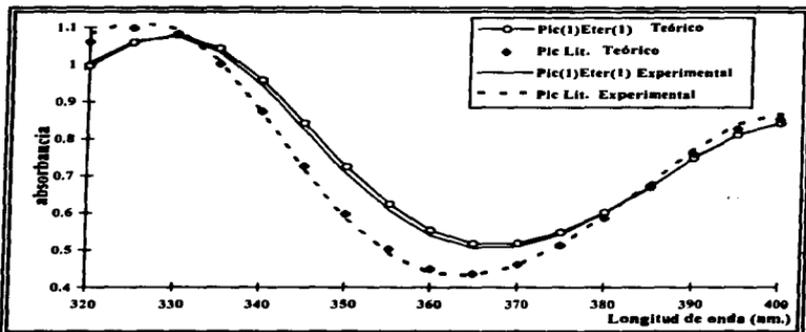


Figura 5.13. Espectros Simulados y Experimentales del Picrato de Litio y el Complejo para una concentración de $10^{-4}M$. ($\lambda = 320-414 \text{ nm.}$)

5.9. Naturaleza del Complejo.

Simultáneamente a este estudio y fuera de los objetivos de este tesis, en el Instituto de Química fue llevado a cabo un tratamiento mecánico-cuántico mediante un método semiempírico (AM1), con base a la teoría de orbitales moleculares. Los cálculos se realizaron en una supercomputadora CRAY 4 MP 4/432.

El estudio consistió en lo siguiente:

- ✓ La estructura del Éter Corona (Ver figura 5.14) es determinada por análisis de rayos X. Las matrices resultantes de este análisis se traducen a AM1, con el fin de realizar simulaciones que conducen a la elucidación del complejo.
- ✓ Se calcula la molécula del Picrato de Litio y se observa que el átomo de Litio esta unido a dos átomos de oxígeno; uno fenólico y otro nitro como se muestra en la figura 5.15.
- ✓ Se inicia una simulación con el fin de analizar la energía de interacción en función de la coordenada de reacción y a partir de los puntos mínimos de energía encontrar la conformación más estable del complejo e intermediarios.

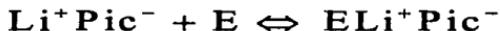
Aunque todavía no se tiene un resultado definitivo de este estudio, al parecer se forma un complejo "externo" que corresponde a un complejo casi plano de Picrato de Litio-Éter Corona de geometría trigonal planar con un ángulo diedro $O_{\text{fenólico}}-O_{\text{nitro}}-O_{\text{éter}}-\text{Litio}$ de $+8.448^\circ$, en el que el Litio se encuentra unido a un oxígeno del Éter Corona y a dos oxígenos del Picrato (la distancia del

$\text{Li-O}_{\text{éter}} = 2.158 \text{ }^{\circ}\text{A}$, $\text{Li-O}_{\text{fenólico}} =$ y $\text{Li-O}_{\text{nitró}} = 1.946 \text{ }^{\circ}\text{A}$). Esta estructura del complejo se muestra en la figura 5.16.

Por otra parte en la literatura, existen estudios espectrofotométricos y de rayos X que ponen en evidencia la formación de este tipo de complejos entre un éter corona y con el Picrato de Litio en solventes de baja polaridad ^[40].

La complejación del Picrato de Litio ocurre instantáneamente con dos puntos isosbéticos (302 y 382 nm.) con un cambio batocrómico con respecto a la banda central del Picrato de 325 a 330 nm. Este pequeño cambio probablemente se debe a que la posición del oxígeno del éter, favorece la formación de un complejo externo con el par iónico Picrato de Litio.

Así el equilibrio de formación propuesto sería:



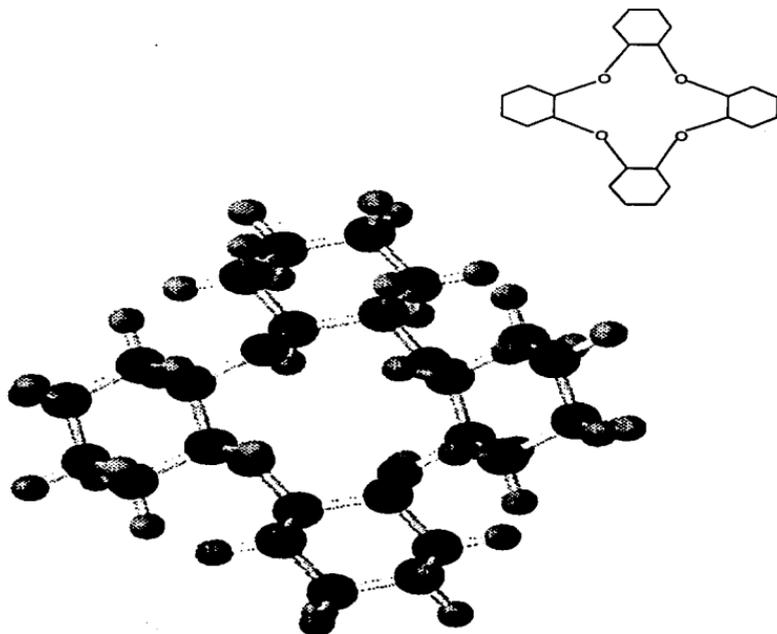


Figura 5.14. Estructura del Éter Corona Tetraciclohexan[*b,c,h,k*][1,4,7,10] tetraoxaciclododecano calculada por AM1

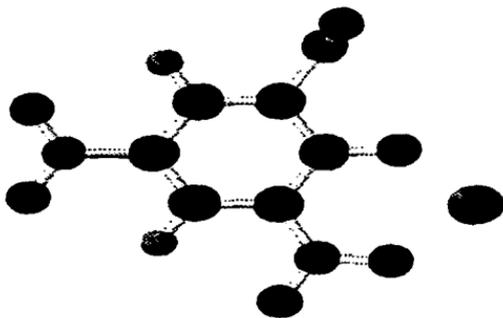
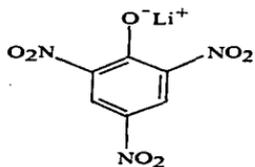


Figura 5.15. Estructura del Picrato de Litio calculada por AM1

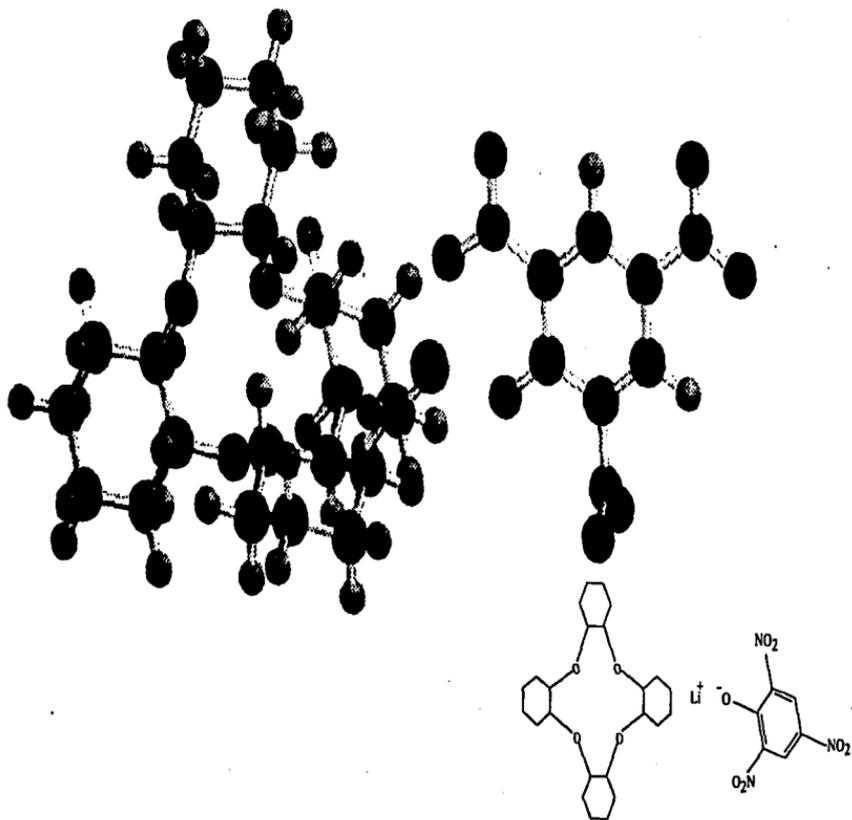


Figura S.16. Estructura del Complejo PicLi(1)Éter(1) simulada por AMI

6. CONCLUSIONES.

6. Conclusiones.

Se estableció una metodología para el estudio espectrofotométrico de un nuevo complejo Picrato de Litio-Éter Corona.

Se puso en evidencia la existencia del complejo Picrato de Litio-Éter Corona, a partir del comportamiento espectrofotométrico del sistema.

Se aplicó el programa TRIANG para la determinación del número de especies absorbentes en el sistema.

Se determinó una estequiometría n:n (1:1) para el complejo PicLit-Eter Corona mediante el método de Relaciones Molares. Se demostró la limitación del método de Variaciones Continuas para las características de nuestro sistema.

Se realizó el refinamiento de la constante de equilibrio mediante el programa SQUAD.

Se propone la existencia de un nuevo complejo con una estequiometría 1:1 entre el Picrato de Litio y el Éter Corona y con una constante $\log \beta = 4.68 \pm 0.02$.

Finalmente, mediante el apoyo de cálculos mediante AM1, se estableció una geometría trigonal casi planar para el nuevo complejo.

7. REFERENCIAS.

7. Referencias.

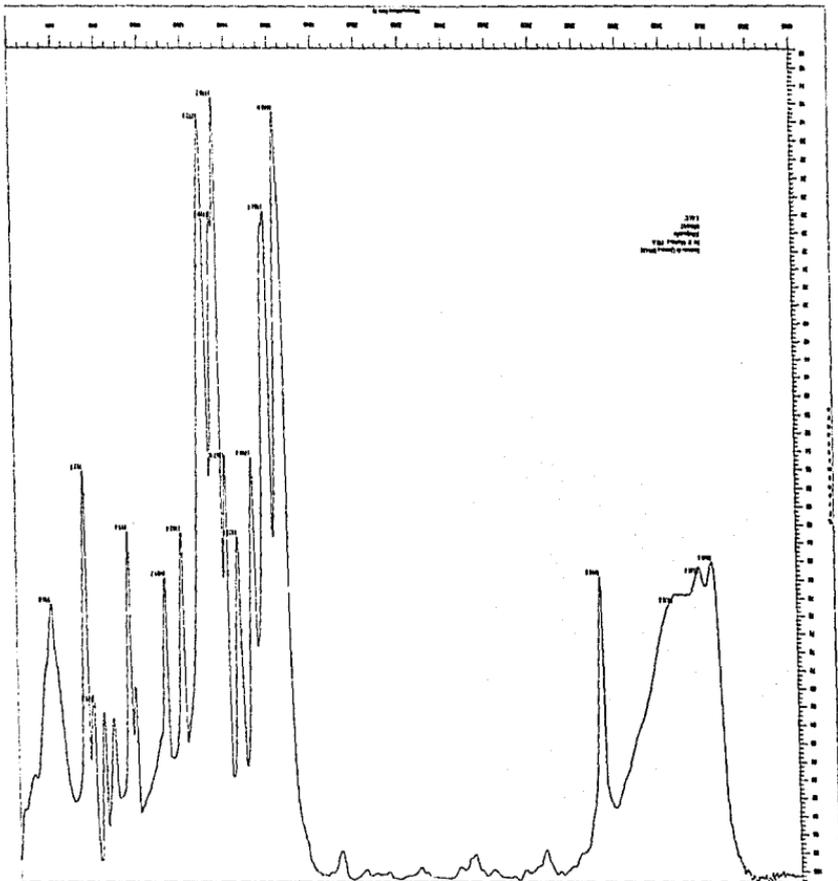
- 1) Velasco Becerra Micaela, " Isomerización de epóxidos, empleando una arcilla mexicana como catalizador" Informe de Servicio Social FESC-UNAM, 1995.
- 1) C. J. Pedersen. *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 386, (1972).
- 3) I. M. Kolthoff. *Analytical Chemistry*, **51**, 1R-22R, (1979).
- 4) Y. Marcus y L.E. Asher. . *J. Phys. Chem.*, **82**, 1246-1254, (1978).
- 5) J. J. Christensen, J. O. Hill y R. M. Izatt. *Science*. **174**, 459-467, (1971).
- 6) Y.A. Ovchinnikov, V.T. Ivanov y A.M. Shlorob, "Membrane Active Complexones", Elsevier, Amsterdam, 1974.
- 7) H.J. Prestegard y I.C. Sunney. *Biochemistry*, **8**:10, 3921, (1969).
- 8) C. J. Pedersen. *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 7017, (1967).
- 9) J. J. Christensen, D. J. Eatough and R. M. Izatt. *Chemical Review*, **74**, 251, (1974).
- 10) H. K. Frensdorff. *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**:3, 4864, (1971).

- 11) H. P. Hopkins, Jr., D.V. Jahagirdar, and F .J. Windler. *J. Phys. Chem.*, **82**, 1254-1257, (1978).
- 12) C. J. Pedersen. *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 7017, (1967).
- 13) Wingrove A. y Caret R. " *Química Orgánica* " Ed. Harla, 1984.
- 14) I.M. Kolthoff. *Analytical Chemistry*, **51**, 5, (1979).
- 15) H.K. Frensdorff. *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 600, (1971).
- 16) J.M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 857, (1977).
- 17) J.M. Lehn, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 49, (1978).
- 18) R.M. Izatt, D.P. Nelson y J.H. Rytting, *J. Amer. Chem Soc.*, **93**, 1619, (1971).
- 19) B.T. Kilbourn, J.D. Dunitz, L.A.R. Pioda, *Journal Mol. Biol.*, **30**, 559, (1967).
- 20) E. Mei , L. Lui, J.M. Dye y A.I. Popov., *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 6532, (1977).
- 21) D.C. Harris, " *Análisis Químico Cuantitativo* ", Ed. Iberoamericana, 1992.
- 22) F.R. Hartley, C. Burgues., R.M. Alcock, *Solution Equilibria.*, Ellis Horwood Limited, 1980 New York U.S.A.

- 23) Kozo Momoki, Jun Sekino y Noboru Yamaguchi., *Analytical Chemistry*, 41, 1286-1299, (1969).
- 24) E. A. Harvey and D.L. Maning, *J. Amer. Chem Soc.*, 72, 1956, (1950).
- 25) H. McConnell, y N. Davidson, *J. Amer. Chem Soc.*, 71, 2703, (1949).
- 26) Job, P. *Ann. Chim.*, 2, 113, (1928).
- 27) Ostromisslensky, I. *Ber*, 44, 268 (1911)
- 28) Denison, R.B. *Trans. Farad. Soc.*, 8, 20-35,(1921).
- 29) Morales Pérez Adriana; "*Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales*". p. 25-27. Tesis FESC-UNAM, 1993.
- 30) Gúizado Rodríguez Marisol; "*Estudio espectrofotométrico del equilibrio tautomerico de azo compuestos en diversos disolventes por métodos computacionales*". p. 62-63. Tesis FESC-UNAM, 1996.
- 31).D.J. Legget y W.A.E. McBryde. *Analytical Chemistry*., 47, 1065-70, (1975).
- 32) D.J. Legget. "*Computational for Methods for Determination of Formation Constants*". USA, Plenum Press, 1985.

- 33) W.A.E. McBryde, *Talanta*, **44**, 979, (1974)
- 34) Vogel's, "*Textbook of Practical Organic Chemistry*", Ed. Logman, Scientific and Technical, USA. 1978.
- 35) Freser and Freser, "*Reagents for Organic Synthesis*". Jhon Wiley and Sonds, New York. USA.
- 36) Lange's Handbook, "*Manual de Química*", McGraw-Hill, México, D.F, 1990.
- 37) The Merck Index, U.S.A., 1970.
- 40) B. Roland M.V. and M.V Beylen. "*Conformational effects in Crown Ether Complexation of Lithium Picrate in Solvents of Low Polarity*". *J. Phys. Chem.*, **98**, 4707-4712, (1994).
- 41) B. Roland M.V., M.V Beylen and G. King. *J. Chem. Res.*, **43**, 338S. (1985).

8. ANEXOS.



Note: Dr-Roberto-Martinez-FIX505

Inlet: Direct

Ion Mode: EI+

Spectrum Type: Regular (MF-Linear)

FT: 2.48 min

Scan#: (62,76)

Temp: 226.3 deg.C

BP: m/z 57.0000

Int.: 74.25

Output m/z range: 33.0000 to 350.3378

Cut Level: 0.00 %

