

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

**DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE LAS  
CONSTANTES DE ACIDEZ DE UN AZOCOMPUUESTO  
NUEVO, 2-FENILAZO-4-FENILFENOL, EN MEZCLAS  
AGUA-ETANOL MEDIANTE MÉTODOS  
COMPUTACIONALES.**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO QUÍMICO**  
P R E S E N T A :  
**ARMANDO NOYOLA RIVERA**

ASESORA: M.en C. GUADALUPE PÉREZ CABALLERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MÉX.

2002

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# PAGINACION DISCONTINUA

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

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

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

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

Determinación Espectrofotométrica de las Constantes de Acidez  
de un azo compuesto nuevo, 2-Fenilazo-4-fenilfenol, en mezclas  
Agua-Etanol mediante Métodos Computacionales.

que presenta el pasante: Armando Noyola Rivera  
con número de cuenta: 9427623-9 para obtener el título de:  
Ingeniero Químico

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Méx. a 6 de marzo de 2002

PRESIDENTE

Dr. René Miranda Ruvalcaba

VOCAL

M. en C. Guadalupe Pérez Caballero

SECRETARIO

Dr. Guillermo Penieres Carrillo

PRIMER SUPLENTE

Dra. Adriana Morales Pérez

SEGUNDO SUPLENTE

Dra. Alma Revilla Vázquez

*Agradecimientos.*

*A Dios: Por brindarme la maravillosa oportunidad de vivir.*

*A mis padres: Gabriel y Gloria por darme su Amor, su Confianza y su Sacrificio sin el cual no hubiera sido posible terminar esta etapa de mi vida.*

*A mi familia: Por su apoyo incondicional, su confianza y sus palabras de aliento que son el mayor aliciente para continuar siempre adelante.*

*A ti: Por tu cariño, compañía y por haber compartido este sueño durante tanto tiempo*

*A mis amigos: Por su amistad y apoyo incondicional.*

*A las personas que siempre han estado a mi lado.*

## AGRADECIMIENTOS

---

*A mi asesora: M<sup>c</sup> en C. M<sup>c</sup>. Guadalupe Pérez Caballero. Por su tiempo, sus consejos pero sobre todo por brindarme su amistad.*

*Dr. René Miranda Ruvalcaba. Por sus valiosos consejos, pero sobre todo por la caracterización de la molécula.*

*Dr. Guillermo Penieres Carrillo. Por sus observaciones y por su tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.*

*Dra. Adriana Morales Pérez. Gracias por todo, en especial por su trabajo anterior sin el cual no sería posible haber alcanzado los objetivos planteados.*

*Dra. Alma Revilla. Por sus valiosas observaciones y en especial por brindarme su amistad.*

*A mis profesores por haber sido una parte importante en mi formación profesional.*

*Al señor: Draucín Jiménez Celi. Por el apoyo técnico proporcionado para la realización de esta tesis.*

*A la Sección de Química Analítica por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.*

*Al Instituto de Química de la UNAM. Por las facilidades para la obtención de los espectros sin lo cual esto no hubiera sido posible.*

*A la UNAM. Por ser mi Alma Mater.*

*Al Programa de Becas de Tesis de Licenciatura (PROBETEG). Por el apoyo otorgado a este proyecto.*

<b>SÍNTESIS.</b>	i
<b>GLOSARIO.</b>	ii
<b>INTRODUCCIÓN.</b>	1
<b>HIPÓTESIS.</b>	3
<b>OBJETIVOS.</b>	3
<b>Objetivo general.</b>	3
<b>Objetivos particulares.</b>	3
<b>CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.</b>	4
<b>1.1. Usos y aplicaciones de los azocompuestos.</b>	4
<b>1.2. Obtención y purificación.</b>	5
<b>CAPÍTULO 2. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS AZOCOMPUSTOS.</b>	8
<b>2.1. Propiedades ácido base.</b>	8
2.1.1. <i>Teoría de ácidos y bases de Brönsted y Löwry.</i>	8
2.1.2. <i>Teoría de ácidos y bases de Lewis.</i>	8
2.1.3. <i>Efecto del disolvente en las propiedades ácido-base de los azocompuestos.</i>	8
2.1.4. <i>Solvatación preferencial en mezclas de disolventes.</i>	12
2.1.5. <i>Parámetros empíricos de polaridad.</i>	12
2.1.5.1. <i>Parámetro <math>E_T(30)</math> o <math>E_T^N</math>.</i>	14
<b>2.2. Complejos.</b>	17
2.2.1. <i>Empleo de los azoderivados para la formación de complejos.</i>	18
<b>2.3. Estado de agregación.</b>	19
2.3.1. <i>Efecto de la concentración.</i>	19
2.3.2. <i>Efecto de la temperatura.</i>	21
2.3.3. <i>Efecto estérico.</i>	21
2.3.4. <i>Efecto del disolvente.</i>	21

<b>CAPÍTULO 3. DETERMINACIÓN DEL pH EN MEDIO SEMIACUOSO.</b>	22
<b>3.1. pH en medio acuoso.</b>	23
<b>3.2. pH en medio semiacuoso.</b>	25
<b>CAPÍTULO 4. MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE <math>pK_a</math>.</b>	29
<b>4.1. Espectrofotometría.</b>	29
4.1.1. <i>Punto isobéptico y equilibrio químico.</i>	30
4.1.2. <i>Determinación de la constante de acidez mediante datos espectrofotométricos.</i>	31
4.1.3. <i>Limitaciones del método espectrofotométrico.</i>	32
<b>4.2. Programas computacionales para la determinación de constantes de estabilidad.</b>	33
4.2.1. <i>Programa computacional TRIANG.</i>	33
4.2.2. <i>Programa computacional SQUAD.</i>	34
<b>4.3. Extrapolación del <math>pK_a</math> a medio acuoso.</b>	36
4.3.1. <i>Extrapolación de YASUDA-SHEDLOVSKY.</i>	36
<b>CAPÍTULO 5. PARTE EXPERIMENTAL.</b>	38
<b>5.1. Obtención, purificación y caracterización del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.</b>	38
5.1.1. <i>Obtención del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.</i>	38
5.1.2. <i>Purificación del 2-Fenilazo-4-fenilfenol</i>	40
5.1.3. <i>Caracterización del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.</i>	40
<b>5.2. Obtención de espectros.</b>	41
5.2.1 <i>Preparación de disoluciones para obtención de datos espectrofotométricos.</i>	41
<b>CAPITULO 6.RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</b>	42
<b>6.1. Discusión (Químico-Espectroscópica).</b>	42
6.1.1. <i>Espectrofotometría de absorción infrarroja (IR).</i>	42
6.1.2. <i>Espectrometría de masas.</i>	42
6.1.3. <i>Resonancia magnética nuclear.</i>	43



<b>6.2. Corrección de los valores de pH.</b>	46
<b>6.3. Características espectrales del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.</b>	47
<i>6.3.1. Espectros de absorción del 2-Fenilazo-4-fenilfenol en las mezclas etanol-agua.</i>	51
<b>6.4. Obtención de los valores de <math>pK_a</math> en las diversas mezclas etanol agua.</b>	54
<i>6.4.1. Determinación del número de especies absorbentes mediante TRIANG.</i>	54
<i>6.4.2. Determinación del <math>pK_a</math> en cada medio mediante SQUAD.</i>	55
<i>6.4.3. Diagramas de Distribución de Especies (DDE).</i>	56
<i>6.4.4. Simulación de los espectros experimentales del FFF.</i>	60
<b>6.5. Estimación de la constante de acidez del FFF en medio acuoso.</b>	61
<i>6.5.1. Extrapolación del <math>pK</math> en agua usando la función de YASUDA-SHEDLOVOSKY.</i>	61
<i>6.5.2. Extrapolación del <math>pK_a</math> a agua mediante Regresión Multiparamétrica.</i>	63
<b>CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.</b>	65
<b>CAPÍTULO 8. REFERENCIAS.</b>	66
<b>CAPITULO 9. APENDICE.</b>	69
<i>APÉNDICE I.</i>	69
<i>APÉNDICE II.</i>	76
<i>APÉNDICE III.</i>	79
<i>APÉNDICE IV.</i>	82
<i>APÉNDICE V.</i>	83

## SÍNTESIS.

La presente investigación propone la obtención típica de un compuesto azoico nuevo, 2-Fenilazo-4-fenilfenol (FFF) y su purificación por cromatografía en columna. Su estructura y pureza se corroboró por diversas técnicas espectroscópicas (RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ . IR.) y punto de fusión.

Dadas sus propiedades ácido-base, se determinaron espectrofotométricamente las constantes de acidez en mezclas etanol agua en el intervalo de 41 a 90 % en volumen de etanol. Este intervalo está dado por los límites de solubilidad del colorante. Para este fin, se obtuvieron los espectros de absorción en cada medio a diferentes valores de pH; a una fuerza iónica de 0.05 M; temperatura de 25°C y una concentración del colorante constante e igual a  $4.073 \times 10^{-5}\text{M}$ . El número de especies absorbentes fue determinado por el programa TRIANG y los valores de las constantes de acidez se refinaron mediante el uso del programa SQUAD. La existencia del equilibrio ácido base fue puesto en evidencia mediante la observación de tres puntos isobésticos debido a que cada forma ácido base presenta varios máximos de absorción.

Ya que el colorante no es soluble en agua, el valor de la constante de acidez en este disolvente fue determinado por dos métodos:

1. La extrapolación de Yasuda-Shelovsky.
2. Una regresión multiparamétrica involucrando el término de Kirwood, que mide las interacciones no específicas del disolvente y el parámetro empírico de polaridad normalizado  $E_T^N$ , relacionado con la acidez de Lewis, propuesto por Reichardt.

Así mismo, se realizó un experimento para conocer si el sistema presentaba equilibrio de interferencia debido a la dimerización del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.

## GLOSARIO.

A	Ácido de Lewis.
A y B	Constantes de la ecuación de Debye-Huckel.
$A_i^{\lambda}$	Absorbancia de la especie i a una longitud de onda $\lambda$ .
$a_i$	Tamaño del ión
$A^z$	Base de Brönsted y Löwry
b	Longitud del paso óptico.
Ci	Concentración del compuesto i en la disolución.
Co	Concentración total de 2-Fenilazo-4-fenilfenol en la disolución.
:D	Base de Lewis.
e	Carga del electrón.
E	Potencial de la celda.
$E^0$	Potencial estándar de la celda.
$E_j$	Potencial de unión líquida.
$E_T(30)$ .	Parámetro empírico de polaridad, el cual mide la acidez de Lewis.
$E_T^N$	Parámetro empírico de polaridad normalizado.
$\sum_N^S C_{sol}^0$	Energías específicas de solvatación de las diferentes especies.
$G_i^H, G_H^H$	Energías molares estándar de los reactivos en los medios I y II
HA $Z+1$	Ácido de Brönsted y Löwry.
HBA	Disolvente capaz de donar un enlace de hidrógeno. ( <i>Hydrogen bond donor</i> )
HBD	Par iónico entre el disolvente y el ácido $HA^{Z+1}$ .
$HS^+A^{Z-1}$	
I	Fuerza iónica en la solución.
$kT$	Energía de agitación térmica.
:	Ligando
$M^{Z+}$	Ion metálico M con carga $Z+$ .
$(M:L)^{Z+}$	Complejo.
$m_H$ .	Molalidad del ion hidronio
P	Luz emergente de la disolución.
$P_0$	Luz incidente sobre la disolución.

GLOSARIO

$p a_{H^+}$	Logaritmo negativo de la actividad del ion hidronio.
$pH^*$	Logaritmo negativo de la concentración del ión hidronio en el sistema semiacuoso.
$pH_d, pH_e$	Logaritmo negativo de la concentración de los iones hidronio en una disolución d y una disolución e respectivamente.
${}^S pK_a$	$pK_a$ del ácido HA en el disolvente S tomando como uno al coeficiente de actividad en el disolvente S a dilución infinita
${}^{vac} pK_{HA}''$ y ${}^{vac} pK_{HS}''$	Constantes intrínsecas de disociación de una sustancia, del disolvente protonado en el vacío y del protón solvatado, determinadas en el vacío.
${}^{vac} pK_{H_3O^+}''$	
$pska$	Logaritmo negativo de la constante de acidez de ácido HA, en una disolución no acuosa.
$r$	Radio de los iones solvatados $HA^{2+1}$ y $A^{2-1}$ y $HS^+$ .
$S$	Disolvente capaz de aceptar iones hidronio.
$T$	Transmitancia.
$TMS$	Tetrametil silano
$U$	Cuadrado de las diferencias de absorbancia entre la experimental y la propuesta por SQUAD.
$X_i$	Fracción molar del componente "i".
$Z$	Carga de la especie ácida $HA^z$ ,

## GLOSARIO

---

COSY	Correlación espectroscópica homonuclear ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ).
s	Señal simple.
d	Señal doble.
dd	Señal doble de doble.
m	Señal múltiple.
$\delta$	Desplazamiento químico.
eV	Electrón volts
HETCOR	Correlación espectroscópica heteronuclear ( $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ ).
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento.
m/z	Relación masa carga.
RMN $^{13}\text{C}$	Resonancia magnética nuclear carbono 13.
RMN $^1\text{H}$	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno.
UV	Ultravioleta.
NOESY	Espectroscopia de efecto nuclear de Overhause.
$\text{M}^+$	Ión molecular.

GLOSARIO

---

$\delta$	Valor de corrección entre pH en medio semiacuoso y pH en medio acuoso.
$\Delta E_j$	Potencial residual de unión líquida.
$\Delta G_I^\ddagger, \Delta G_{II}^\ddagger$	Energía de activación para la reacción de disociación del FFF en los medios I y II respectivamente.
$\Delta G_{I \rightarrow II}^\ddagger$	Energía de transferencia del complejo activado del medio I al medio II.
$\Delta G_{I,II}^R$	Energía de Gibbs de transferencia del medio I al medio II para los reactivos.
$\Delta G_T^{(0)}$	Energía libre de Gibbs de transferencia entre el disolvente y el vacío de las especies $HA^{z+1}$ y $A^{z-1}$
$\Delta T$	Error en las lecturas de transmitancia.
$\epsilon_i^{\lambda}$	Coefficiente de absorptividad de la especie "i" a la longitud de onda $\lambda$
$\frac{\epsilon_{sl} - 1}{2\epsilon_{sl} + 1}$	Término que toma en cuenta las interacciones electrostáticas entre el soluto y el disolvente.
$s_i, w_i$	Constante dieléctrica del disolvente S y del agua respectivamente.
$\gamma_H$	Coefficiente molal de actividad del ión hidronio
$m_H$	Coefficiente molal de actividad del ión hidronio
$s_{Cl}$	Efecto del medio.
$s_{Cl}$	Coefficiente molal de actividad del ión cloruro en el disolvente S.

### INTRODUCCIÓN.

El empleo de los azocompuestos ha tenido un sinnúmero de aplicaciones desde tiempos remotos. Estos compuestos han sido usados ampliamente en la industria para el teñido de toda clase de fibras naturales, como son algodón, seda, cuero, papel y sintéticas así como en la elaboración de pinturas [1, 2] entre otras. Además de estos usos convencionales, estos compuestos actualmente están teniendo repercusión en aplicaciones de alta tecnología relacionadas con sus propiedades de fotocromismos y termocromismo. Por ejemplo, son empleados como materiales con usos fotoeléctricos [3, 4].

En Química Analítica los azocompuestos son empleados como indicadores ácido-base en medio acuoso y/o en mezcla de disolventes [5-10], o como reactivos cromogénicos [2, 11], agentes extractantes, etc. En particular, en los métodos espectrofotométricos, la gran versatilidad de estructuras orgánicas puestas en juego, ha permitido emplear dichos ligandos como reactivos cromogénicos [12-14] en la determinación de trazas metálicas, como las tierras raras [15-19], níquel II, zinc II y cobalto II [11] entre otras

En la actualidad, es importante el estudio de nuevos ligandos orgánicos tales como los azoderivados, para mejorar la selectividad y sensibilidad de los diferentes métodos y técnicas de análisis químico. La optimización de una separación o determinación analítica requiere un conocimiento de sus propiedades fisicoquímicas como son el estudio de los equilibrios tautoméricos, ácido-base, complejación, etc. a fin predecir en forma adecuada la respuesta del sistema bajo determinadas condiciones experimentales.

El presente estudio reporta la obtención y purificación de un azocompuesto nuevo, el 2-Fenilazo-4-fenilfenol (figura 1), el cual al presentar un puente de hidrógeno intramolecular, tiene la posibilidad de presentar interesantes aplicaciones en termocromismo y fotocromismo [20]. Desde el punto de vista analítico, puede ser aplicado como indicador ácido-base en medios semiacuosos, como reactivo cromogénico para la determinación de trazas, como agente extractante, etc. [21].

## INTRODUCCIÓN

---

Debido a la escasa solubilidad del FFF en medio acuoso, la determinación del valor de sus constantes de acidez se llevó a efecto en mezclas alcohol agua, para su posterior estimación en medio acuoso por un método de extrapolación [22]. Para tal fin, se obtuvieron los espectros de absorbancia en diferentes mezclas etanol-agua en función del pH, los cuales fueron procesados a través de los programas computacionales TRIANG y SQUAD para la determinación del número de especies que absorben energía electromagnética y el refinamiento de los valores de las constantes de acidez respectivamente.



## **HIPÓTESIS.**

Tomando en cuenta las propiedades de absorción, ácido base, solubilidad y estabilidad del azocompuesto, 2-Fenilazo-4-fenilfenol, será viable la determinación espectrofotométrica de sus constantes de acidez en mezclas etanol agua mediante métodos computacionales.

## **OBJETIVOS.**

### **Objetivo general:**

Determinar espectrofotométricamente las constantes de acidez de un azoderivado nuevo, 2-Fenilazo-4-fenilfenol, en mezclas agua-etanol mediante métodos computacionales.

### **Objetivos particulares:**

- 1) Sintetizar, purificar y caracterizar al 2-Fenilazo-4-fenilfenol.
- 2) Establecer las condiciones experimentales adecuadas para el estudio de las propiedades ácido-base del FFF en mezclas etanol agua.
- 3) Determinar el número de especies absorbentes y las constantes de acidez del FFF mediante los programas computacionales TRIANG y SQUAD respectivamente, a partir de datos espectrofotométricos en mezclas etanol agua.
- 4) Obtener el valor de la constante de acidez del FFF en agua por extrapolación, a partir de los valores de sus constantes de acidez en mezclas etanol agua.

### **1.1. Usos y aplicaciones de los azocompuestos.**

Los compuestos azoicos son la clase más importante de colorantes para la industria textil, en la cual se emplean para realizar el teñido de diversas fibras entre las que se encuentran la lana, seda, cuero natural, etc. [3]. Los colorantes azoicos son también empleados en pinturas, plásticos, tintas de impresión y en la industria alimenticia entre otras.

Debido a su versatilidad y facilidad para modificar su estructura, su uso se ha difundido hacia áreas de alta tecnología, como se indica a continuación:

Los azocompuestos están ganando atención como materiales para aplicaciones no lineales y fotoeléctricas, especialmente para el almacenamiento óptico de información mediante láser [23]. Esta tecnología, desarrollada de manera importante en los últimos años, ha hecho posible el almacenamiento y reproducción de grandes cantidades de información. En general, esto es posible debido a la presencia de un complejo formado entre un metal y un azocompuesto; éste al absorber energía del láser, sufre una deformación térmica como es la descomposición, evaporación o disolución. De esta manera la información se puede almacenar en los diversos mecanismos como son los discos compactos y flexibles. El empleo de los azocompuestos como medios de almacenamiento de información se debe a la excelente sensibilidad y estabilidad que como medio óptico presentan los complejos de metales con azocompuestos [3].

Desde un punto de vista biológico, los azocompuestos pueden ser usados como modelos para entender cierto tipo de interacciones metal-enzima y la forma en la cual es posible el transporte de iones metálicos en medios biológicos [11, 24].

Los azoderivados son de interés en el análisis químico debido a su naturaleza cromogénica por lo que han sido muy empleados para realizar estudios de complejación de metales y para mediciones de la concentración de cationes mediante técnicas espectrofotométricas [13]. Recientemente, se ha explotado el efecto favorable que los surfactantes han mostrado en las características de los complejos entre metales y colorantes azoicos. Este efecto ha encontrado muchas aplicaciones analíticas, particularmente en el desarrollo de nuevos métodos para la determinación

de iones metálicos mediante indicadores cromogénicos en la presencia de varios surfactantes [2].

Su amplia utilidad de los azocompuestos está limitada por la falta de métodos eficientes para su síntesis [13].

## 1.2. Obtención y purificación [25].

Un compuesto químico aparece colorido [26] cuando absorbe energía radiante de longitud de onda que pertenece a la parte visible del espectro. En estas condiciones, la luz reflejada o transmitida por el compuesto produce la sensación de color.

La obtención del primer colorante sintético (malveína) fue realizada en 1856 por Perkin, el cual motivó especulaciones sobre la relación del color de un colorante y su constitución. El primer colorante azoico fue sintetizado en 1858 por Peter Griess. Unos años después, en 1876 Witt propuso su teoría de los cromóforos y auxócromos, que puede exponerse así:

Para que un compuesto sea colorido, tiene que poseer primero cierto agrupamiento de átomos, llamado cromóforo (del griego "portador de color") que le da la potencialidad para presentar color, además, debe poseer un sustituyente formado de sales auxócromas (del griego " que aumenta el color"), para la intensificación del color y el desarrollo de propiedades para el teñido.

Los cromóforos más comunes son:

- El grupo azoico  $-N=N-$
- El grupo nitroso  $-NO$
- El grupo nitro  $-NO_2$
- El grupo etilénico  $-C=C-$
- El grupo carbonilo  $-C=O$

Los azocompuestos poseen coloración intensa ya que el enlace  $-N=N-$  hace que los anillos aromáticos estén en conjugación, lo cual genera un sistema extendido de electrones  $\pi$  deslocalizados y permite la absorción de luz en la región del visible [27].

La química sintética de los colorantes azoicos envuelve 2 reacciones fundamentales las cuales son:

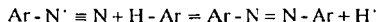
1) Formación de la sal de diazonio.

Las sales de arildiazonio se forman por la reacción de una amina aromática primaria con el ácido nitroso, a través del ión nitrosonio; las sales formadas son estables en disoluciones acuosas entre 0 y 10°C. A mayores temperaturas se descomponen.



2) Reacción de copulación:

Los iones de arildiazonio funcionan como electrófilos débiles en las reacciones de sustitución electrofílica aromática. Los productos tienen la estructura Ar-N=N-Ar, que contienen la unión -N=N- azo. Por esta razón a los productos se les conoce como azocompuestos y a la reacción se le llama reacción de copulación. Como las sales de diazonio son electrófilos débiles, sólo reaccionan con anillos muy activados. La reacción es la siguiente:



En la cual H-Ar' es un compuesto activado.

Purificación:

Las sales de diazonio son sumamente reactivas, por lo que sufren de reacciones laterales. Dependiendo de las condiciones de trabajo, el grupo diazonio puede ser remplazado por:

- Hidrólisis

La hidrólisis se efectúa cuando una solución de sal de diazonio se acidifica.

- Reacciones de reemplazo del grupo diazonio

## CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

---

Las sales de arildiazonio reaccionan con posibles impurezas de sales cuprosas (cloruro, bromuro y cianuro) para producir los correspondientes cloruros, bromuros y cianuros de arilo mediante una reacción conocida como reacción de Sandmeyer.

Debido a que la síntesis de azocompuestos presenta reacciones laterales, se debe de llevar a cabo la purificación de los compuestos. Los métodos de purificación que han sido empleados son cromatografía en columna y/o en capa fina [28], recristalizaciones sucesivas, evaporación y secado a vacío [29].

La cantidad de métodos que pueden ser empleados para la purificación es extensa pero la elección del método adecuado será una consecuencia de las propiedades físicas y químicas del compuesto.

## 2.1. Propiedades ácido base.

### 2.1.1. Teoría de ácidos y bases de Brönsted y Löwry [30].

De acuerdo a la definición de Brönsted y Löwry, un ácido puede ser definido como una sustancia capaz de donar un protón mientras que una base es aquella entidad que es capaz de aceptar un protón, como se expresa en el siguiente equilibrio:



Donde  $Z=0, \pm 1, \dots$

Debido a que en disolución el protón  $H^+$  no puede existir aislado, una reacción ácido-base podrá llevarse a cabo únicamente si se encuentra presente una base que tenga una mayor afinidad por el protón que la afinidad que la base  $A^z$  tiene por éste. Como la mayoría de los disolventes poseen propiedades ácido-base, la fuerza de los ácidos y las bases dependerá del medio en el cual estén disueltos.

### 2.1.2. Teoría de ácidos y bases de Lewis.

De acuerdo con Lewis un ácido es una molécula capaz de aceptar un par de electrones, mientras que una base es una molécula capaz de donar un par de electrones los cuales están en relación de acuerdo con el siguiente equilibrio:

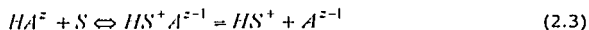


En donde A es el ácido; D la base y  $A - D^+$  el complejo ácido-base formado entre ellos. El complejo de Lewis (ácido-base) es formado por un traslapamiento entre el orbital ocupado del donador ( $:D$ ) y el orbital desocupado del aceptor (A).

### 2.1.3. Efecto del disolvente en las propiedades ácido-base de los azocompuestos [31].

Los azocompuestos son sustancias que presentan propiedades ácido-base las cuales se ven influenciadas por el disolvente en el cual estén disueltos, estos compuestos se pueden comportar como ácidos de Brönsted y por simplicidad se expresarán como HA.

El equilibrio de disociación de un ácido  $HA^z$ , con una carga z, en un disolvente S, capaz de aceptar iones hidrógeno, puede ser descrito por el equilibrio siguiente:



Los procesos que contribuyen a la disociación de un ácido en un disolvente fueron establecidos por Izmailov [32].

En su primera etapa, la dilución de un ácido ( $HA^z$ ) en un disolvente (S), consiste en una solvatación parcial del ácido  $HA^z$  por el disolvente S, dando lugar a la formación transitoria del par iónico  $HS^+A^{z-1}$ . De la completa dilución del ácido, resulta una total solvatación de estas moléculas y la ionización de algunas de éstas por la transferencia del protón del ácido al disolvente (S).

Dependiendo de la constante dieléctrica del disolvente ( $^s\epsilon$ ) y de las propiedades ácido base inherentes del propio ácido, será la cantidad de moléculas que se separarán para dar la forma ionizada del ácido y el disolvente protonado. Se puede asumir un ciclo de Born entre el disolvente y el vacío (en donde no existe la solvatación de las moléculas por el disolvente) para las diferentes especies que participan en el equilibrio. A partir de lo cual, se puede deducir la ecuación general que relaciona el  $pK_a$  del ácido en el disolvente S ( $^s pK$ ) con los factores principales que contribuyen para que su valor sea derivado.

La ecuación que resulta es muy complicada como para que pueda ser útil, pero usualmente se realizan algunas simplificaciones. Las consideraciones necesarias son:

- Que el coeficiente de actividad para el disolvente sea igual a la unidad (lo cual solo se cumple en disoluciones diluidas)
- Que las concentraciones de los pares iónicos ( $HS^+A^{z-1}$ ), y la especie ácida sin solvatar sean despreciables (lo cual solo se cumple en disoluciones diluidas de disolvente con moderada o alta constante dieléctrica, como son las mezclas de etanol agua).
- Los valores de la energía libre de transferencia  $\Delta G_r^0$  de las dos especies ácido-base  $HA^z$  y  $A^{z-1}$  entre el disolvente y el vacío son similares.

- El radio ( $r$ ) de todos los iones solvatados ( $HA^z$ ,  $A^{z-1}$ ,  $HS^+$ ) es de igual tamaño [33].

Con las simplificaciones anteriores se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{S}{S} pK_a = \frac{vac}{vac} pK_{HA}^o - \frac{vac}{vac} pK_{HS^+}^o - \frac{e(z-1)}{2.303({}^S \epsilon)rkT} - \frac{\sum_S G_{sol}^0}{2.303RT} \quad (2.4)$$

La notación anterior es de acuerdo a la nomenclatura más reciente de la IUPAC para la descripción de pH y  $pK_a$  [34]. Para la cual, los superíndices y subíndices deben de ser colocados en el lado izquierdo del término de la propiedad ( $pK_a$ ,  $G$ ,  $\epsilon$ ) y en donde "S" o "vac" estos se refieren al medio en el cual éstas son consideradas. Las propiedades ( $pK$  y  $G$ ) están referidas a la actividad en un estado de referencia, en el cual el coeficiente de actividad iónico es tomado como igual a uno a dilución infinita.

En la medición de pK/pH en medios no acuosos o en mezclas de disolventes, el estado estándar puede ser tomado como igual a uno en el medio en el cual las mediciones sean realizadas (S o vac) o referidas al agua (w). El estado estándar al cual se refiere, se indica por el subíndice del lado izquierdo de la propiedad a considerar.

La ecuación (2.4) muestra los cuatro factores más importantes los cuales afectan a la acidez de HA en el disolvente S.

Donde  $\frac{vac}{vac} pK_{HA}^o$  y  $\frac{vac}{vac} pK_{HS^+}^o$  son las constantes intrínsecas de disociación de la sustancia y del disolvente protonado en el vacío, determinadas en un estado de referencia en este caso al vacío, en el cual no existen efectos de solvatación, el término  $\frac{vac}{vac} pK_{HS^+}^o$  es el valor intrínseco de la basicidad del disolvente. Entre más grande sea el valor intrínseco del disolvente protonado, como una consecuencia la basicidad del disolvente se reduce, por lo cual el valor de la constante de disociación del ácido  $HA^z$  se vera reducida en este disolvente. El término  $\frac{e(z-1)}{2.303({}^S \epsilon)rkT}$  representa las interacciones electrostáticas entre los iones presentes en la disolución, los cuales dependen de:  $z$  la carga de la especie ácida  $HA^z$ , de la constante dieléctrica del medio  ${}^S \epsilon$ , y del radio de los iones  $r$ . En esta ecuación " $e$ " representa la carga del electrón y  $kT$  es la energía de agitación térmica [31, 35].



Las contribuciones de cada término dependen del valor de  $z$ . Si se tratara de una base protonada del tipo  $HA^+$ ,  $z=1$ , este término (el tercero) es nulo, debido a que el número de cargas se mantiene constante, por lo cual un cambio en la constante dieléctrica del medio manteniendo las demás interacciones de igual manera no debe de alterar el valor de la constante dieléctrica del medio.

Si  $z < 1$  (por ejemplo en un ácido neutro  $HA$  con  $z=0$ ), un incremento en el valor de la constante dieléctrica del medio, aumenta la acidez del ácido. El último término de la ecuación (2.4)  $\frac{\sum^s G_{solv}^0}{2.303RT}$ , cuantifica las energías específicas de solvatación de las diferentes especies que están presentes en el medio (por ejemplo, los enlaces de hidrógeno).

La ecuación anterior también puede ser empleada para determinar la basicidad de una base ( $A^{z-1}$ ) ya que está se encuentra relacionada directamente con la acidez de su ácido conjugado. La misma ecuación puede ser simplificada en muchas formas. Si un ácido está solvatado en disolventes de basicidad muy parecida (mismo valor de  $\frac{vac}{vac} pK_{HS^+}^0$ ) y con los mismos efectos específicos de solvatación hacia el soluto, la ecuación indica que se puede establecer una relación lineal entre los valores de  $\log pK$  y el inverso de la constante dieléctrica del medio ( $\frac{1}{\epsilon}$ ). Sin embargo, esto solo es posible en un caso hipotético, debido a que en la realidad no existen dos disolventes con las mismas características e interacciones hacia el soluto.

Comúnmente, uno de los disolventes es el agua (w) y la relación que se obtiene es la siguiente:

$$\log pK_{w}^s = \log pK_{HA}^w - \frac{vac}{vac} pK_{HS^+}^0 + \frac{vac}{vac} pK_{HS^+}^w - \frac{e(z-1)}{2.303(kT)} \left( \frac{1}{\epsilon^s} - \frac{1}{\epsilon^w} \right) - \frac{\sum^s G_{solv}^0 - \sum^w G_{solv}^0}{2.303RT} \quad (2.5)$$

En la cual se considera que el radio iónico  $r$  permanece constante cuando el ácido se transfiere del agua (w) al disolvente (S) y viceversa.

Para ácidos con la misma carga y radio los cuales además presenten los mismos efectos de solvatación, la ecuación anterior muestra que sus términos en agua y en el disolvente S difieren en solo una constante. Las dos primeras condiciones son muy comunes, pero es muy difícil encontrar a dos moléculas que presenten las mismas interacciones con el disolvente.

#### *2.1.4. Solvatación preferencial en mezclas de disolventes [31].*

La solvatación de un soluto en una mezcla de disolventes es mucho más compleja que la solvatación en un disolvente puro por lo que existen diversas teorías y modelos para este proceso [36, 37]. Pero en general todas ellas llegan a un punto en común, el cual es que cuando un soluto se disuelve en una mezcla de disolventes, el efecto de la solvatación específica determina la proporción de los disolventes que están presentes en la esfera de solvatación del soluto y es diferente a la del resto de la disolución. El soluto interactúa con una mayor fuerza con uno o más de los disolventes y es solvatado preferencial por estos disolventes, la solvatación preferencial es atribuida al exceso o la deficiencia de uno de los disolventes [35, 38-41]. Los valores de  $pK_a$ , dependen de la composición y de las propiedades de estos disolventes en la esfera de solvatación, por lo que éstos son muy sensibles a la solvatación preferencial.

Como ya se mencionó, el valor de  $pK_a$  de un soluto se ve influido por el medio en el cual se encuentre disuelto. En principio, esto depende de las propiedades de cada disolvente y normalmente se observa que el  $pK_a$  de un soluto solo presenta un comportamiento lineal dentro de intervalo de composición limitado de alguno de los disolventes. Las teorías desarrolladas en este sentido tratan de explicar la influencia del disolvente en dichos valores. Desafortunadamente hasta ahora, estas teorías no han sido totalmente satisfactorias, lo que ha dado lugar al establecimiento de diversas escalas empíricas de polaridad que han tratado de medir estos efectos a través de parámetros obtenidos experimentalmente.

#### *2.1.5. Parámetros empíricos de polaridad [42].*

Los químicos han tratado de explicar la estructura de los disolventes y sus interacciones con los solutos. Desde hace mucho tiempo, se ha observado que un cambio del medio provoca alteraciones en la dirección, en la extensión del equilibrio químico, en el orden, en la cinética de la reacción y en el comportamiento espectroscópico, lo que

pone de manifiesto el papel tan importante de los disolventes en la evolución de los procesos químicos.

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

Para establecer estas escalas se eligen procesos sensibles a los disolventes en los que se involucra un soluto de referencia. La elección de este soluto debe ser tal que trate de incorporar la mayor diversidad de interacciones específicas soluto-disolvente dentro de la esfera de solvatación. Estas interacciones son determinadas empíricamente a través de índices numéricos que nos dan una medida cuantitativa y comparativa de estas interacciones. Estos índices son denominados parámetros empíricos de polaridad y dan lugar a las diferentes escalas empíricas[30].

Existen escalas uniparamétricas que tratan de incorporar todas las interacciones entre el soluto y el disolvente en un parámetro único. En contraste, las escalas multiparamétricas asocian cada tipo de interacción soluto-disolvente con un parámetro propio y todos éstos en conjunto, proporcionan una imagen global del disolvente. Las aproximaciones uni y multiparamétricas aportan información complementaria y orientada al conocimiento de la magnitud y naturaleza de las interacciones entre el soluto y el disolvente.

Entre las escalas empíricas de polaridad uniparamétricas y multiparamétricas más empleadas, se encuentran la escala  $E_T(30)$  o  $I^{\delta}_T$ , y los parámetros de Kamlet-Taft ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$ ).

Éstos parámetros pueden ser medidos a través de desplazamientos espectrales de sus bandas de absorción que algunos solutos empleados como referencia presentan. Debido a la importancia que en años recientes estos grupos de parámetros han presentado, se hace aquí una breve descripción de cada uno de éstos. Para mayor profundidad en el tema el lector puede consultar las referencias correspondientes [30, 43].

### 2.1.5.1. Parámetro $E_T(30)$ o $E_T^{\delta}$ .

Dimeroth y Reichardt propusieron un parámetro de polaridad del disolvente que denominaron  $E_T(30)$ . Este parámetro mide principalmente la acidez de Lewis. El  $E_T(30)$  está basado en la energía de transición para la banda de absorción solvatocrómica de longitud de onda más larga del colorante betaína fenóxido N piridonio (figura 1).

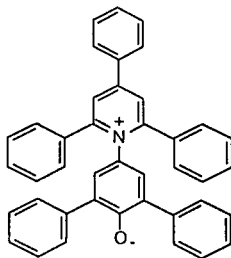


Figura 1. Estructura del colorante betaína fenóxido N piridonio.

De acuerdo con la ecuación:

$$E_T \text{ (kcal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} = h \cdot c \cdot \nu \cdot N_A = 2.859 \cdot 10^{-4} \cdot \nu \cdot \text{cm}^{-1} \quad (2.6)$$

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

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

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

$$E_T^N = \frac{E_{T(\text{disolvente})} - E_T(\text{TMS})}{E_{T(\text{H}_2\text{O})} - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_{T(\text{disolvente})} - 30.7}{32.4} \quad (2.7)$$

Donde TMS = Tetrametilsilano.

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

Debido a que en la betaína, la carga negativa del átomo de oxígeno fenólico está localizada, este colorante, además de las interacciones no específicas, mide preferentemente la acidez específica de los disolventes orgánicos. Por otra parte, al estar

<sup>1</sup> El colorante de Kosower's presenta un intervalo de desplazamiento de aproximadamente 171 nm cuando se cambia de cambio del *cis*-1, 2-dicloroetano a agua pura. El problema es que este colorante no es soluble en muchos disolventes no polares.

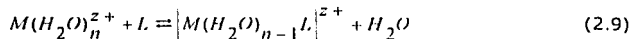
deslocalizada la carga positiva del piridinio, la basicidad de Lewis no puede ser medida por esta molécula. Es por eso que si la basicidad del sistema bajo estudio es relevante, tendrán que ser tomados en cuenta parámetros que sean sensibles a esta propiedad como lo es el parámetro  $B_{KT}$ .

## 2.2. Complejos [44].

Casi todos los iones metálicos pueden formar complejos coordinados con determinadas moléculas o iones. La sustancia que forma al complejo con el ión metálico se denomina ligando. Un ión metálico puede combinarse con uno o más ligandos. Se forman enlaces covalentes entre el ión metálico central y los ligandos. El ligando aporta los dos electrones para formar el enlace. El ligando es el donador del par electrónico y el ión metálico es el aceptor:



En realidad, al formarse el complejo el ligando sustituye a una o más moléculas de agua (o de disolvente) que rodean al catión metálico:



Con unas cuantas excepciones, los ligandos de los complejos de coordinación son átomos o grupos con uno o más pares de electrones no compartidos. Los iones halogenuro ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) son ligandos característicos, al igual que las bases nitrogenadas (amoníaco, aminas alifáticas, aromáticas, piridina, etc.), los iones hidroxilo ( $-OH$ ), los compuestos carboxilados ( $-COOH$ ), carbonilos ( $>C=O$ ) y algunos grupos funcionales que contienen azufre, fósforo o arsénico. En estos ligandos, el átomo donador suele ser el halógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo o el arsénico.

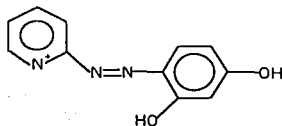
Algunos ligandos tienen más de un grupo de coordinación en su estructura. Los que tienen un solo grupo se denominan unidentados, los de dos, tres, cuatro son bi, tri y tetradentados respectivamente. Los ligandos multidentados originan anillos quelatos; los complejos se denominan complejos quelatos o simplemente quelatos.

Los quelatos pueden ser formados y extraídos en una mezcla de agua-disolvente inmisible mediante extracción líquido-líquido; éstos son a menudo coloridos por lo que pueden ser empleados para la determinación de la concentración de metales mediante espectrofotometría.

### 2.2.1. Empleo de los azoderivados para la formación de complejos.

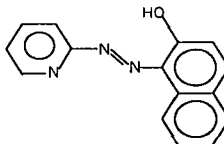
Los azocompuestos juegan un papel muy importante en química analítica, debido a que pueden ser empleados como reactivos cromogénicos.

Entre los reactivos cromogénicos más estudiados se encuentran los derivados del pirilidazo. Entre éstos destacan el 4-(2-pirilidazo)-resorcinol (figura 2a) (PAR) y el 1-(2-pirilidazo) naftol (figura 2b) (PAN) los cuales poseen propiedades complejantes. Dichos reactivos han sido empleados en la determinación analítica de más de 45 metales diferentes, así como en los procesos de separación de tierras raras por intercambio y extracción [17].



4-(2-pirilidazo)-resorcinol

Figura 2a. Estructura del PAR.



1-(2-pirilidazo)naftol

Figura 2b. Estructura del PAN.

Otro ejemplo, es la aplicación del 2,6-dicloroarsenazo (figura 3) el cual se ha empleado en la determinación de bismuto para generar un complejo de estequiometría 1:2 para el bismuto / azocompuesto [12].

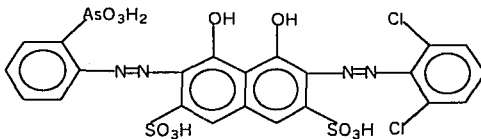


Figura 3. Estructura del 2,6-dicloroarsenazo.



### 2.3. Estado de agregación [45].

Ha sido conocido por muchos años que la mayoría de los colorantes orgánicos presentan en algunos casos en disoluciones acuosas desviaciones del comportamiento estricto de la ley de Beer. Estas desviaciones del comportamiento normal que se observan en los espectros de las disoluciones son generalmente interpretadas como el resultado de:

- La formación de dímeros y de agregados de mayor orden.
- Las interacciones que se presentan entre el azocompuesto y su ambiente; por ejemplo, las interacciones con el disolvente, con moléculas del mismo azocompuesto y con macromoléculas.

#### 2.3.1. Efecto de la concentración.

El estado de agregación de los azocolorantes es de extrema importancia en la biología, en la química de coloides y de superficie, en química analítica y en fotografía. Se han propuestos varios mecanismos para explicar las fuerzas de atracción entre los iones del colorante en disolución. El fenómeno de agregación ha sido atribuido a fuerzas del tipo de van der Waals, interacciones ión-dipolo, dipolo-dipolo, y fuerzas dispersantes debidas a la deslocalización de electrones de tipo  $\pi$ . Las fuerzas de repulsión son reducidas por la inclusión de iones cargados positivamente, y este efecto es más favorable cuando se adiciona una sal.

El grado en el cual estas fuerzas existen determina la posición del equilibrio de agregación, el cual depende de diversos factores entre los cuales se encuentran la temperatura, concentración de la disolución, impedimento estérico, la presencia de agentes surfactantes, el disolvente en el cual el experimento es realizado, entre otros [46].

Sin embargo, estudios anteriores han sugerido que las interacciones entre las moléculas del colorante no son la mayor fuerza impulsora detrás del fenómeno de agregación; si no las fuertes interacciones entre las moléculas de agua-agua que obligan a los colorantes en disolución a formar agregados. La explicación anterior también ha sido cuestionada debido a la fuerte evidencia que indica que las moléculas de agua simplemente acomodan los solutos polares dentro de su red de enlaces de hidrógeno.

En disoluciones más concentradas, la esfera de hidratación se destruye con mayor facilidad, por lo que se incrementa la frecuencia de las interacciones entre las moléculas de colorante, favoreciendo así la tendencia a formar agregados de dos o más moléculas [47].

En un colorante, la formación de dímeros depende de la forma tautomérica que predomine. La formación de dímeros entre dos moléculas de la forma hidrazo, se da a través de enlaces intermoleculares de hidrógeno. Esto da como resultado la reorientación del sistema de tal manera que los grupos hidrofílicos de la molécula ( $-\text{SO}_3^-$  y  $\text{OH}$ ) estén en contacto con el agua y la parte hidrofóbica de la molécula tienda a minimizar el contacto con el agua.

En disoluciones diluidas el enlace de hidrógeno intermolecular sufre de graduales alargamientos y posteriores diluciones causan el rompimiento del enlace de hidrógeno intermolecular el cual se convierte ahora en un enlace intramolecular favoreciendo así a la estructura del monómero (figura 4).

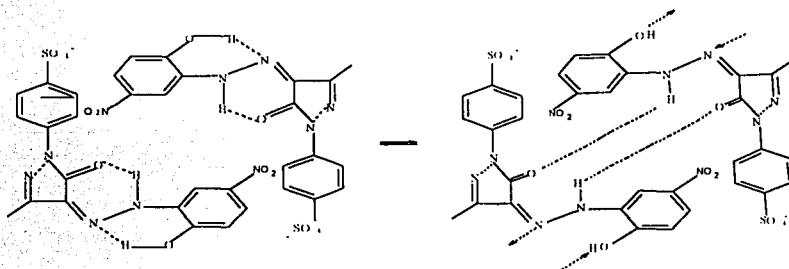


Figura 4. Equilibrio de dimerización del HANP.

### 2.3.2. Efecto de la temperatura [46, 47].

El efecto que la temperatura presenta en el equilibrio de agregación puede deberse a la siguiente explicación:

A temperaturas relativamente bajas predomina la forma de dímero; lo más probable es que a dichas temperaturas la longitud del enlace de hidrógeno intermolecular sea relativamente más corta y más estable. Al incrementar la temperatura de la disolución, se incrementa la energía de la molécula, se debilita el enlace de hidrógeno intermolecular, y consecuentemente facilita la disociación del dímero.

### 2.3.3. Efecto estérico [45].

El análisis de una serie de colorantes iónicos homólogos del arilazonaftol, permite la interpretación del efecto estérico en la estructura del dímero. Consideremos tres derivados con diferentes sustituyentes (figura 5). Estos compuestos son equivalentes en términos de interacciones electrónicas con la estructura del anillo, pero son diferentes en términos del tamaño físico.

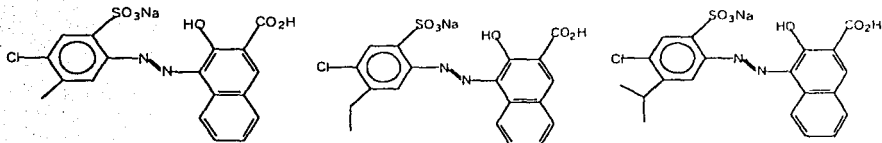


Figura 5. Derivados del arilazonaftol.

A partir de los resultados obtenidos, se concluye que existe una relación inversamente proporcional entre el tamaño del sustituyente y la estabilidad del dímero.

### 2.3.4. Efecto del disolvente [47, 48].

Las propiedades físicas del disolvente (micro-estructura, polaridad del enlace de hidrógeno, etc.) afectan el equilibrio de agregación a través de su efecto sobre los enlaces inter- e intramoleculares, los cuales existen en la forma del dímero y monómero, respectivamente. Entonces, el efecto que el disolvente presenta, es el de estabilizar en mayor grado a un tipo de enlace que al otro, o incrementar, reducir o bloquear la rapidez con la cual se alcanza el equilibrio, y acomodar una forma en el nivel de energía de activación y de factores estéricos más bajo posible.

### 3. DETERMINACIÓN DEL pH EN MEDIO SEMIACUOSO [49].

La mayor aplicación de los disolventes no acuosos ha sido en la volumetría ácido-base desde que en 1927-1928 se reportaron primeros trabajos sobre valoraciones en medio acético glacial. Sin embargo, el empleo de disolventes no acuosos para la determinación de las constantes de equilibrio ácido-base, es relativamente reciente.

Para que un disolvente pueda ser considerado para un análisis ácido-base, es necesario considerar algunas características, tales como:

1. Carácter ácido-base.
2. Constante dieléctrica.
3. Constante de autoprotólisis.

El equilibrio iónico en mezclas de disolventes es mucho más complejo que en disolventes puros; aún en el caso más simple del equilibrio de autoprotólisis en mezclas binarias, en donde pueden estar presentes cuatro diferentes procesos de transferencia del protón, a saber: la transferencia del protón del agua al agua, del disolvente no acuoso al mismo disolvente, del disolvente no acuoso al agua y finalmente la transferencia del protón del agua al disolvente no acuoso. El valor de la constante de autoprotólisis es importante puesto que ésta determina la escala normal de pH en cada disolvente [50].

Antes de entrar de lleno al tema de determinación de pH en medio no acuoso, revisaremos algunos conceptos en medio acuoso, que nos servirán como punto de partida para considerar la determinación de pH en medios no acuosos.

### 3.1. pH en medio acuoso.

En una nomenclatura rigurosa, se debe de hacer una distinción entre pH y  $pa_H$ . El primero es el valor de pH que es proporcionado por el equipo mientras que el segundo se refiere al logaritmo negativo de la actividad del ión hidronio.

$$pa_H = -\log(m_H \gamma_H) \quad (3.1)$$

Donde  $m_H$  y  $\gamma_H$  son la molalidad y el coeficiente molal de actividad del ión hidronio.

Debido a que a 25°C las diferencias existentes entre molalidad y molaridad son prácticamente despreciables, en disoluciones acuosas es común emplear concentraciones molares en la ecuación 3.1. Además, el coeficiente de actividad está formulado de tal manera que éste es igual a la unidad a dilución infinita:  $\gamma_H$  tiende a cero. De esta forma  $pa_H$  puede ser calculado a partir del valor de concentración del ión hidronio y del coeficiente de actividad para el mismo.

En disolución diluida el coeficiente de actividad puede ser calculado con la ayuda de alguna expresión de la ecuación clásica de Debye-Huckel :

$$p\gamma = \frac{A I^{1/2}}{\left(1 + a_o B I^{1/2}\right)} \quad (3.2)$$

Donde:

A y B son las constantes de Debye-Hückel,  $a_o$  es el tamaño del ión e I es la fuerza iónica en la disolución. Para soluciones acuosas  $A = 0.509$  y  $a_o B = 0.0329$ .

Para propósitos prácticos, el pH se define y mide operacionalmente en términos de una celda electromotriz (fem) completa compuesta de un electrodo indicador y uno de referencia; el electrodo más empleado para la determinación del pH es el de vidrio y como referencia el de calomel o el de  $Ag^+ | AgCl$  [51].

El potencial de la celda se representa mediante la correspondiente ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + 0.05916 \left( \text{p}a_{\text{H}} - \log a_{\text{Cl}^{-}} \right) + E_j \quad (3.3)$$

Definiendo  $E^{\circ'} = E^{\circ} - 0.05916 \log a_{\text{Cl}^{-}} \text{ref}$ , esto se puede hacer dado que estos valores supuestamente deben de permanecer constantes, para un mismo par de electrodos.

Resolviendo para  $\text{p}a_{\text{H}}$ :

$$\text{p}a_{\text{H}} = \frac{E - (E^{\circ'} + E_j)}{0.05916} \quad (3.4)$$

Aquí  $E_j$  es el potencial de unión líquida originado entre el puente salino de KCl y la solución de pH a determinar.

A partir de la ecuación 3.4 se puede definir de manera más formal el valor de pH operacional de una muestra desconocida ( $\text{pH}_d$ ) a partir de un pH de una disolución patrón ( $\text{pH}_p$ ).

Si asumimos que para un par dado de electrodos el valor ( $E^{\circ'} + E_j$ ) permanece constante cuando un estándar es remplazado por una solución desconocida, entonces se puede obtener la definición de pH operacional ( $\text{pH}$ ).

$$\text{pH}_d - \text{pH}_p = \frac{E_d - E_p}{0.05916} \quad (3.5)$$

La mayor aproximación cuando se emplea la definición de pH operacional es que el potencial de unión líquida entre el puente salino y la disolución es el mismo, para el patrón y la disolución desconocida, lo cual implica que los potenciales de unión líquida se cancelan entre ellos, lo cual no sucede estrictamente por lo cual la composición de la solución desconocida deba de ser lo más cercana posible a la del estándar para evitar así errores apreciables.

### 3.2. pH en medio semiacuoso.

De la ecuación de Nernst de la cual se deriva el valor de  $p\alpha_{H^+}$ , ecuación 3.3 únicamente dos parámetros cambian cuando se modifica la composición del disolvente, éstos son:

- El valor del potencial estándar de los electrodos empleados en la determinación del pH, los cuales se alteran por el cambio en la composición del disolvente.
- El coeficiente de actividad, éste cambia porque la constante dieléctrica del medio altera los valores de  $A$  y  $\alpha_{H^+}$  presentes en la ecuación de Debye-Hückel (ecuación 3.2) como se indica a continuación.

De acuerdo a las reglas de la IUPAC [52] el valor del producto  $\alpha_{H^+}$  es asignado a la temperatura adecuada según la convención de Bates-Guggenheim en términos de:

$$(\alpha_{H^+})_T = 1.5 * \left[ \frac{\epsilon^W \rho^S}{\epsilon^S \rho^W} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

En donde los superíndices W y S se refieren al agua pura y al disolvente,  $\epsilon$  es el valor de la constante dieléctrica y  $\rho$  es la densidad.

Ya que esto ha sido tomado en cuenta, se puede escribir la expresión formal para  $p\alpha_{H^+}$  de una disolución no acuosa de igual manera que se hizo para una solución acuosa, pero ahora se expresa como  $p\alpha_{H^+}^*$ .

$$p\alpha_{H^+}^* = \frac{E^W - E^S}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log \gamma_{Cl} \quad (3.7)$$

donde  $\gamma\alpha_{H^+} = m_{H^+} \gamma_{H^+}$

El nuevo coeficiente de actividad se acerca a la unidad a dilución infinita como es normal. De esta forma, se puede determinar el pH\* en diversas mezclas de disolventes, pero el problema que se presenta es que estas escalas no están relacionadas porque el coeficiente de actividad tiene estados de referencia diferentes.

La única manera de hacer que todas las escalas de pH tengan un denominador común es estimar en tales medios el coeficiente de actividad de los iones hidronio  ${}_m\gamma_{H^+}$ , en los disolventes para los que la correlación de la escala sea deseable.

Definiendo que:

$$pa_{H^+}^* = pa_{H^+} - \log_m \gamma_{H^+} \quad (3.8)$$

La ecuación 3.8 indica que cuando los valores de  $\log_m \gamma_{H^+}$  se conocen para un medio dado los valores numéricos de  $pa_{H^+}^*$  pueden ser expresados en una escala acuosa.

Otra aproximación es usar el valor de  $E^\circ$  del electrodo de plata-cloruro de plata en medio acuoso, cuando se determinan los potenciales del electrodo de  $Ag|AgCl$  en un medio no acuoso.

La ecuación (3.7) asume la forma de la siguiente ecuación:

$$pa_{H^+} = \frac{E - E^\circ}{0.05916} + \log m_{Cl^-} + \log_s \gamma_{Cl^-} + \log_m \gamma_{Cl^-} \quad (3.9)$$

En la expresión 3.9, hace referencia al  $pa_{H^+}$  acuoso del patrón, en el cual se considera que todos los coeficientes de actividad se vuelven iguales a la unidad a dilución infinita en agua. De manera tal de que si el medio no acuoso tiende a dilución infinita, el valor de  $\log_s \gamma_{Cl^-}$  tiende a la unidad, pero el efecto del medio  ${}_m\gamma_{Cl^-}$  persiste.

Si el valor numérico del efecto del medio (coeficiente de transferencia de actividad) para el ión cloruro se conoce, el valor de  $pa_{H^+}$  medido en un medio no acuoso puede expresarse en una escala de medio acuoso.

Sin embargo, una cierta interpretación de los datos de pH en medio no acuoso es posible, sin el conocimiento del efecto del medio. Esto fue demostrado por Bates, Pavo y Robinson para el intervalo completo de mezclas etanol agua.

Las mediciones del pH operacional con electrodos de vidrio y de calomel previamente calibrados con patrones acuosos y el potencial de la celda de  $H_2(g) | Ag | AgCl$ . A partir de la fem se obtiene los valores de  $(pa_{H^+} \gamma_{Cl^-})$  ya que éstos son iguales a la suma



de los dos términos de la parte derecha de la ecuación 3.9. La diferencia entre las dos cantidades medidas proporciona la siguiente ecuación:

$$pH - p(a_{H^+} \gamma_{Cl^-}) = \frac{\Delta E_j}{0.05916} + \log_s \gamma_{Cl^-} + \log_m \gamma_{Cl^-} \quad (3.10)$$

Después de estimar el efecto salino para el coeficiente de actividad del ión cloruro, ( $\gamma_{Cl^-}$ ), a partir de la ecuación de Debye-Hückel(3.2), Bates, Pavo y Robinson separaron los términos desconocidos:

$$\frac{\Delta E_j}{0.05916} + \log_m \gamma_{Cl^-} \quad (3.11)$$

A partir de los cuales ellos calcularon la cantidad relacionada:

$$\frac{\Delta E_j}{0.05916} - \log_m \gamma_{Cl^-} = \delta^1 \quad (3.12)$$

Restando la ecuación 3.8 y combinándola con la ecuación 3.5 se tiene que:

$$p a_{H^+}^* = pH_{oper} - \delta \quad (3.13)$$

Para cada medio agua-etanol, se han estudiado los valores de  $\delta$ , los cuales son constantes e independientes del pH; así que, la interpretación de los valores operacionales de pH a partir de la ecuación (3.13) es posible.

---

<sup>1</sup> El cálculo hace uso del hecho de que  $\log m^{\gamma_{H^+}} = \log m^{\gamma_{HCl}} - \log m^{\gamma_{Cl^-}}$ . Los valores de  $\log m^{\gamma_{HCl}}$  para sistemas H<sub>2</sub>O-Alcohol son conocidos [49].

#### 4. MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE $pK_a$ [53].

Hasta el momento, se ha determinado un número muy importante de constantes de estabilidad, pero una considerable proporción de éstas son de dudosa exactitud. Por lo cual, es importante tomar cuidados especiales para asegurar que el método experimental empleado sea el adecuado.

En principio cualquier propiedad que varíe con el grado de disociación puede ser empleado para determinar la constante de estabilidad. Sin embargo, es necesario que la variación de esta propiedad se encuentre relacionada con la naturaleza de las especies presentes. Esta relación cuantitativa involucra un *factor intensivo*, como es el coeficiente de absortividad molar de las especies presentes en espectrofotometría U.V.-Vis o los coeficientes de partición en cromatografía de gases.

Los métodos experimentales para la determinación de las constantes de estabilidad se pueden clasificar en dos amplios grupos:

- a) Métodos en los cuales la propiedad observable es proporcional al número de moléculas de un tipo presentes. *Todos los métodos espectroscópicos caen en este tipo.*
- b) Métodos en los cuales la propiedad observable es proporcional a la actividad de las moléculas. *Los métodos electroquímicos y de distribución se encuentran dentro de este grupo.*

Antes de realizar cualquier intento por cuantificar la constante de estabilidad, se debe de asumir un modelo químico que represente al sistema. Para este efecto, se requiere determinar el número y naturaleza de las especies en solución. El cálculo de la constante de estabilidad puede llevarse a cabo mediante métodos gráficos o empleando programas computacionales.

Para realizar el cálculo de la constante de acidez de compuestos orgánicos, los métodos espectrofotométricos y potenciométricos son los más precisos y usados[54].

#### 4.1. Espectrofotometría [55].

El término espectrofotometría se refiere al uso de la luz para la determinación de la concentración de sustancias químicas. Cuando una molécula absorbe un fotón, la energía de la molécula se incrementa. Es decir 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.

Cuando una muestra absorbe energía electromagnética, la *potencia radiante*  $P_0$  del haz de luz disminuye. Ésta se evalúa como unidades de energía por unidad de tiempo por unidad de área a través de la cual pasa. La luz se hace pasar a través de un monocromador (un prisma, una rejilla de difracción o un filtro) para aislar una sola longitud de onda. Esta última, de potencia radiante  $P_0$ , incide en una muestra de espesor  $b$ . La potencia radiante del haz emergente es  $P$ ; la muestra puede absorber una fracción de luz, de manera que  $P_0 \geq P$ .

La *transmitancia*,  $T$ , se define como la fracción de la luz incidente que sale de la muestra.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (4.1)$$

Una magnitud física más útil es la *absorbancia*, que se define como:

$$A = \log_{10} \left( \frac{P_0}{P} \right) = -\log T \quad (4.2)$$

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

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (4.3)$$

La ecuación (4.3) se denomina ley de Beer-Lambert, o simplemente ley de Beer.

En esta ecuación  $A$  es adimensional, la concentración  $C$  suele expresarse en moles por litro (M), la cantidad  $\epsilon$  se llama coeficiente de absortividad molar en unidades de  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$  y la longitud del paso óptico  $b$  se expresa comúnmente en cm.

La ecuación (4.3) se puede reescribir:

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda h c \quad (4.4)$$

Debido a que los valores de A y  $\epsilon$  dependen de la longitud de onda de la luz.

El principio de aditividad puede ser aplicado en los casos en los cuales un sistema presenta diversas especies que absorben simultáneamente, para lo cual la ley de Beer puede expresarse de la manera siguiente:

$$A_\lambda = h \sum_{i=1}^j \epsilon_{\lambda_i} C_i \quad (4.5)$$

La expresión anterior refleja el hecho de que en un sistema en el cual está presente más de una especie absorbente, la absorción del sistema es el resultado de la adición de la absorbancia de las especies individuales del sistema.

#### 4.1.1. Punto isobéptico y equilibrio químico [56, 57].

La aparición de dos o más puntos máximos de absorción en un espectro, puede ser el resultado de más de una transición electrónica de las especies absorbentes; de la existencia de más de una forma de una misma especie; la existencia de más de una especie absorbente en la solución bajo las condiciones experimentales.

Cuando en una familia de espectros de absorción aparecen intersecciones múltiples, se dice que se presentan puntos isobépticos, que ocurren cuando uno o varios equilibrios simples y definidos tienen lugar en disolución y pueden ser dependientes del pH, de la concentración de un componente de la reacción y de la composición del disolvente, etc.

Los equilibrios químicos que pueden ponerse en evidencia mediante la aparición de un punto isobéptico son equilibrios: ácido-base [58], de complejación [59] de agregación [48] y tautoméricos [60].

#### 4.1.2. Determinación de la constante de acidez mediante datos espectrofotométricos.

La constante de disociación de un compuesto orgánico puede determinarse en mezclas de disolventes y puede ser descrito como sigue.



En donde  $SH_2^+$  denota al protón solvatado,  $HA$  y  $A^-$  se refieren a la forma ácida y básica del compuesto, respectivamente.

La constante de disociación aparente  $p_sK_a$  en el medio puede calcularse mediante la ecuación [61]:

$$p_sK_a = p[SH_2^+] + \log \frac{A - A_A}{A_{HA} - A} \quad (4.7)$$

En donde  $A_A$  es la absorbancia de la especie ionizada en un ambiente básico,  $A_{HA}$  es la absorbancia de la especie ácida en un ambiente ácido y  $A$  es la absorbancia de la mezcla ( $HA + A^-$ ) en valores de pH intermedios. Para determinar el valor de  $p_sK_a$  a partir de datos espectrofotométricos, es necesario determinar la relación  $(A - A_A)/(A_{HA} - A)$  a diferentes longitudes de onda en los cuales las especies ácida y básica están lo suficientemente lejanas una de la otra a partir de los cuales se calcula el valor de  $p_sK_a$  en cada punto. Los valores de  $A_{HA}$  y  $A_A$  son determinados espectrofotométricamente y la concentración del protón solvatado en la mezcla de disolventes,  $SH_2^+$  puede determinarse mediante potenciometría.

Los espectros electrónicos son fáciles de medir con alta precisión y baja concentración. Con los métodos convencionales generalmente una parte considerable de la información no se aprovecha. Por lo que en la actualidad se han desarrollado varios programas computacionales, que se emplean en la determinación del número de especies y el valor de la constante de estabilidad, a partir de datos espectrofotométricos [53].

#### 4.1.3. Limitaciones del método espectrofotométrico.

El método espectrofotométrico está basado en la observación de cambios espectrales debidos a la protonación o desprotonación, es decir, permite el cálculo de la concentración de las formas ácida y básica del compuesto. Para lo cual las determinaciones deben de ser realizadas en un intervalo superior a 4 unidades de pH. El método presenta también los problemas de traslapamiento y valores extremos de pH. Este método puede proporcionar valores más exactos que otros métodos, aún en compuestos extremadamente ácidos ( $pK_a < 2$ ) ó básicos ( $pK_a > 11$ ). El método espectrofotométrico más ampliamente usado en la determinación de valores de  $pK_a$  es el método basado en las aproximaciones de Flexer et al [62], en el que se lleva a cabo la medición de la relación de las concentraciones de la forma ácida a la forma básica  $[C_{HB}]/[C_B^-]$  en función del pH, a partir de los datos espectrofotométricos.

#### 4.2. Programas computacionales para la determinación de constantes de estabilidad [53].

El empleo de programas computacionales permite la determinación de valores de constantes de estabilidad con mayor precisión; puesto que los resultados obtenidos se pueden evaluar mediante parámetros estadísticos, como son la desviación estándar y la suma de cuadrados.

Algunos de los programas que han sido usados para la determinación de constantes de estabilidad se muestran en la tabla 4.2.1:

**Tabla 4.2.1 Programas para la determinación de constantes de estabilidad.**

Programa	Algoritmo	Datos
SQUAD	GAUSS-NEWTON	ABSORBANCIA
DALSFEX	MARQUARDT	ABSORBANCIA FEM
SUPERQUAD	GAUSS-NEWTON	FEM
MIQUV	GAUSS-NEWTON	FEM
SPECFIT	MARQUARDT	ABSORBANCIA FEM
PKPOT [39, 40]	MINIMOS CUADRADOS	FEM

En el presente trabajo se emplearon los programas computacionales TRIANG y SQUAD [63] para la determinación del número de especies absorbentes y para el refinamiento de los valores de las constantes de estabilidad, respectivamente.

##### 4.2.1. Programa computacional TRIANG [64].

El programa computacional TRIANG es un programa escrito en lenguaje FORTRAN y es empleado para la determinación del número de especies capaces de absorber radiación electromagnética en el sistema; esto lo hace a partir de los espectros de absorción para soluciones a diferentes valores de pH y la proposición de un error en las lecturas (en forma de transmitancia  $\Delta T$ ).

El espectro de absorción es un indicador del número de especies que hay en la solución. Al superponer los espectros debe de observarse un punto producido por la serie de curvas empleadas, el cual no varía, y que se conoce como punto isosbético, que pone

de manifiesto la presencia de por lo menos dos especies absorbentes en el sistema. El programa determina a partir de esto, el número de especies absorbentes de radiación electromagnética.

Este programa calcula los elementos de matriz de error, considerando el valor de  $\Delta T$ , la ecuación de error en la absorbancia y la teoría de propagación del error. La fórmula que determina el error en las lecturas de absorbancia es:

$$\Delta T = (E_{\text{instrumental}}^2 + E_{\text{volumétrica}}^2)^{1/2} \quad (4.9)$$

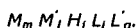
$E_{\text{instrumental}}$  es el error instrumental que se comete en la obtención de las lecturas de absorbancia y está en función del espectrofotómetro empleado. A su vez,

$E_{\text{volumétrica}}$  es el error relacionado con el material volumétrico empleado en la realización del experimento.

#### 4.2.2. Programa computacional SQUAD [64].

Es un programa computacional creado por Legget [63], el cual se encuentra escrito en lenguaje FORTRAN y fue diseñado para refinar las constantes de estabilidad a partir de un modelo químico propuesto, utilizando datos de absorbancia a diferentes longitudes de onda y a varias composiciones químicas del sistema.

El modelo considera especies del tipo:



Donde:  $m, l, j, i, q \geq 0$ .

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

$$U = \sum_i^I \sum_l^{NW} (A_{i,l}^T - A_{i,l}^E)^2 \quad (4.10)$$

Donde:

I = todas las soluciones.

NW = todas las longitudes de onda.



$A^T_{i,k}$  = absorbancia calculada por SQUAD en la  $i$ -ésima solución a la  $k$ -ésima longitud de onda.

$A^E_{i,k}$  = absorbancia experimental en la  $i$ -ésima solución a la  $k$ -ésima longitud de onda.

La resolución del cálculo de las absorbancias de la  $k$ -ésima longitud de onda a la  $i$ -ésima solución. Para conocer estos valores, SQUAD resuelve la ecuación de Beer proponiendo valores de coeficientes de absorptividad molar por especie y determina la concentración de cada una de las especies por el algoritmo de Newton-Raphson.

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

Los parámetros estadísticos que plantea SQUAD para determinar si el modelo químico propuesto explica la información experimental alimentada, son:

- Parámetros de correlación (matriz)
- La desviación estándar sobre los datos de absorbancia, y de las constantes ( $\sigma_{ctes}$ ).
- La desviación estándar por espectro ( $\sigma_{espectro}$ ).
- La desviación estándar sobre los coeficientes de absorptividad molar ( $\sigma_{coef}$ ).

### 4.3. Extrapolación del $pK_a$ a medio acuoso.

El conocimiento de la constante de ionización de una sustancia en medio acuoso, es de suma importancia en la industria farmacéutica (diseño de fármacos); en la industria de manufacturación de productos químicos (impacto ambiental) y en el campo ambiental (manejo de sustancias tóxicas). Debido a que muchas sustancias son poco solubles en agua, la determinación del  $pK_a$  en este disolvente puede ser problemática [65]. En este sentido, se han desarrollado diversos métodos para realizar la estimación del  $pK_a$  en medio acuoso.

Los métodos de extrapolación para obtener el valor de la constante de disociación en medio acuoso, relacionan los valores experimentales de constantes aparentes de acidez obtenidos en mezclas semiacuosas con parámetros físicos de cada medio. Las relaciones resultantes requieren ser lineales a fin de que la extrapolación resulte adecuada [66].

Uno de los primeros métodos empleados para este propósito fue el propuesto por Mitzutani en 1925. Éste consiste en determinar experimentalmente las constantes aparentes en mezclas disolvente orgánico agua en diferentes proporciones y después se realiza la extrapolación a cero por ciento de disolvente orgánico. Se pueden citar otros ejemplos en los que el valor de la constante de acidez fue obtenido mediante la extrapolación en mezclas de metanol, etanol, propanol etc. [12, 35, 39]. El problema del método anterior es la frecuente falta de linealidad de la gráfica de  $psK_a$  vs % de disolvente orgánico. Para subsanar esta dificultad Yasuda y Shedlovsky propusieron el método que a continuación se describe

#### 4.3.1. Extrapolación de YASUDA [67]-SHEDLOVSKY [68].

Basados en el modelo electrostático de Born y en la teoría de asociación de iones de Bjerrum, Yasuda y Shedlovsky derivaron independientemente una correlación en donde una gráfica de  $psK_a + \log[H_2O]$  versus  $A/\epsilon + B$  produce una línea recta, donde  $[H_2O]$  denota la concentración del agua y  $\epsilon$  es el valor de la constante dieléctrica de la mezcla.

Los términos A y B representan la pendiente y la ordenada al origen de la gráfica respectivamente.

Se ha demostrado recientemente que cuando se emplean mezclas de disolventes (orgánico-acuoso), en donde la constante dieléctrica de la mezcla es superior a 50, la extrapolación a agua pura es lineal y conduce a valores de  $pK_a$  relativamente correctos.

## 5.1. Obtención, purificación y caracterización del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.

### REACTIVOS:

Anilina pureza 99%.

$\text{NaNO}_2$  pureza 100%

$\text{HCl}_{\text{con.}}$

$\text{NaOH}$  al 10%.

Agua destilada.

### 5.1.1. Obtención del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.

En la literatura existe un sinnúmero de formas en las cuales se puede llevar a cabo la obtención de los azoderivados, las cuales incluyen condiciones alcalinas, fuertes condiciones ácidas en mezclas de agua-etanol, así como la diferente forma de adición de los reactivos.

Debido a que las reacciones de copulación presentan reacciones laterales, en cada síntesis se debe de buscar las mejores condiciones para cumplir con este objetivo, y a este respecto la síntesis que se describe a continuación, así como la forma de purificación, fueron las condiciones más adecuadas para la síntesis del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.

#### *Disoluciones de los reactivos:*

##### 1. Disolución de Nitrito de Sodio:

1 equivalente de  $\text{NaNO}_2$  (99% pureza) se disuelve en 5 ml agua destilada con hielo y se agrega poco a poco 1.5 ml de  $\text{HCl}$  concentrado, obteniendo una solución azul claro (evitar la formación de humos cafés).

2. Disolución de la anilina:

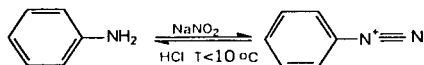
1 equivalente de anilina se coloca en 5 ml de agua destilada y se agregan poco a poco 6 ml de HCl concentrado, agitando hasta la obtención de una suspensión homogénea.

3. Solución de *p*-Fenilfenol:

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

*Formación de la sal de diazonio.*

La disolución de la anilina se agrega poco a poco al NaNO<sub>2</sub>, manteniendo una temperatura entre 3-4°C mediante un baño de hielo y agitando la mezcla de reacción magnéticamente. Al terminar la adición, se mantiene la agitación durante 30 min. La mezcla de reacción tiene un color café (figura 6).



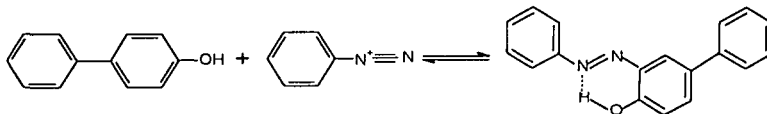
Anilina

Sal de diazonio de la anilina.

Figura 6. Formación de la sal de diazonio.

*Reacción de copulación.*

Para obtener con buen rendimiento del FFF, la sal de diazonio debe ser agregada al *p*-Fenilfenol y no al revés. Esta adición debe realizarse manteniendo la temperatura entre 5-10°C y agitando la mezcla de adición magnéticamente durante 30 minutos. El producto se filtra con vacío en un embudo Büchner (figura 7).



*p*-Fenilfenol

Sal de diazonio de la anilina

2-Fenilazo-4-fenilfenol.

Figura 7. Reacción de copulación.

### 5.1.2. Purificación del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.

La purificación del producto fue realizada mediante cromatografía en columna empleando gel de sílice Merck 230-700 mesh como fase fija, y como eluyente al sistema  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{AcOEt}$  80:20.

### 5.1.3. Caracterización del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.

El espectro de absorción infrarroja se determinó en un espectrofotómetro para esa región del espectro electromagnética Nicolet FT-55X empleando la técnica en pastilla (KBr).

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

El producto obtenido resulto ser un sólido cristalino anaranjado; intervalo de fusión de 122-124 °C; composición elemental determinada por espectrometría de masas de alta resolución  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_1$  (m/z 274.1106); IR  $\text{cm}^{-1}$  (KBr): 3058.03 y 3033.74 (**O-H...N**), 1614.54 (**N=N**), 1590 (**C=C**), Espectro 1; EMIE (70 eV) m/z (% ar): 274 (100) **M**<sup>+</sup>, 246 (5) [**M-28**]<sup>+</sup>, 197 (10) [**M-C}\_6\text{H}\_5**]<sup>+</sup>, 169 (82) [**M-C}\_6\text{H}\_5\text{-28**]<sup>+</sup>, 105 (12) **C}\_6\text{H}\_5\text{N}\_2**<sup>+</sup>, 77 (38) **C}\_6\text{H}\_3**<sup>+</sup>, Espectro 2; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz)  $\text{CDCl}_3$   $\delta$ : 12.84 (s, 1H, **OH**), 8.15 (d, 1H, **H-3**,  $J_{3,5} = 3$  Hz), 7.85 (dd, 2H, **H-2''**, **6''**,  $J_o = 9$  Hz,  $J_m = 3$  Hz), 7.61 (dd, 2H, **H-2'**, **6'**,  $J_m$  y  $J_o$ ), 7.56 (dd, 1H, **H-5**,  $J_{5,3} = 3$  Hz,  $J_{5,6} = 9$  Hz), 7.48 (dd, 2H, **H-3''**, **5''**,  $J_o$  y  $J_m$ ), 7.46 (mc, 1H, **H-4''**), 7.44 (dd, 2H, **H-3'**, **5'**,  $J_m$  y  $J_o$ ), 7.32 (mc, 1H, **H-4'**), 7.06 (d, 1H, **H-6**,  $J_{6,5} = 9$  Hz), Espectro 3; RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz)  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$   $\delta$ : 152.18 (s, 1C, **C-1**), 150.50 (s, 1C, **C-1''**), 139.73 (s, 1C, **C-1'**), 137.30 (s, 1C, **C-2**), 133.14 (s, 1C, **C-4**), 131.82 (d, 1C, **C-5**), 131.27 (d, 1C, **C-4''**), 131.20 (s, 1C, **C-3**), 129.31 (d, 2C, **C-3''** y **C-5''**), 128.82 (d, 2C, **C-3'** y **C-5'**), 127.01 (s, 1C, **C-4'**), 126.54 (d, 2C, **C-2'** y **C-6'**), 122.24 (d, 2C, **C-2''** y **C-6''**), 118.58 (d, 1C, **C-6**), Espectro 5<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Dichos espectros se encuentran en el Apéndice I.

## 5.2. Obtención de espectros.

### EQUIPO:

Espectrofotómetro UV/Vis Perkin-Elmer. Lamda 18.

pH-metro Mettler Toledo (Mp-230).

Balanza analítica (Mettler-Toledo AB204).

Electrodo combinado para pH (INLAB 420).

Baño con termostato (Polyscience).

### REACTIVOS:

Alcohol etílico absoluto.

Ácido clorhídrico conc. Destilado isotérmicamente.

Hidróxido de sodio 98.5%.

Cloruro de sodio.

Nitrito de sodio 100%.

Agua destilada y desionizada

2-Fenilazo-4-fenilfenol.

### 5.2.1. Preparación de disoluciones para obtención de datos espectrofotométricos.

Los espectros se trazaron en un intervalo de longitud de onda de 210 a 700 nm en mezclas agua:etanol (41, 50, 60, 82, 86 y 90 por ciento en volumen de EtOH) en función del pH. Se partió de una solución básica de NaOH 0.01M, NaCl 0.04M y una concentración del FFF igual a  $4.073 \times 10^{-5} \text{M}$  a la cual se agregaron volúmenes variables de otra solución ácida de HCl 0.04M, NaCl 0.05M y concentración del FFF de  $4.073 \times 10^{-5} \text{M}$ . De esta manera la fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 0.05 M (Apéndice II).

El etanol y agua fueron adicionados de tal manera que las soluciones guardaran la proporción correspondiente. La temperatura fue mantenida a 25°C mediante un baño con termostato. Se mantuvo una atmósfera de nitrógeno constante en todas las lecturas. Para la preparación de las soluciones se usó agua desionizada, NaOH libre de  $\text{CO}_2$  y HCl destilado isotérmicamente.

### 6.1. Discusión (Químico-Espectroscópica) [69].

En esta parte del trabajo se presentan y discuten los datos físicos y espectroscópicos que permitieron caracterizar al 2-Fenilazo-4-fenilfenol. Dicha molécula resultó ser un sólido cristalino de color anaranjado, con un intervalo de fusión de 122-124°C. Para establecer la estructura se emplearon diversas técnicas espectroscópicas: espectrofotometría de absorción infrarroja, espectrometría de masas en sus versiones de impacto electrónico y alta resolución, así como diversos experimentos de la resonancia magnética nuclear:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , APT, NOESY / H-H, HETCOR / C-H.

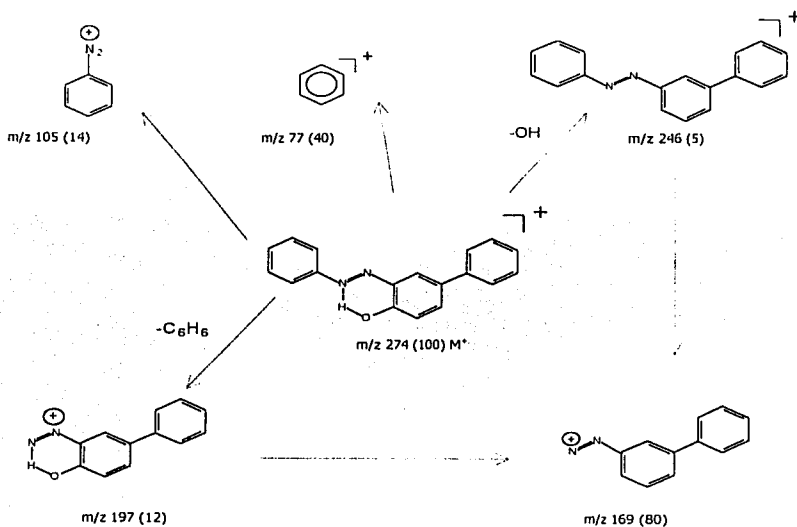
#### 6.1.1. Espectrofotometría de absorción infrarroja (IR).

Los datos de IR determinados mediante la técnica de pastilla, empleando KBr para tal efecto, se observan en el Espectro 1. En éste, resaltan las bandas medianamente intensas y finas en 3058.03 y 3033.74  $\text{cm}^{-1}$  que fueron asignadas a las vibraciones del enlace **O-H...N** sugeridos para la molécula objetivo. Complementariamente se observan bandas características para enlaces  $\sigma$ - $\pi$  en 1614.54 y 1595  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los sistemas **N=N** y **C=C** respectivamente.

#### 6.1.2. Espectrometría de masas.

Los datos de EMIE del compuesto estudiado se muestran en el Espectro 2; en éste resalta el fragmento  $m/z$  274 con abundancia relativa del 100% asignado inequívocamente como el ión molecular, dado que es consistente con el peso molecular esperado, lo cual se valida al correlacionarse con el valor obtenido mediante alta resolución, 274.1106 uma; y, con esta información de manera complementaria se determinó la respectiva composición elemental del producto estudiado,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_1$ . A su vez, los picos que conjuntamente permitieron sugerir la estructura del compuesto se encuentran asignados a fragmentos particulares, indicados adecuadamente, según el patrón de fragmentación propuesto y representado en la figura 8.





**Figura 8. Patrón de fragmentación, mediante impacto electrónico, propuesto para el 2-Fenilazo-4-fenilfenol.**

### 6.1.3. Resonancia magnética nuclear.

Por otro lado, aunque la espectrometría de masas permitió evidenciar la estructura de la molécula obtenida, es apropiado mencionar que mediante una serie de experimentos de resonancia magnética nuclear se confirmó la conectividad esperada.

Así, primeramente se pudieron asignar las señales correspondientes a carbono 13 (Espectro 5) apoyándose en el experimento APT (Espectro 6) mediante el cual se distinguieron los carbonos cuaternarios de los primarios, discriminando a la par las señales que dada su abundancia relativa son indicativas para dos carbonos (129.31, 128.82, 126.54 y 122.24 ppm), de las restantes que representa un solo carbono.

A su vez, como complemento, para establecer las asignaciones específicas de los desplazamientos químicos a los carbonos respectivos, se consideraron tanto los criterios requeridos para efectos electrónicos (resonancia e inductivos), además de realizar una

correlación con información obtenida de la literatura [70] para el 1-fenilazo-2-naftol, una molécula análoga, figura 9.

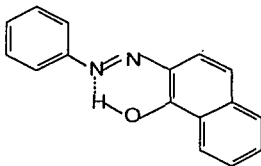


Figura 9. Estructura del 1-fenilazo-2-naftol.

Con respecto a las asignaciones de las señales para los protones se procedió en dos partes. En primera instancia, se propusieron los desplazamientos químicos para **H-3**, **H-5**, y **H-6** centrados en 8.15, 7.56 y 7.06 respectivamente con base a los argumentos siguientes: la señal en 8.15 es doble con una constante de acoplamiento *meta* ( $3\text{ H}_7$ ) condición única para **H-3** acoplada a **H-5**; el valor de 7.56 ppm se propuso para **H-5** ya que ahí se observó una señal dd con acoplamientos *orto* y *para* ( $J_{5,3} = 3\text{ Hz}$  y  $J_{5,6} = 9\text{ Hz}$ ) debida a la interacción con **H-6** y **H-3** respectivamente. Estas interacciones fueron también comprobados mediante la determinación de los correspondientes efectos nucleares de Overhouse indicados en los datos del experimento NOESY (Espectro 4). Y, finalmente el resto de asignaciones así como la validación del total de ellas se realizaron mediante la serie de correlaciones C/H mostrada en el espectro de resonancia en la versión HETCOR (Espectro 7<sup>1</sup>) también resumida de forma complementaria en la tabla 6.1.1.

<sup>1</sup> Los espectros mencionados se encuentran en el Apéndice I.

**Tabla 6.1.1. Datos de RMN del correspondiente experimento HETCOR para el 2-Fenilazo-4-fenilfenol.**

$H_n/C_n$	$\delta^1H / \delta^{13}C$
$H_1/C_1$	/
$H_2/C_2$	/
$H_3/C_3$	8.15/131.20
$H_4/C_4$	/
$H_5/C_5$	7.56/131.82
$H_6/C_6$	7.06/118.58
$H_{1'}/C_{1'}$	/
$H_{2'}/C_{2'}$	7.61/126.54
$H_{3'}/C_{3'}$	7.44/128.82
$H_{4'}/C_{4'}$	7.32/127.01
$H_{5'}/C_{5'}$	7.44/128.82
$H_{6'}/C_{6'}$	7.61/126.54
$H_{1''}/C_{1''}$	/
$H_{2''}/C_{2''}$	7.85/122.24
$H_{3''}/C_{3''}$	7.48/129.31
$H_{4''}/C_{4''}$	7.46/131.27
$H_{5''}/C_{5''}$	7.48/129.31
$H_{6''}/C_{6''}$	7.85/122.24

## 6.2. Corrección de los valores de pH.

Los valores de  $pK_a$  fueron determinados en medios semiacuosos empleando electrodos de vidrio que comúnmente se usan para la determinación de valores de pH en medio acuoso, por lo cual los valores de pH deben de ser corregidos.

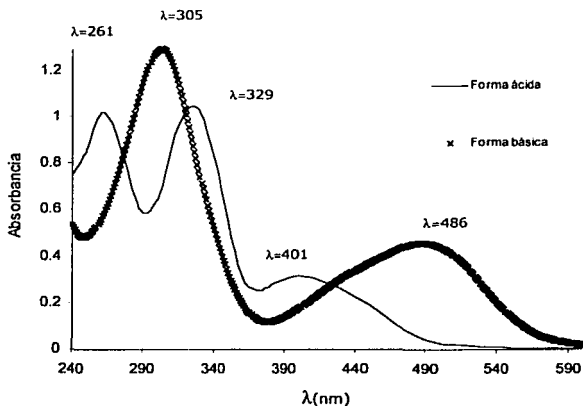
En el presente trabajo esto fue posible mediante la ecuación siguiente:

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

Los valores de  $\delta$  se encuentran en la literatura para mezclas etanol agua [61]. Los valores de  $\delta$  para los porcentajes de mezcla del presente trabajo fueron interpolados mediante el empleo de ecuaciones que se establecieron para tal fin. Dichos valores, así como las ecuaciones, se encuentran en el Apéndice III.

### 6.3. Características espectrales del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.

La figura 10 muestra los espectros representativos del FFF en la forma ácida, HL, y básica L'. El aspecto de los espectros es básicamente el mismo en todas las mezclas. La forma ácida del colorante presenta tres máximos de absorción y la forma básica presenta dos.

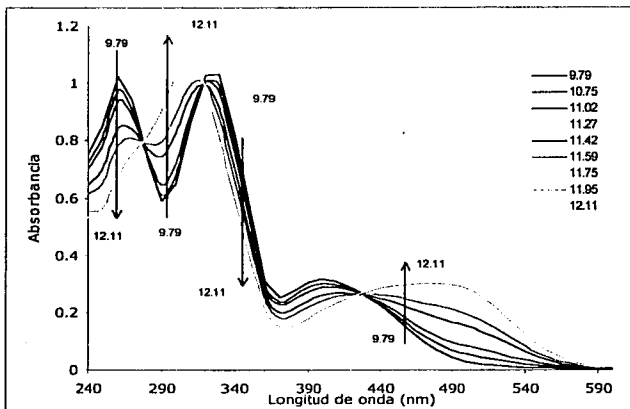


**Figura 10. Espectros de absorción de las formas ácida y básica del FFF. Sistema al 90 % en volumen de etanol.**

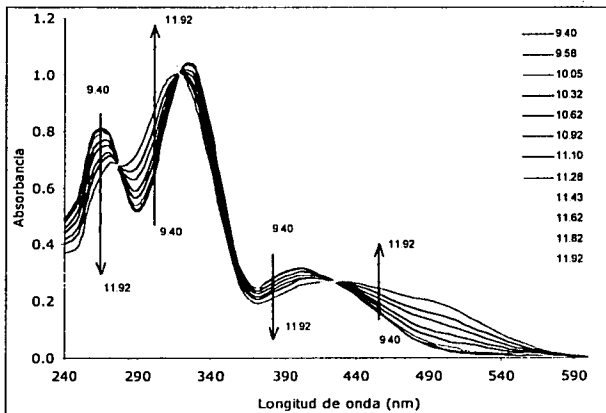
Como puede observarse, ambos espectros se cruzan en diferentes puntos, lo que dará lugar a la aparición de más de un punto isobéptico para un solo equilibrio ácido-base.

#### 6.3.1. Espectros de absorción del 2-Fenilazo-4-fenilfenol en las mezclas etanol-agua.

En las figuras 13-17 se muestran los espectros de absorción para el FFF en las diversas proporciones de mezcla etanol agua en un intervalo de 240 hasta 600 nm, a una concentración del FFF igual a  $4.073 \times 10^{-5} \text{M}$ , una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  y una fuerza iónica de 0.05M.



**Figura 11. Espectro de absorción del FFF en función del pH\*. Sistema 90 % en volumen de etanol. Co  $4.073 \times 10^{-5} M$ . T=25°C. I=0.05M.**



**Figura 12. Espectro de absorción del FFF en función del pH\*. Sistema 86 % en volumen de etanol.**

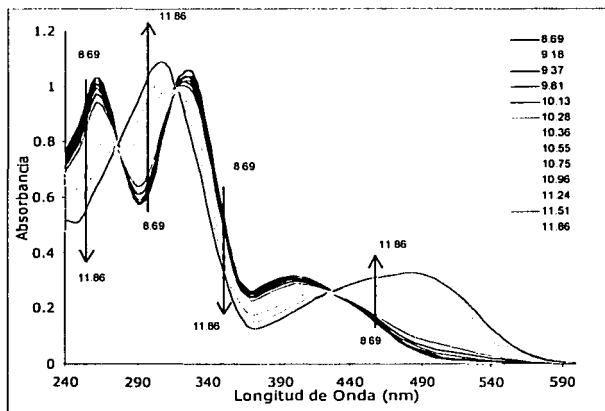


Figura 13. Espectro de absorción del FFF en función del pH\*  
Sistema 82 % en volumen de etanol.

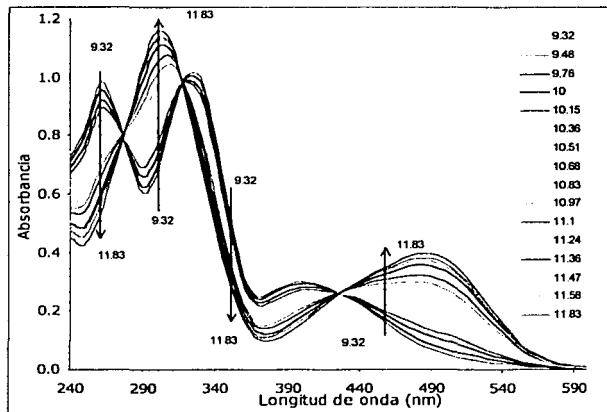


Figura 14. Espectro de absorción del FFF en función del pH\*  
Sistema 70 % en volumen de etanol.

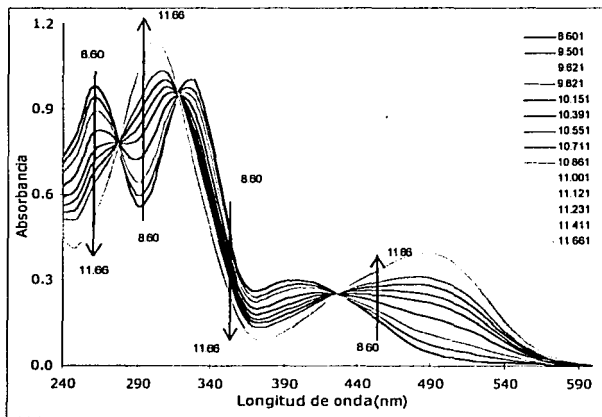


Figura 15. Espectro de absorción del FFF en función del pH\*. Sistema 60 % en volumen de EtOH.

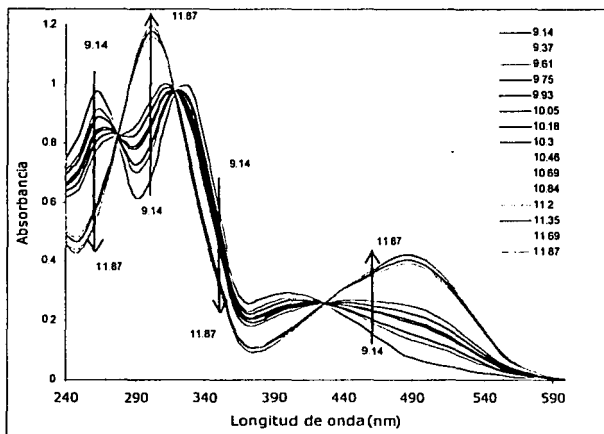
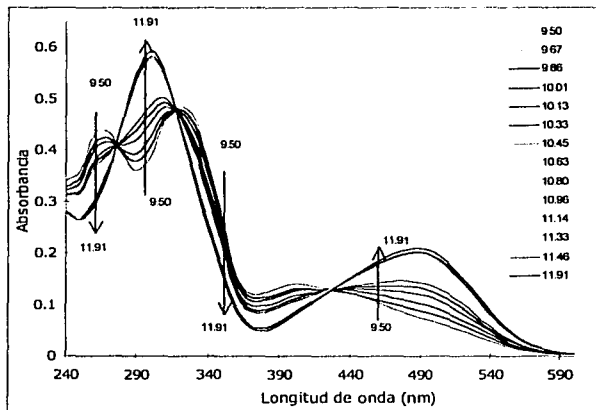


Figura 16. Espectro de absorción del FFF en función del pH\*. Sistema 50 % en volumen de Etanol.





**Figura 17. Espectro de absorción del FFF en función del pH\*. Sistema 41% en volumen de etanol. Co = 2.35X10<sup>-3</sup>M. T=25°C. I=0.05M.**

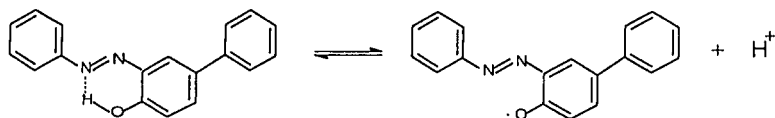
Como anteriormente se explicó, los espectros presentan varios máximos de absorción. La tabla 6.3.1. muestra las longitudes de onda de estos máximos para cada forma.

**Tabla 6.3.1. Longitud máxima de absorción de las especies HL y L' en cada sistema.**

Sistema. % en volumen de etanol.	Especie Absorbente.	$\lambda_{\text{máx},1}$	$\lambda_{\text{máx},2}$	$\lambda_{\text{máx},3}$
90	L'	486.5	305.5	
	HL	401.1	329.0	261.6
86	L'	485.6	304.9	
	HL	399.8	328.7	261.6
82	L'	484.8	302.5	
	HL	399.0	328.3	261.5
70	L'	486.5	302.6	
	HL	399.6	325.3	264.6
60	L'	484.6	302.5	
	HL	398.2	325.2	261.0
50	L'	483.8	301.1	
	HL	398.1	325.2	260.1
41	L'	482.5	300.5	
	HL	397.8	321.8	259.6

Como puede verse en la tabla, al incrementarse la polaridad del medio los máximos de las bandas de absorción sufren un desplazamiento hipsocrómico (hacia menor nivel de energía). Esto es el resultado de un efecto solvatocrómico debido a las interacciones entre el disolvente y el colorante, las cuales cambian la diferencia de energía entre el estado basal y excitado de las moléculas del FFF [30].

En todos los espectros de absorción se observa la presencia de tres puntos isobécticos en el intervalo de longitud de onda (240 a 600 nm), lo que indica la existencia de equilibrio ácido base (figura 18) entre las especies HL/L<sup>-</sup> del colorante.



**2-Fenilazo-4-fenilfenol.**  
(amarillo en solución)

**2-Fenilazo-4-fenilfenolato.**  
(rojo en solución)

**Figura 18. Equilibrio de disociación del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.**

En la tabla 6.3.2 se muestran las longitudes de onda a las cuales dichos puntos se encuentran en cada sistema.

**Tabla 6.3.2. Longitud de onda de punto isobéctico.**

Sistema % en volumen de etanol.	$\lambda_{\text{Máx.1.}}$	$\lambda_{\text{Máx.2.}}$	$\lambda_{\text{Máx.3.}}$
90	278.2	319.2	426.9
86	277.6	318.7	426.5
82	276.7	317.7	426.0
70	276.8	317.7	426.9
60	277.0	317.5	424.8
50	275.2	317.0	423.9
41	275.5	317.6	425.6

Los cambios espectrales involucran transiciones electrónicas del tipo  $\pi-\pi^*$  y transiciones  $n-\pi^*$  en el FFF en ambas formas ácido-base. Teóricamente, uno puede medir los valores de  $pK_a$ , empleando cada tipo de transición. Sin embargo, el coeficiente de absorptividad de las transiciones del tipo  $n-\pi^*$  son mucho menores que las transiciones electrónicas del tipo  $\pi-\pi^*$ . De esta manera, usando la absorbancia en la región de las transiciones del tipo  $n-\pi^*$ , da como resultado la determinación de valores menos precisos de  $pK_a$  que el uso de transiciones del tipo  $\pi-\pi^*$ . Para obtener valores confiables de constantes de acidez a partir de las transiciones  $n-\pi^*$ , se deben usar altas concentraciones, lo que origina la necesidad adicional de corregir el valor por efecto de alta fuerza iónica. En este experimento, las transiciones electrónicas del tipo  $\pi-\pi^*$  fueron aprovechadas para calcular los valores de  $pK_a$  del FFF en los diversos sistemas.

#### 6.4. Obtención de los valores de $pK_a$ en las diversas mezclas etanol agua.

En esta parte de la tesis se discuten la forma en la que se determinaron los valores de  $pK_a$  en las diversas mezclas, así como la manera que permitió contrastar el modelo químico propuesto.

##### 6.4.1. Determinación del número de especies absorbentes mediante TRIANG [76].

Los espectros de absorción en función del  $pH^*$  se alimentaron al programa TRIANG para la determinación del número de especies absorbentes en cada sistema.

El número de datos que el programa acepta como máximo es 24 espectros con 40 valores de absorbancia. Por lo cual se alimentaron valores de absorción de 10 en 10 nm para evitar perder la representatividad del sistema en el intervalo de longitud de onda de 240 a 600nm.

El número de especies absorbentes en cada sistema se encuentra en la tabla siguiente.

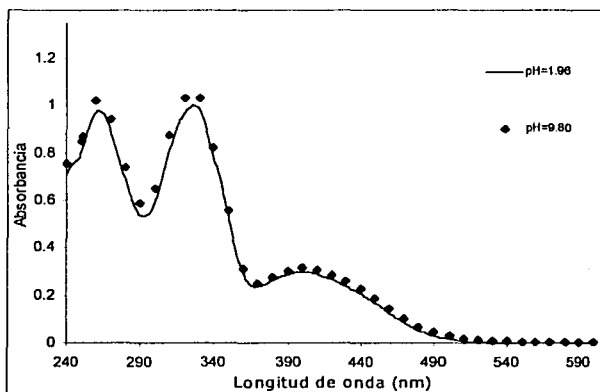
**Tabla 6.4.1. Resultados de TRIANG para el FFF en las diversas mezclas Agua-Etanol Co 4.073E-5M. T=250C. I=0.05M**

Sistema % en volumen de etanol.	Intervalo de error $\Delta T$	Número de especies absorbentes
90	0.001-0.01	2
86	0.002-0.01	2
82	0.001-0.01	2
70	0.001-0.01	2
60	0.003-0.01	2
50	0.002-0.01	2
41	0.001-0.01	2

De la tabla 6.4.1 se observa que TRIANG proporciona un número de especies absorbentes en cada sistema es de 2, las cuales son las formas ácida y básica del colorante. Se observa que TRIANG determina un máximo de especies absorbentes de 2 para un amplio intervalo de error en todos los sistemas, considerando el error estimado en la obtención de los datos experimentales el cual es  $\Delta T = 0.006$  el número de especies absorbentes en todos los sistemas es de 2.

El número de especies que TRIANG determina, es congruente con las especies que se encuentran en el sistema, puesto que se puede observar que solo se encuentran dos diferentes tipos de espectros de absorción en todo el intervalo de pH\* 9 a 12. Las especies ácido base propuestas son el 2-Fenilazo-4-fenilfenol y el 2-Fenilazo-4-fenilfenolato cuyas estructuras se mostraron en la figura 18.

Al conocer el número de especies absorbentes en el sistema es posible proponer el equilibrio ácido-base bajo estudio. Fue posible corroborar que hasta medios ácidos ( $\text{pH}^*=1.9$ ) la forma del espectro de la forma ácida permaneció invariable (figura 19).



**Figura 19. Espectros de absorción experimentales del FFF en medio ácido. Sistema 86 % en volumen de etanol.**

#### 6.4.2. Determinación del $\text{p}K_a$ en cada medio mediante SQUAD [75, 76].

Para determinar el valor de  $\text{p}K_a$  en cada mezcla fue necesario hacer uso del programa SQUAD al cual se le alimentaron los datos experimentales de absorción, la concentración total del sistema, un valor de  $\log\beta$  para iniciar la iteración y el equilibrio químico de disociación entre el 2-Fenilazo-4-fenilfenol y el 2-Fenilazo-4-fenilfenolato.

En la tabla 6.4.2 se muestran los valores de  $pK_a$  para las mezclas de trabajo obtenidos mediante SQUAD.

**Tabla 6.4.2 Resultados de SQUAD para la determinación del valor de  $pK_a$  para el FFF en diversas mezclas etanol agua.**

Sistema % en volumen de etanol.	$pK_a$	Desviación estándar	U*
41	10.25	$1.965 \times 10^{-3}$	$1.056 \times 10^{-3}$
50	10.26	$5.758 \times 10^{-3}$	$2.082 \times 10^{-3}$
60	10.44	$2.621 \times 10^{-3}$	$4.570 \times 10^{-3}$
70	10.67	$3.180 \times 10^{-3}$	$7.100 \times 10^{-3}$
82	11.09	$4.108 \times 10^{-3}$	$8.690 \times 10^{-3}$
86	11.45	$2.456 \times 10^{-2}$	$2.896 \times 10^{-2}$
90	11.77	$3.830 \times 10^{-3}$	$5.960 \times 10^{-3}$

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

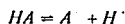
Como puede observarse en la tabla anterior, los valores de  $pK_a$  disminuyen a medida que el porcentaje de agua aumenta; este efecto se atribuye a que la constante dieléctrica del medio se incrementa al enriquecerse el contenido de agua en el sistema [68]. El efecto del disolvente sobre el equilibrio de disociación es determinado por las interacciones entre las especies  $H^+$ ,  $HI$ ,  $I^-$ , y las moléculas del disolvente presente lo cual se refleja en el valor de la constante dieléctrica.

El equilibrio de disociación del FFF es más favorecido en porcentajes ricos en agua, lo cual tiene que ver con la mayor capacidad del agua para aceptar al protón de la forma ácida del FFF en tanto que en medios ricos en etanol sucede lo contrario. El efecto anterior es similar al observado en otros azocompuestos en medios acuosos [35, 38, 41].

### 6.4.3. Diagramas de Distribución de Especies (DDE).

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

El equilibrio a considerar es el siguiente:



Cuya constante de disociación es la siguiente:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (6.1)$$

Aquí  $A^-$  representa a la forma básica del FFF, mientras que HA representa al FFF sin disociar. Ya expresado lo anterior es posible realizar los Diagramas de Distribución de Especies.

Estos diagramas fueron contruidos considerando que la concentración del FFF en el sistema es de  $4.073 \times 10^{-5} M$ , que es la suma de la concentración de las dos formas en las cuales el FFF puede estar presente, es decir:

$$C_0 = C_{HA} + C_A \quad (6.2)$$

Por definición la fracción de una especie se define como:

$$X_i = \frac{C_i}{C_0} \quad (6.3)$$

Donde  $X_i$  es la fracción de la especie  $i$ ,  $C_i$  es su concentración y  $C_0$  es la concentración total del sistema.

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

$$X_{HA} = \frac{C_{HA}}{C_0} \quad (6.4)$$

Para expresar la ecuación 6.4 en términos del pH y de la constante de disociación, es necesario realizar por una parte el despeje de  $C_A$ , a partir de la ecuación 6.1. La ecuación resultante se escribe en términos de pH y  $pK_a$ , sustituyéndose finalmente en 6.4; se obtiene:

$$X_{HA} = \frac{C_{HA}}{C_{HA} + 10^{(pH - pK_a)} C_{HA}} \quad (6.5)$$

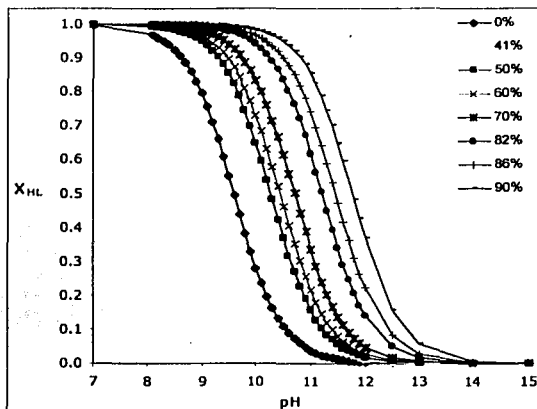
Simplificando la ecuación anterior:

$$X_{HA} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \quad (6.6)$$

Al conocer la fracción de HA es posible conocer la fracción de la especie  $A^-$ , ya que por definición:

$$X_{HA} + X_A = 1 \quad (6.7)$$

Una vez que se definió lo anterior, es posible calcular las fracciones de las especies ácida y básica del FFF, los resultados se muestran en la siguiente figura.



**Figura 20. Fracción de la forma ácida (HA) del FFF en función del pH. Porcentaje en volumen de etanol T=25°C. I=0,05M**

Como puede verse en dicha gráfica, el intervalo de pH en el cual predomina la especie ácida se incrementa a medida que aumenta el etanol presente en la mezcla. Esto se debe a que la molécula de agua es más polar, lo cual favorece en mayor grado la reacción de disociación del colorante. Lo que significa que a medida que el medio es más rico en agua, la barrera energética de disociación se ve disminuida favoreciendo la disociación del colorante.



El diagrama de energía libre de Gibbs siguiente (figura 21) trata de explicar lo siguiente.

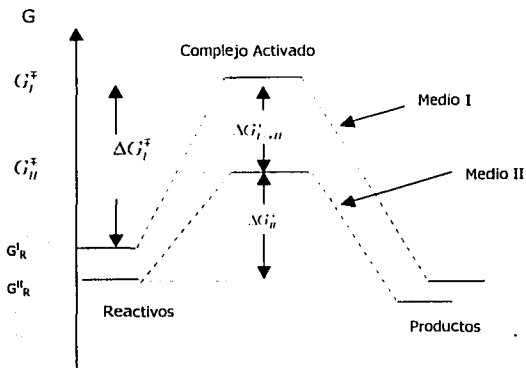


Figura 22. Diagrama de Gibbs

La figura anterior es el diagrama para una reacción, que es llevada a cabo en dos medios diferentes.  $G_I^R, G_{II}^R$ , representan las energías molares estándar de los reactivos en los medios I y II, respectivamente. La diferencia en energía entre los dos medios,  $(G_I^R - G_{II}^R)$ , se conoce como la energía de Gibbs de transferencia,  $\Delta G_{I \rightarrow II}^R$ . De igual forma  $\Delta G_{I \rightarrow II}^{\ddagger} = G_I^{\ddagger} - G_{II}^{\ddagger}$ , lo cual es la energía de transferencia del complejo activado. Así mismo, se considera el medio I como un sistema más rico en etanol que el medio II. En el medio I la barrera energética ( $\Delta G_I^{\ddagger}$ ) para la transformación de reactivos a productos es mayor que en el medio II ( $\Delta G_{II}^{\ddagger}$ ).

En nuestro caso, la barrera energética para la disociación del 2-Fenilazo-4-fenilfenol se debe incrementar al enriquecerse el medio en etanol, por lo que los valores de  $pK_a$  aumentan.

SQUAD es un programa que nos permite determinar adicionalmente los coeficientes de absorptividad molar de las especies involucradas, con los cuales es posible construir los espectros simulados y compararlos con los espectros experimentales.

6.4.4. Simulación de los espectros experimentales del FFF.

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

$$A_S^\lambda = A_{HA}^\lambda + A_A^\lambda \quad (6.8)$$

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

De la definición de la ley de aditividad de Beer y mediante la ecuación 6.4 se obtiene la siguiente ecuación:

$$(A_S^\lambda = \varepsilon_{HA}^\lambda X_{HA} C_0 + \varepsilon_A^\lambda X_A C_0)_{pH} \quad (6.9)$$

En donde el subíndice indica que es a un valor de pH constante. La ecuación anterior permite obtener los espectros de las especies individuales y/o de mezclas. En la figura 22 se trazan los espectros simulados y experimentales para tres diferentes valores de pH\*, en el sistema de etanol al 41 % en volumen de etanol.

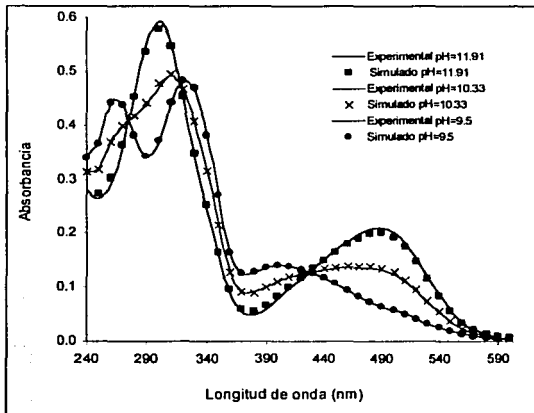


Figura 22. Espectros de absorción simulados y experimentales del FFF Para el sistema al 41 % en volumen de etanol.

De la figura anterior, se puede ver que los espectros teóricos y experimentales para el sistema de etanol al 41 % en volumen de etanol son muy similares por lo cual se puede decir que SQUAD simula de manera adecuada los datos experimentales. El mismo comportamiento se observa en lo demás sistemas por lo que se omiten.

### **6.5. Estimación de la constante de acidez del FFF en medio acuoso.**

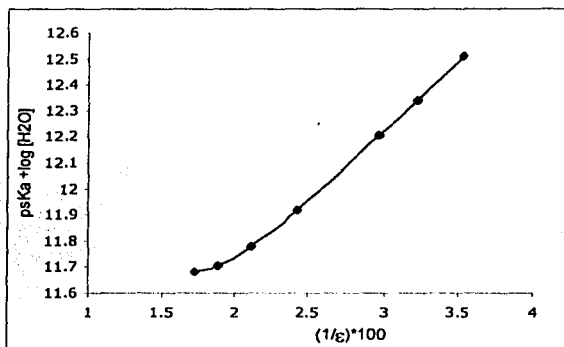
Debido a la baja solubilidad que el 2-Fenilazo-4-fenilfenol presenta en medio acuoso, no fue posible su determinación directa, por lo que fue necesario obtener este valor mediante algunas relaciones matemáticas, las empleadas para este fin fueron la extrapolación de Yasuda-Shedlovsky y una regresión multiparamétrica, los cuales se describen a continuación.

#### *6.5.1. Extrapolación del $pK_a$ a agua usando la función de YASUDA-SHEDLOVOSKY.*

Dada las propiedades del 2-Fenilazo-4-fenilfenol, fue necesario emplear la extrapolación de Yasuda-Shedlovsky para realizar la estimación de la constante de disociación del FFF, el valor que dicha relación proporciona nos da solo una idea del posible valor, puesto que el real solo puede ser determinado de manera directa pero eso no es posible por lo menos hasta el momento.

Como ya se mencionó el método de extrapolación requiere que el sistema se comporte de manera lineal dentro del intervalo de porcentaje más cercano al disolvente acuoso, en nuestro caso solo fueron tomados los cinco últimos puntos debido a que en porcentajes inferiores al 60% en volumen de etanol los valores de  $p_sK_a$  presentan un comportamiento no lineal debido a efectos del disolvente

La figura 24 muestra la gráfica de  $p_sK_a + \log [H_2O]$  vs  $(1/\epsilon) \cdot 100$  para el FFF la cual presenta un comportamiento lineal en el intervalo de 60 a 90 % de etanol en volumen con pendiente positiva. Como puede verse solo dos puntos (40 y 50 % en volumen de etanol) se desvían de este comportamiento.



**Figura 23. Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky para el FFF  
Co=4.073X10<sup>-3</sup>M, T = 25°C y I = 0.05M.**

Para la estimación del valor de  $pK_a$  en agua, se aplicó la ecuación de Yasuda-Shedlovsky para los porcentajes en el intervalo de 60 a 90 % en volumen de etanol. Mediante una regresión lineal de la función  $psK_a + \log[H_2O] = A + B(1/\epsilon)100$ .

Se obtuvo la siguiente ecuación:

$$psK_a + \log[H_2O] = (10.6774) + \left(\frac{0.5173}{\epsilon_M}\right) \times 100 \quad (6.10)$$

$$R^2 = 0.9989$$

Posteriormente, sustituyendo los valores de los parámetros para agua pura ( $\epsilon = 78.3$  y  $\log[H_2O] = 55.5$ ), se obtuvo el valor de:

$$pK_a = 9.5934$$

La ecuación de Yasuda-Shedlovsky es útil, no solo en la extrapolación de constantes, sino que permite predecir los valores de  $psK_a$  de mezclas intermedias las cuales no fueron determinadas experimentalmente, mediante un simple proceso de interpolación. Asimismo, en el presente trabajo, hemos tomado esta función como referencia, para identificar a aquellos valores experimentales que pudieran presentar una precisión pobre. Las ecuaciones que permiten el cálculo de las constantes dieléctricas de las mezclas se encuentra en el Apéndice IV.

### 6.5.2. Extrapolación del $pKa$ a agua mediante Regresión Multiparamétrica.

A continuación se describe la obtención de la constante de acidez del FFF en medio acuoso mediante una regresión multiparamétrica utilizando la ecuación siguiente:

$$pK_a = a + b \left( \frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1} \right) * 100 + c E_T^N \quad (6.11)$$

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

A partir de una regresión múltiple y empleando los siete valores de  $pK_a$ , se obtiene la ecuación siguiente:

$$pK_a = 68.40297 - 1.18858 \left( \frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1} \right) * 100 - 0.4834 E_T^N \quad (6.13)$$

$$R^2 = 0.997$$

Al sustituir de los valores  $\left( \frac{\epsilon_M - 1}{2\epsilon_M + 1} \right) = 49.2522$  y  $E_{TN} = 1$  en agua pura en la ecuación 6.11, se obtiene del valor de  $pKa$  del FFF en medio acuoso.

Así el valor de  $pKa$  obtenido es:

$$pK_a = 9.6218$$

<sup>2</sup> El término polarizabilidad se refiere a la capacidad de la nube electrónica de un ion o molécula a deformarse bajo la influencia de cargas cercanas o dipolos cercanos. La deformación de la nube electrónica crea un dipolo en el ion o molécula.

Como puede verse, este valor de  $pKa$ , coincide con el obtenido mediante la extrapolación de Yasuda-Shedlovsky. Cabe señalar que en la regresión multiparamétrica fueron considerados siete puntos experimentales de  $pKa$ , con un coeficiente de regresión muy satisfactorio, en tanto que en el método de Yasuda-Shedlovsky fueron tomados en cuenta sólo cinco.

Ya que el coeficiente  $b$  es mayor que  $c$ , se puede concluir que el término de Kirkwood ejerce una mayor influencia que  $E_{TN}$  sobre el valor de  $pKa$ . Los datos que fueron empleados para realizar la obtención del valor de la constante de acidez se encuentran en el Apéndice V.

## CONCLUSIONES.

1. Se obtuvo y caracterizó al 2-Fenilazo-4-fenilfenol.
2. Se purificó el FFF por cromatografía en columna con silicagel (230-700 mallas) y empleando como eluyente al sistema hexano:acetato de etilo 8:2.
3. Se determinaron espectrofotométricamente el número de especies absorbentes y los valores de  $pK_a$  del FFF en mezclas de agua etanol en el intervalo de 41-90 % en volumen de etanol mediante el uso de los programas computacionales TRIANG y SQUAD.
4. Se obtuvo el valor de  $pK_a$  en agua por extrapolación por el método de Yasuda-Shedlovsky y variación multiparamétrica involucrando los parámetros empíricos de polaridad  $E_T^N$  y el término de Kirwood.
5. Los valores de  $pK_a$  disminuyen a medida que el porcentaje de agua en el sistema se incrementa, esto debido a que la constante dieléctrica del medio aumenta favoreciendo de esta manera la disociación del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.
6. La regresión multiparamétrica pone de manifiesto que las interacciones específicas y no específicas, soluto disolvente están involucradas.

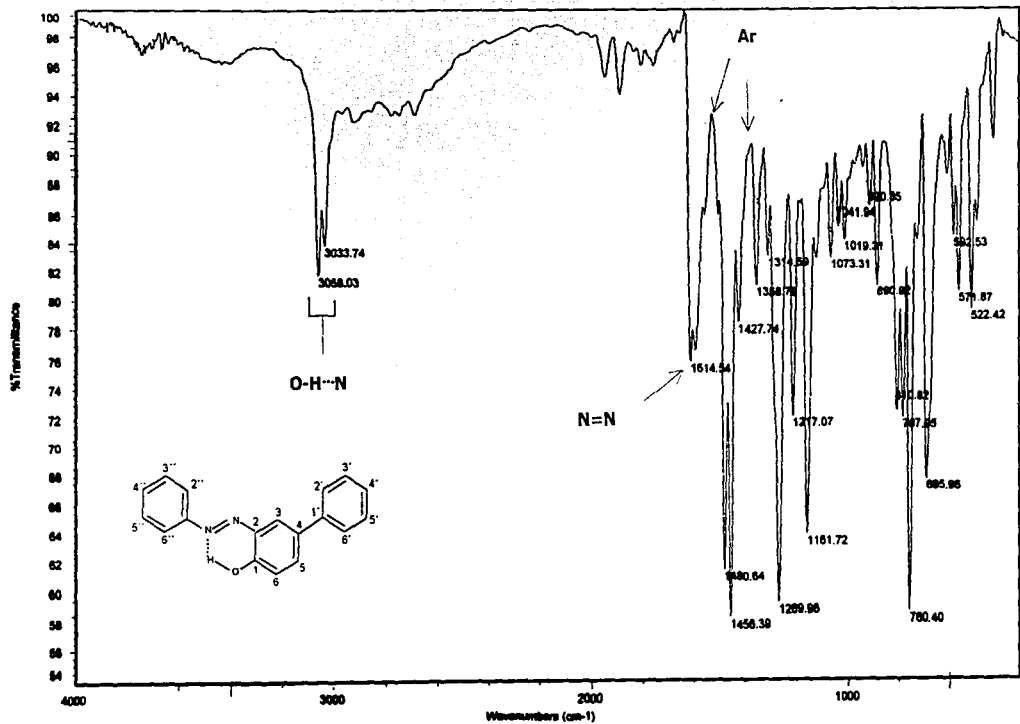
## REFERENCIAS.

- [1] Desai, E. Coutinho, *J. Molecular. Structure.*, **29**, 528 (2000).
- [2] Dakiky, M., I. Nemcova, *Dyes and Pigments.*, **44**, 181 (2000).
- [3] Yin, Y., X. Tang, *Dyes and Pigments.*, **42**, 173 (1999).
- [4] Wang, S., S. Shen, H. Xu., *Dyes and Pigments.*, **44**, 195 (2000).
- [5] Shamsipur, M., J. Ghasemi, F. Tamaddon, H. Sharghi, *Talanta.*, **40**, 697 (1993).
- [6] Rubino, J. T., W. S. Berryhill, *J. Pharm. Sci.*, **75**, 182 (1986).
- [7] Gonzales, A. G., M. A. Herrador, A. G. Asuero, *Anal. Chim. Acta.*, **246**, 429 (1991).
- [8] Georgiva, M., G. Velinov, O. Budevsky, *Anal. Chim. Acta.*, **90**, 83 (1977).
- [9] Georgiva, M., G. Velinov, O. Budevsky, *Anal. Chim. Acta.*, **101**, 139 (1978).
- [10] Georgiva, M., G. Velinov, O. Budevsky, *Anal. Chim. Acta.*, **110**, 183 (1979).
- [11] Ibañez, G. A., G. M. Escandar, *Polyhedron.*, **17**, 4433 (1998).
- [12] Coe, L. D., T. J. Cardwell, R. W. Cattrall, *Anal. Chim. Acta.*, **360**, 153 (1998).
- [13] Haghbeen, K., E. W. Tan, *J. Org. Chem.*, **63**, 4503 (1998).
- [14] Zhang, H.S., J. F. Zhang, H. Wang, X. Y. Li, *Anal. Chim. Acta.*, **380**, 101 (1999).
- [15] Morales, Pérez. A., "DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE TIERRAS RARAS CON ARSENAZO III COMO AGENTE CROMOGÉNICO" Tesis de licenciatura. FES-Cuautitlán. UNAM, México, 1990.
- [16] Fragoso, Tron, L. O., "DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE  $\text{La}^{3+}$  CON SULFONAZO III COMO AGENTE CROMOGÉNICO EN MEDIO ETANOL-AGUA" Tesis de licenciatura. FES-Cuautitlán. UNAM, México, 1992.
- [17] Moya, Hernández. M del R. "ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DEL SISTEMA LANTANO-4-(2-PYRIDILAZO) RESORCINOL EN MEDIO ACUOSO" Tesis de licenciatura. FES-Cuautitlán. UNAM, México, 1994.
- [18] Rohwer, H., N. Rheeder, E. Hosten, *Anal. Chim. Acta.*, **339**, 263 (1997).
- [19] Rohwer, H., E. Hosten, *Anal. Chim. Acta.*, **339**, 271 (1997).
- [20] Zollinger, H., *Color Chemistry: Synthesis, Properties & Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH, Weinheim, 1991.
- [21] Shamsipur, M., J. Ghasemi, F. Tamaddon, H. Sharghi, *Talanta.*, **40**, 697 (1993).
- [22] Rubino, J. T., W. S. Berryhill, *J. Pharm. Sci.*, **75**, 182 (1986).
- [23] Chapman, D. D., R. Goswami, C.A. Kovacs, *European Patent Application* EP 0649884, 1995.
- [24] Ledesma, G. N., M. Gonzalez. G. M. Escandar, *Polyhedron.*, **17**, 1517 (1998).

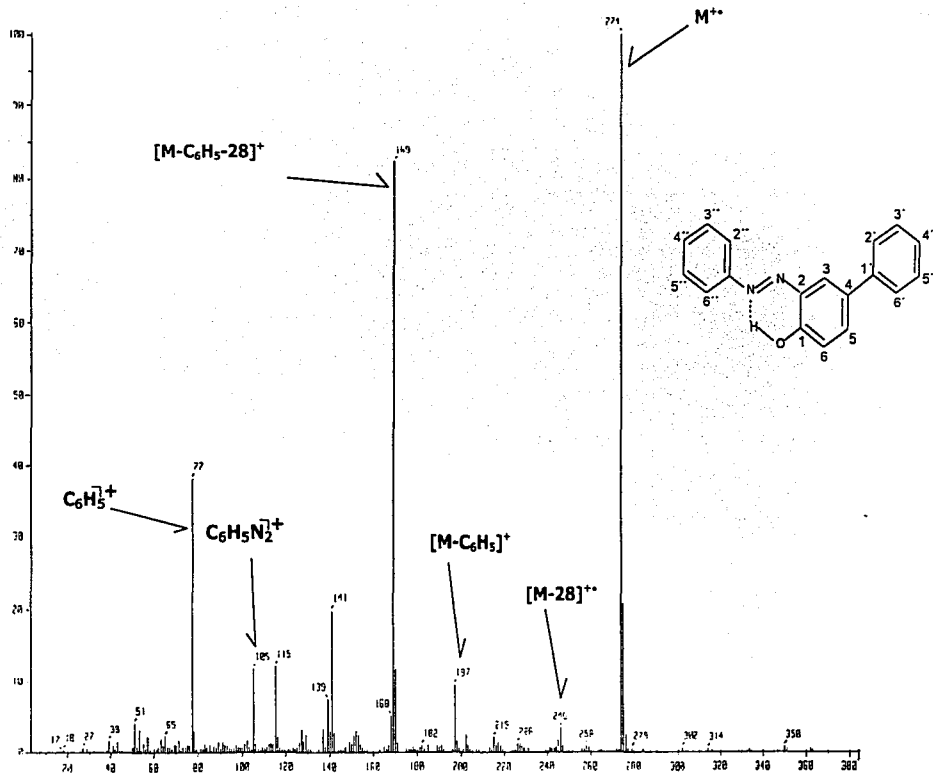


- [25]Wade, L. G., Química Orgánica, 2ª ed, Prentice-Hall, Mex, D.F, 1999.
- [26]Kirk., Enciclopedia de Tecnología Química, 3ª ed, Vol 5, Wiley-Interscience, N.Y, 1979.
- [27]Solomons, T. W. G., Química Orgánica , 2ª ed., Limusa-Wiley, Méx, D.F, 1995.
- [28]Wang, S., S. Shen, H. Xu, *Dyes and Pigments*, **44**, 195 (2000).
- [29]Hagbbeen, K., E. Wui Tan, *J. Org. Chem.*, **63** 4503 (1998).
- [30]Reichardt, C., Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 2ª ed.,VCH, N.Y. 1988.
- [31]Rived, F., I. Canals, E. Bosch, M. Roses, *Anal. Chim. Acta.*, **439**, 315 (2001).
- [32]Izmallov, N. A., V. N. Izmailova, *Zh. Fiz. Khim.*, **29**, 1050 (1955).
- [33]Rived, F.,M. Rosés, E. Bosch, *Anal. Chim. Acta.*, **374**, 309 (1998).
- [34]Canals, I., J. A. Portal, E. Bosch, M. Rosés, *Anal. Chem.*, **72**, 1802 (2000).
- [35]Barbosa, J., R. Bergés, I. Toro, V. Sans-Nebot, *Int. J. Pharm.*, **149**, 213 (1997).
- [36]Marcus, Y., Y. Migron, *J. Phys.Chem.*, **95**, 400 (1991).
- [37]Chatterjee, P., S. Bagchi, *J. Phys.Chem.*, **95**, 3311 (1991).
- [38]Barbosa, J., I. Toro, V. Sanz-Nebot, *Anal. Chim. Acta.*, **347**, 295 (1997).
- [39]Barbosa, J., D. Barrón, R. Bergés, S. Buti, V. Sans-Nebot, *Int. J. Pharm.*, **160**, 173 (1998).
- [40]Barbosa, J., G. Fonrodona, I. Marquéz, V. Sanz-Nebot, I. Toro, *Anal. Chim. Acta.*, **351**, 397 (1997).
- [41]Barbosa, J., I. Marquéz, G. Fonrodona, D. Barrón, R. Bergés, *Anal. Chim. Acta.*, **347**, 385 (1997).
- [42]Juan, A., G. Fonrodona, E. Casassas., *Trends in analytical chemistry.*, **16**, 52 (1997).
- [43]Kamlet, M. J., J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **48**, 2877 (1983).
- [44]Fritz, J. S., G. H. Schenk, Química Analítica Cuantitativa, 2ª reimpresión., Limusa, Méx, D.F, 1993.
- [45]Monahan, A. R., N. J. Germano, D. F. Blossey, *J. Phys. Chem.* **75**, 1227 (1971).
- [46]Alberghina, G., R. Bianchini, M. Fichera, S. Fisichella, *Dyes and Pigments.*, **46**, 129 (2000).
- [47]Dakiky, M., I. Nemcova, *Dyes and Pigments.*, **40**, 141 (1999).
- [48]Iijima, T., E. Jojima, L.Antonov, St. Stoyanov, T. Stoyanova, *Dyes and Pigments.*, **37**, 81 (1998).
- [49]Popovych, O., R. P. D. Tomkins, Nonaqueous Solution Chemistry, John Wiley and Sons, N.Y, 1981.

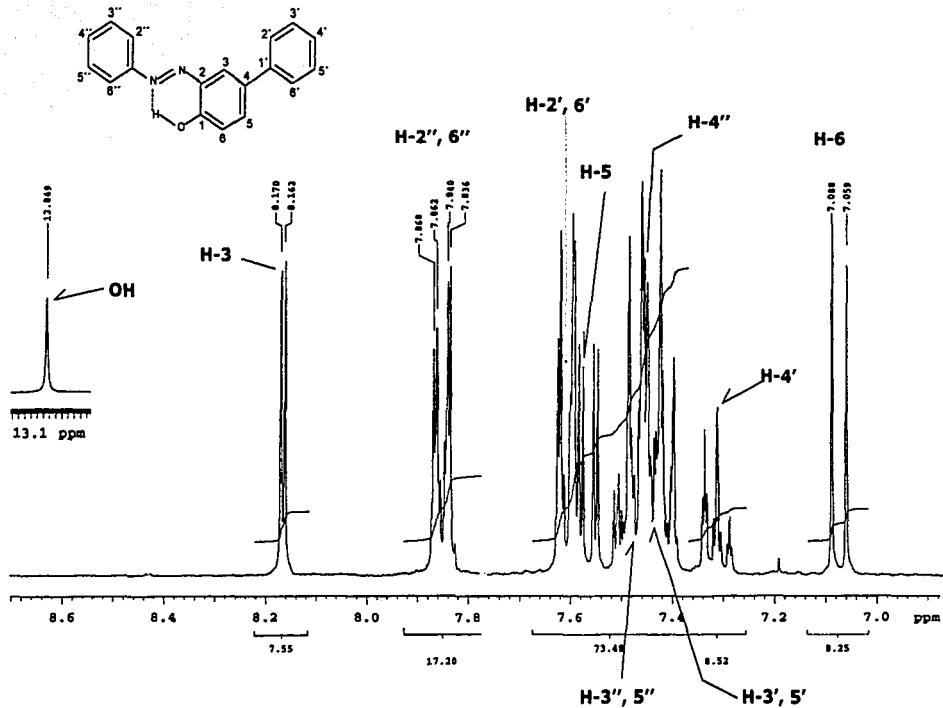
- [50] Fonrodona, G., C. R`afols, E. Bosch, M. Resés, *Anal. Chim. Acta.*, **335**, 291 (1996).
- [51] Barbosa, J., V. Sanz, *Anal. Chim. Acta.*, **244** 183 (1991).
- [52] Rondinini, S., P. R. Mussini, T. Mussini, *Pure. Appl.Chem.*, **59** 1549 (1987).
- Rondinini, S., P. R. Mussini, T. Mussini, *Pure. Appl.Chem.*, **59**, 1549 (1987).
- [53] Hartley, F. R., C.Burgess, R.Alcock. *Solution Equilibria*, John Wiley & Sons, NY, 1980.
- [54] Roman, L., S.Mirel, E.Florea, R. Oprean, *J. Of Pharm and Biom Anal.*, **18**, 137 (1998).
- [55] Harris, D. C., *Análisis Químico Cuantitativo, Iberoamérica, Méx, D.F.*, 1999.
- [56] Sommer, L., *Analytical Absorption Spectrophotometry*. Elsevier, Hungary. 1989.
- [57] Christian, G. D., *Analytical Chemistry*, 5ª ed, John Wiley & Sons, N. Y. 1994.
- [58] Popović, G., Lj. Milovanovic, V. Kaétanovic, *J. Pharm and Biom Anal.*, **18**, 859 (1998).
- [59] Hosten, E., E. Rohwer, *Anal. Chim. Acta.*, **355**, 95 (1997).
- [60] Czajkowski, W., R. Stolarski, M. Szymczyk, G. Wrzesczcz, *Dyes and Pigments.*, **47**, 143 (2000).
- [61] L. Roman, S. Mirel, E. Florea, R. Oprean, *J. Pharm and Biom Anal*, **18**, 137 (1998).
- [62] Flexer, E. J., L. P. Hammet, A. Dingwall, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2103 (1935).
- [63] Legget, D. J., W. A. E. McBryde, *Anal Chem.*, **47**, 1065 (1975).
- [64] Morales, Pérez, A., "ESTUDIO DE SISTEMAS QUÍMICOS MULTIRREACCIONANTES EN SOLUCIONES ACUOSAS POR MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS CON EL PROGRAMA SQUAD Y OTROS PROGRAMAS cOMPUTACIONALES" Tesis de maestría en Físicoquímica, FES-Cuautitlán, UNAM, México, 1993.
- [65] Avdeef, A., J. E. A. Comer, S. J. Thomson, *Anal. Chem.*, **65**, 42 (1993).
- [66] Ràfols, C., M. Rosés, E. Bosch, *Anal. Chim. Acta.*, **338**, 127 (1997).
- [67] Yasuda, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 429 (1959).
- [68] Shedlovsky, T., B. Pesce (Ed), *Electrolytes*, Pergamon, New York, 1962.
- [69] Discusión y redacción propuesta por el Dr. René Miranda Ruvalcaba para la caracterización del 2-Fenilazo-4-fenilfenol.
- [70] Kelenen, J., *Dyes and Pigments.*, **2**, 73 (1981).



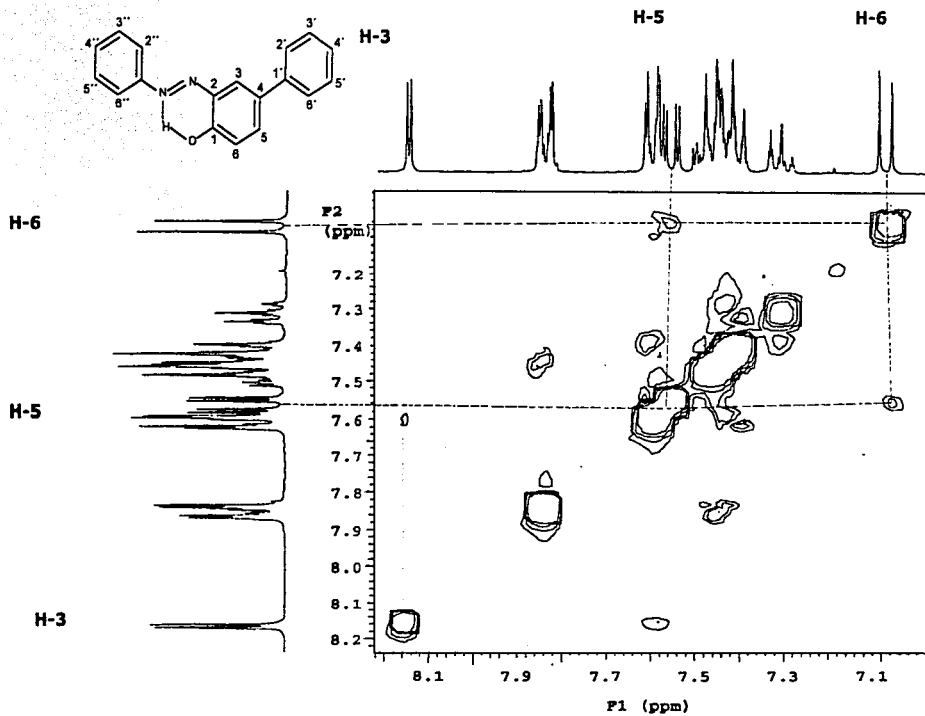
Spectro 1. Espectrometría de absorción infrarroja del 2-Fenilazo-4-fenilfenol obtenido en KBr.



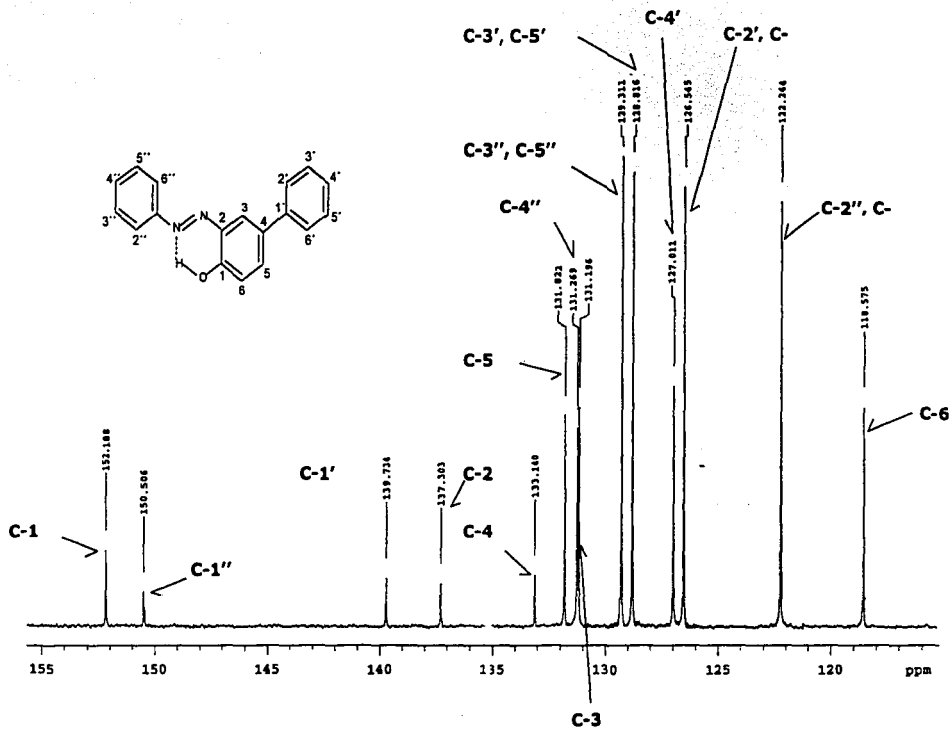
Spectro 2. Espectrometría de masas del 2-Fenilazo-4-fenilfenol; obtenido a 70 eV mediante impacto electrónico.



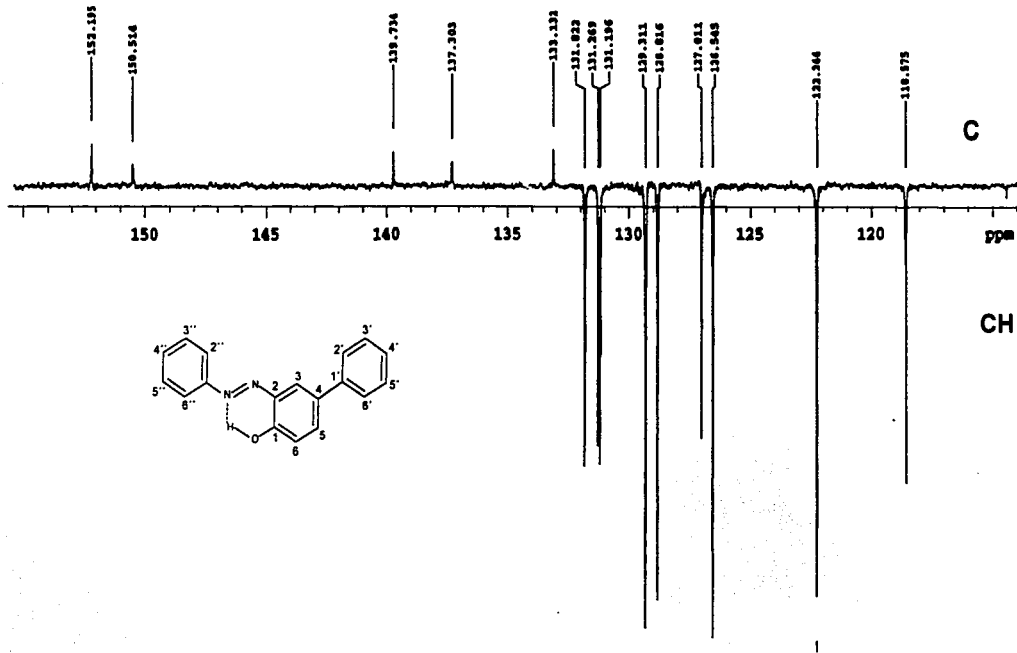
**Espectro 3. Espectrometría de resonancia magnética nuclear protónica para el 2-Fenilazo-4-fenilfenol obtenido a 300 MHz**



Espectro 4. Experimento de interacción polar (NOESY/H-H) para el 2-Fenilazo-4-fenilfenol

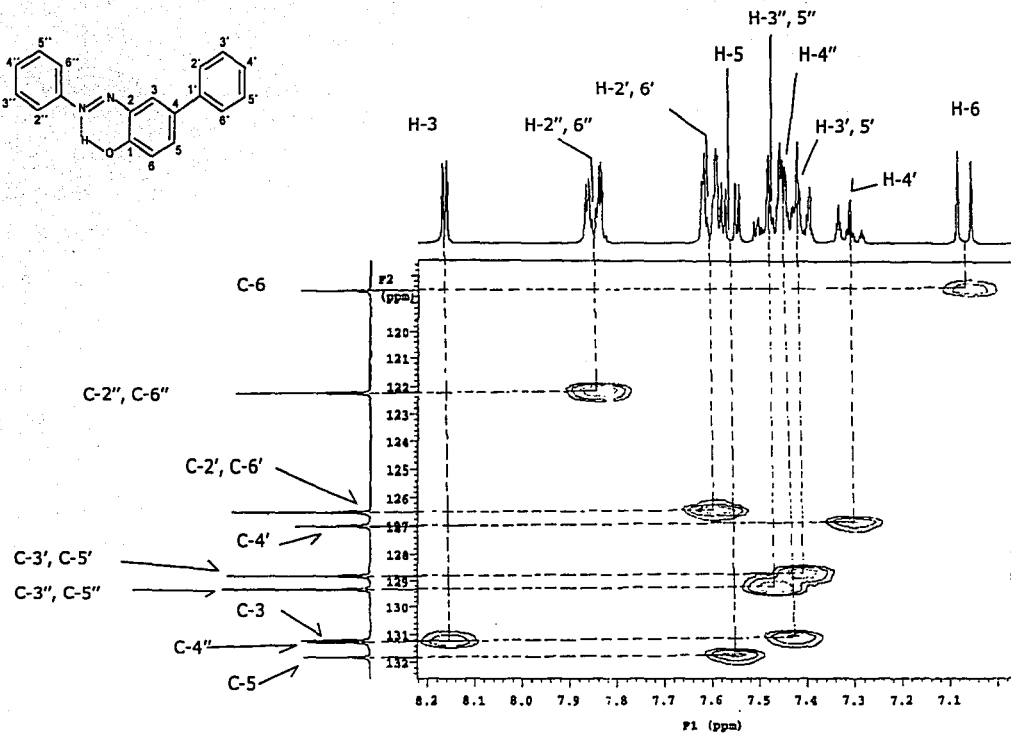


Spectro 5. RMN de  $^{13}\text{C}$  determinado a 75 MHz para el 2-Fenilazo-4-fenilfenol.



Espectro 6. RMN de  $^{13}\text{C}$  versión APT, para el 2-Fenilazo-4-fenilfenol.





Espectro 7. Experimento de RMN versión HECTOR para el 2-Fenilazo-4-fenilfenol.

**Fuerza iónica constante.**

La fuerza iónica de los sistemas se mantuvo constante e igual a 0.05M mediante la adición de una disolución de [HCl]=0.04M y [NaCl]=0.05M a una disolución de [NaOH]=0.01M y [NaCl]=0.04M.

Para mostrar que la fuerza iónica se mantiene constante, a continuación se ilustra el cálculo de la fuerza iónica del sistema en función del volumen de ácido clorhídrico agregado.

Primeramente se establece la tabla de variación de concentraciones molares.

**Tabla A. 1 Tabla de variaciones de concentraciones molares.**

	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	⇌	H <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Inicio	C <sub>B1</sub>				C <sub>B1</sub> + C <sub>B2</sub>	C <sub>B2</sub>
Se agrega		VC <sub>A1</sub>			VC <sub>A2</sub>	V(C <sub>A1</sub> +C <sub>A2</sub> )
0 ≤ V < 5mL A. P. E.	$\frac{V_0 C_{B1} - VC_{A1}}{V_0 + V}$	$\frac{eV_0 C_{A1}}{V_0 + V}$			$\frac{V_0(C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_0 + V}$	$\frac{V_0 C_{B2} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V}$
P. E. V = 5mL.	$\frac{eV_0 C_{B1}}{V_0 + V}$	$\frac{eV_0 C_{A1}}{V_0 + V}$			$\frac{V_0(C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_0 + V}$	$\frac{V_0 C_{B1} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V}$
D. P. E. V > 5mL.	$\frac{eV_0 C_{B1}}{V_0 + V}$	$\frac{VC_{A1} - V_0 C_{B1}}{V_0 + V}$			$\frac{V_0(C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_0 + V}$	$\frac{V_0 C_{B1} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V}$

Donde:

C<sub>B1</sub> es la concentración del hidróxido de sodio, [NaOH]=0.01M.

C<sub>B2</sub> es la concentración de cloruro de sodio en la disolución de hidróxido de sodio, [NaCl]=0.04M.

C<sub>A1</sub> es la concentración de ácido clorhídrico, [HCl]=0.04M.

C<sub>A2</sub> es la concentración de cloruro de sodio en la disolución de ácido clorhídrico, [NaCl]=0.05M.

V<sub>0</sub> es el volumen inicial de la alícuota de hidróxido de sodio, V=20mL.

V es el volumen agregado de ácido clorhídrico.

A partir de la tabla anterior se calculan la fuerza iónica en función del volumen (V) de ácido clorhídrico agregado mediante la ecuación:

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

Donde:  $C_i$  es la concentración de cada especie iónica,  $z_i$  es la carga de cada ión.

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

$$I = \frac{1}{2} \left( (-1)^2 C_{OH^-} + (-1)^2 C_{Na^+} + (1)^2 C_{Cl^-} \right)$$

$0 \leq V < 5 \text{ mL}$

$$I = \frac{1}{2} \left( \frac{V_0 C_{B1} - V C_{A1}}{V_0 + V} + \frac{V_0 (C_{B1} + C_{B2}) + V C_{A2}}{V_0 + V} + \frac{V_0 C_{B2} + V (C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V} \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left( (-1)^2 C_{Na^+} + (1)^2 C_{Cl^-} \right)$$

$V = 5 \text{ mL}$

$$I = \frac{1}{2} \left( \frac{V_0 (C_{B1} + C_{B2}) + V C_{A2}}{V_0 + V} + \frac{V_0 C_{B2} + V (C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V} \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left( (1)^2 C_{H^+} + (-1)^2 C_{Na^+} + (1)^2 C_{Cl^-} \right)$$

$V \geq 5 \text{ mL}$

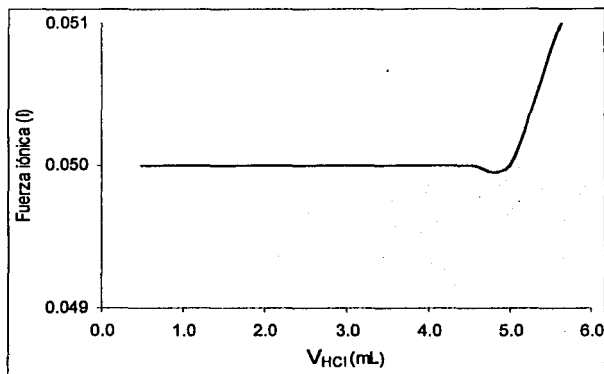
$$I = \frac{1}{2} \left( \frac{V C_{A1} - V_0 C_{B1}}{V_0 + V} + \frac{V_0 (C_{B1} + C_{B2}) + V C_{A2}}{V_0 + V} + \frac{V_0 C_{B2} + V (C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V} \right)$$

La tabla A.2 resume los resultados obtenidos al aplicar las ecuaciones anteriores.

**Tabla A.2 Valores de fuerza iónica y concentraciones iónicas en función de  $V_{HCl}$ .**

V	[OH <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	Fuerza iónica
0.5	0.009	0.000	0.050	0.041	0.050
1.0	0.008	0.000	0.050	0.042	0.050
1.5	0.007	0.000	0.050	0.043	0.050
2.0	0.005	0.000	0.050	0.045	0.050
2.5	0.004	0.000	0.050	0.046	0.050
3.0	0.003	0.000	0.050	0.047	0.050
3.5	0.003	0.000	0.050	0.047	0.050
4.0	0.002	0.000	0.050	0.048	0.050
4.5	0.001	0.000	0.050	0.049	0.050
5.0	0.000	0.000	0.050	0.050	0.050
5.5	0.000	0.001	0.050	0.051	0.051
6.0	0.000	0.002	0.050	0.052	0.052
6.5	0.000	0.002	0.050	0.052	0.052
7.0	0.000	0.003	0.050	0.053	0.053
7.5	0.000	0.004	0.050	0.054	0.054
8.0	0.000	0.004	0.050	0.054	0.054

La figura A.1 representa la variación de la fuerza iónica en función de  $V_{\text{HCl}}$  agregado.



**Figura A.1.** Fuerza iónica como una función del volumen de HCl agregado.

Como puede verse en la figura anterior, la fuerza iónica se mantiene constante e igual a 0.05M para el intervalo de  $0 \leq V_{\text{HCl}} < 5 \text{ mL}$ . Para un  $V_{\text{HCl}} > 5 \text{ mL}$  la fuerza iónica va incrementándose, pero este incremento ya no afecta al intervalo de operación de nuestro experimento.

**Obtención de los valores de  $\delta$ .**

Los valores de  $\delta$  están reportados en el libro de Popovich[49] para mezclas etanol agua en porcentajes en peso. Debido a que en el desarrollo del presente trabajo se emplearon porcentajes diferentes, fue necesario su obtención por medio de un procedimiento de interpolación.

Para cumplir con lo anterior, los valores de  $\delta$  originales fueron empleados para poder obtener ecuaciones que permitieran la interpolación a los porcentajes correspondientes. A continuación en la tabla A.3 se presentan las ecuaciones obtenidas, así como el intervalo en el cual puede ser aplicada y el valor de coeficiente de correlación  $R^2$ .

**Tabla A.3. Ecuaciones para el cálculo de  $\delta$ .**

Intervalo % peso de etanol	Ecuación	$R^2$
20-80	$\delta = 0.11091 - 0.01359(\%p/p) + 5.44974 \times 10^{-4}(\%p/p)^2 - 4.69136 \times 10^{-6}(\%p/p)^3$	0.99959
70-100	$\delta = -72.55409 + 4.3856(\%p/p) - 0.09794(\%p/p)^2 + 9.62823 \times 10^{-4}(\%p/p)^3 - 3.52369 \times 10^{-6}(\%p/p)^4$	0.99954

Estas ecuaciones permiten el cálculo de los valores de  $\delta$  necesarios para la corrección de los valores de pH operacional.

La tabla A.4 muestra los valores reportados para las constantes  $\delta$ .

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

**Tabla A.4. Valores de  $\delta$  en mezclas agua etanol a 25°C.**

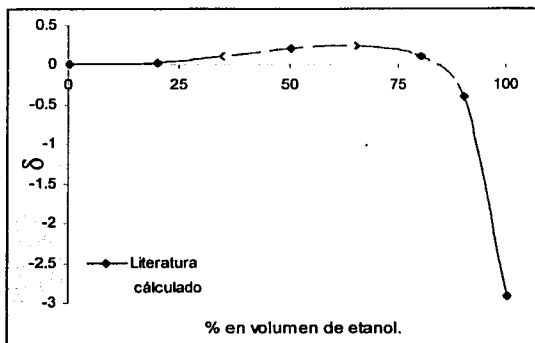
% en peso de etanol.	Valor de $\delta$
0	0.0000
20	0.0200
35	0.1000
50	0.2100
65	0.2400
80	0.1100
90	-0.400
100	-2.910

En la tabla A.5 se muestran los valores de  $\delta$  empleados en los porcentajes de mezcla adecuados.

**Tabla A.5. Valores de  $\delta$  para los diversos sistemas.**

% en peso de etanol.	Valor de $\delta$
35.49	0.105
44.18	0.170
54.28	0.229
64.28	0.243
78.29	0.195
82.94	0.045

Los valores de  $\delta$  calculados para nuestros sistemas se grafican junto con los valores originales para observar el comportamiento de nuestros valores calculados con las ecuaciones anteriores (figura A.2).



**Figura A.2. Comparación de los valores de  $\delta$ .**

Como puede verse en la figura anterior los valores de  $\delta$  calculados para los sistemas de trabajo no presentan desviaciones considerables de la tendencia original por lo que las ecuaciones anteriores pueden ser empleadas en la obtención de valores que se encuentren dentro del intervalo de aplicación de las mismas.

### Cálculo de la constante dieléctrica de mezclas etanol agua.

Los valores de constante dieléctrica para las mezclas deben de obtenerse y como en la literatura no se encuentran los valores exactos a los cuales se trabajo, fue necesario la obtención de alguna relación la cual relacionara a la mezcla con los valore de constante dieléctrica que existieran para que de esta manera se pudiera interpolar los valores deseados.

La ecuación que se obtiene es la siguiente:

$$\epsilon = 78.07197934 - (0.567237466 \cdot \%(p/p)\text{EtOH})$$

$$R^2=0.99889$$

Esta ecuación es válida para todo el intervalo de porcentaje de etanol y para una temperatura de 25°C, ésta permite el cálculo de la constante dieléctrica del medio.

En la tabla siguiente se muestra los valores calculados para cada porcentaje.

**Tabla A.6. Valores de  $\epsilon$  para diversas proporciones etanol agua.**

% en volumen de etanol.	% en peso de etanol.	$\epsilon_{\text{mezcla}}$
0	0	78.3
41	35.49	57.94
50	44.18	53.01
60	54.28	47.28
70	64.88	41.27
82	78.29	33.66
86	82.94	31.02
90	87.69	28.33



**Datos para la obtención del valor de  $pK_a$  del FFF.**

En este apartado se muestran los datos que fueron empleados en la determinación de la ecuación que permite la obtención del valor de  $pK_a$  del FFF en agua por las dos métodos realizados (Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky y Regresión multiparamétrica empleando parámetros de polaridad) los cuales se indican en la tabla A.7.

**Tabla A.7. Parámetros empleados para la obtención de  $pK_a$ .**

% en peso de etanol.	$pK_a$	$\left(\frac{1}{\epsilon_m}\right)100$	$\left(\frac{\epsilon_m - 1}{2 + \epsilon_m}\right)100$	$E_T^N$	$\log[H_2O]$	$pK_a + \log[H_2O]$
0.000		1.277	49.048	1	1.743	
35.48	10.167	1.726	48.717	0.798	1.514	11.681
44.18	10.266	1.887	48.598	0.765	1.442	11.708
54.28	10.436	2.115	48.430	0.766	1.346	11.782
64.87	10.701	2.423	48.204	0.767	1.221	11.922
78.29	11.210	2.971	47.805	0.769	0.999	12.209
82.94	11.453	3.223	47.621	0.772	0.890	12.343
87.69	11.767	3.530	47.398	0.687	0.743	12.511

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

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

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 0.99708\text{g/ml a } 25^\circ\text{C}$$

