



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

METODOS DE SEPARACION PARA EL ANALISIS QUIMICO
Y EL DESARROLLO TECNOLOGICO: "DETERMINACION
ESPECTROFOTOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ DEL
AZODERIVADO: 2-(4-METOXIFENILAZO)-4-FENILFENOL
EN MEDIOS AGUA ETANOL POR METODOS
COMPUTACIONALES"

INFORME DEL SERVICIO SOCIAL TITULACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
VIOLETA MAYA RUEDA

ASESORA: M.C. MARIA GUADALUPE PEREZ CABALLERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

2005

m. 340500



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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:

El Informe de Servicio Social: Métodos de separación para el análisis químico y el desarrollo tecnológico: "Determinación espectrofotométrica de la constante de acidez del azoderivado: 2-(4-Metoxifenilazo)-4-fenilfenol en medios agua etanol por métodos computacionales.
que presenta la pasante: Violeta Maya Rueda
con número de cuenta: 9459973-2 para obtener el título de:
Ingeniera Química

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 10 de Septiembre de 2004

PRESIDENTE	<u>Dr. Rene Miranda Ruvalcaba</u>	
VOCAL	<u>MC. Guadalupe Pérez Caballero</u>	
SECRETARIO	<u>MC. Ricardo Paramont Hernández García</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Sonia Rincon Arce</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>QFB. Enrique Ramos López</u>	



A todos mis seres queridos



AGRADECIMIENTOS

Por tu ejemplo de vida, lucha constante, tu infinito amor y apoyo, por cada una de tus palabras y por creer en mi. Gracias papá.

Por ser un gran ser humano, por tus ideales compartidos, por no darte por vencida en la lucha de hacer de mi una mejor persona, por que siempre estarás conmigo. Gracias mamá

A mis hermanos Hugo y Fernando por su amor.

A toda mi familia por sus palabras de apoyo.

A mis otros hermanos Claudia, Juana, Olga Lidia, Luz, Luis Enrique, Raymundo, Carlos Adrián y Olaf.

A mis amigos Sugeil, Ylenia, Ma. Teresa[†], Adriana, Efraín, Cesar, Eleazar, Liliana Enrique Ramos, Tomás y Lalo.

A todos mis compañeros de la Generación 21

Nimitzmotlazocamachililia Ipalnemohuani, ipampa cualli nonemiliz



AGRADECIMIENTOS

A mi asesora MC. Guadalupe Pérez Caballero por compartir su conocimiento, experiencia, atenciones e invaluable tiempo en el desarrollo de esta tesis.

A mis sinodales por los comentarios que enriquecieron ampliamente este trabajo.

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

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

A Q. Gabriela Magaña y Q. Ma. Del Carmen Campo y a todos los que hicieron posible la síntesis del azocompuesto.

A Enrique Ramos, Rosario Moya, Juan Carlos Rueda y Verónica Altamirano, por ser ejemplo a seguir.

A la sección de Química Analítica por todas las condiciones necesarias para la realización de esta tesis.

A cada uno de las personas que hicieron posible el presente trabajo.

A la UNAM por la oportunidad de vida y por templar mi espíritu.



ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	
Objetivo general	2
Objetivos particulares	2
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	
1.1. Principios	3
1.2. Física del color	3
1.3. Emisión de luz	4
1.4. Química del Color	5
1.4.1. Química de los colorantes.	5
1.4.2. Clasificación por su constitución química	9
1.5. Aplicaciones y usos de los azocompuestos	9
1.5.1. Termocromismo y fotocromismo	10
1.6. Obtención y purificación de azocompuestos	13
1.7. Toxicidad	15
CAPÍTULO 2. PROPIEDADES QUÍMICAS	
2.1. Definición Brönsted-Löwry	16
2.2. Definición Lewis	16
2.3. Disolventes	17
2.3.1. Clasificación de disolventes	17
2.3.2. Las propiedades ácido base de los disolventes próticos	18
2.3.3. Efecto del disolvente en las propiedades ácido-base	19
2.3.4. Solvatación preferencial en mezclas de disolventes	22
2.4. Puente de Hidrógeno	23
2.5. Tautomería	23
2.5.1. Estructuras de resonancia	25
2.5.2. Propiedades tautoméricas de los azocompuestos	25
2.6. Complejos	26
2.6.1 Empleo de azoderivados para la formación de complejos	28
2.7. Parámetros empíricos de polaridad	29
2.8. Parámetro $E_T(30)$	31
CAPÍTULO 3. MEDICIONES DE pH EN DISOLUCIONES ACUOSAS.	
3.1. pH en medio acuoso	35
3.2. pH en disoluciones semiacuosas	37



CAPÍTULO 4. DETERMINACIÓN DE pK_a.	
4.1 Generalidades.	41
4.1.1. Espectrofotometría	43
4.1.1.1. Obtención del espectro ultravioleta-visible	45
4.1.1.2. Puntos isobésticos y equilibrio químico	46
4.1.2. Determinación de las constantes de la disociación	46
4.2. Programas computacionales para la determinación de las constantes de estabilidad	47
4.2.1. Programa computacional TRIANG	48
4.2.2. Programa computacional SQUAD	49
4.3. Factores que interfieren en los espectros de absorción	51
4.4. Extrapolación del pK_a a medio acuoso	53
4.4.1. Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky	54
4.5. Parte experimental	54
4.5.1. Equipo y reactivos	54
4.5.2. Preparación de las disoluciones para la obtención de datos espectrales en función del pH	55
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
5.1. Análisis espectrofotométrico	57
5.1.1. Características espectrales del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol en medio ácido y básico	57
5.1.2. Espectros de absorción del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol en mezclas agua:etanol	58
5.2. Determinación del número de especies absorbentes mediante TRIANG	65
5.3. Determinación de $psKa$ mediante SQUAD	64
5.3.1. Corrección del pH operacional por δ	66
5.3.2. Resultados de los $psKa$'s obtenidos por SQUAD	66
5.4. Simulación de espectros experimentales del p -MFF	67
5.5. Diagramas de distribución de especies (DDE)	68
5.6. Determinación de la constante de acidez del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol en medio acuoso	71
5.6.1. Extrapolación del pK_a en agua usando la función Yasuda-Shedlovsky	70
5.6.1.1. Resultados para el 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol	70
5.6.2. Extrapolación del pK_a en agua mediante regresión multiparamétrica	72
5.6.3. Naturaleza de los sustituyentes	74
6. CONCLUSIONES	76
7. REFERENCIAS	77



8. APÉNDICES

Apéndice I Obtención, purificación y caracterización del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol.	80
Apéndice II Espectros del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol	83
Apéndice III Discusión químico-espectrofotométrica	91
Apéndice IV Calculo de la fuerza iónica	94
Apéndice V Obtención de los valores de δ	97
Apéndice VI Cálculo de la constante dieléctrica de mezclas agua:etanol	98
Apéndice VII Datos para la obtención del valor del pK_a del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol	99
Apéndice VIII Datos de espectros de absorbanca	100
Apéndice IX Hoja de entrada SQUAD	107
Apéndice X Hoja de salida SQUAD	108



GLOSARIO

\AA	Ángstrom, 1×10^{-10} metros
B_{KT} ó β	Parámetro empírico de basicidad
d	Señal doble
dd	Señal doble-doble en RMN
DDE	Abreviatura de "Diagrama de distribución de especies"
E	Potencial de la celda
E_j	Potencial de unión líquida
$E_T(30)$	Parámetro empírico de acidez
E_T^N	Parámetro empírico de acidez normalizado
h	Constante de Planck
HA	Ácido de Brønsted-Löwry
HBD	Disolvente capaz de establecer un puente de hidrógeno
Hz	Hertz
I	Fuerza iónica
IR	Infrarrojo
:L	Ligando
m	Señal múltiple en RMN
m_H	Molalidad de los iones hidrógeno
M^{Z+}	Ion metálico M con carga Z
$(M:L)^{Z+}$	Ion complejo
m/z	Relación masa-carga
nm	Nanómetro, 10^{-9} metros
MHz	Mega Hertz
p_{a_H}	Logaritmo negativo de la actividad del ion hidronio
$p_{a_H}^*$	Logaritmo negativo de la actividad del ion hidronio en sistemas semiacuosos



pH'	Logaritmo negativo de la concentración de los iones hidronio en sistemas semiacuosos
pH_d	Logaritmo negativo de la concentración de los iones hidronio en disolución
pH_e	Logaritmo negativo de la concentración de los iones hidronio en disolución específica e
pHop	pH operacional
p -MFF	Abreviatura del "2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol"
ppm	Parte por millón
RMN 1H	Resonancia magnética nuclear del protón
RMN ^{13}C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
s	Señal simple en RMN
S	Disolvente
SH	Disolvente prótico
UV	Ultravioleta
X_i	Fracción molar del componente i
ϵ	Constante dieléctrica
ϵ_m	Constante dieléctrica para disolventes
δ	Corrección de pH-operacional
ΔT	Error en las lecturas considerado para TRIANG
λ	Longitud de onda
λ_{max}	Longitud de onda máxima
γ_H	Coefficiente molal de actividad de los iones hidrógeno
ν	Frecuencia (número de oscilaciones)



INTRODUCCIÓN

Los colorantes se pueden dividir en dos grupos: naturales y sintéticos. Los primeros son obtenidos principalmente de plantas, insectos y materiales inorgánicos. Con la síntesis del índigo nació la industria de los colorantes artificiales que comprende casi la totalidad de los colorantes utilizados en la industria.

Los colorantes azo o azoicos son una clase muy versátil de colorantes. Estos colorantes constituyen la clase química más numerosa, de mayor valor monetario, con mayor número de aplicaciones y tonelaje de producción. Son utilizados en la coloración de fibras artificiales, en el estampado de textiles, en plásticos y otras áreas de la industrial como la alimenticia, por lo que el estudio y síntesis se realizan en los laboratorios de todo el mundo. Dada su gran utilidad, es importante conocer las propiedades de los colorantes azoicos.

En el presente trabajo se realizó la determinación espectrofotométrica de las constantes de acidez de un azoderivado llamado **2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol**, en mezclas etanol-agua por medio de los programas computacionales TRIANG y SQUAD. Posteriormente, a partir de estos valores se calculó la constante de acidez en medio acuoso empleando un método de extrapolación.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Determinar espectrofotométricamente las constantes de acidez del azoderivado: 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol en mezclas agua-etanol por métodos computacionales y por extrapolación en medio acuoso.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- * Establecer las condiciones óptimas experimentales para el estudio de las propiedades ácido-base del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol en mezclas etanol-agua.
- * Determinar espectrofotométricamente las constantes de acidez del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol en mezclas etanol agua mediante el uso de los programas computacionales TRIANG y SQUAD.
- * Determinar la constante de acidez del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol en agua por el método extrapolación Yasuda-Shedlovsky y mediante una regresión multiparamétrica que involucra parámetros de polaridad



1. GENERALIDADES

1.1. Principios

Los colorantes son sustancias químicas, naturales o sintéticas que se emplean para producir un cierto grado de coloración en otros materiales al dispersarse en ellos o al reaccionar con los mismos [1].

Para definir lo que es color, es necesario recurrir a conocimientos físicos, químicos y fisiológicos [2]. Aun cuando se habla de los objetos como si tuvieran color, éste en el sentido estricto, no es una propiedad física de los objetos. Lo que sí constituye una propiedad física de un objeto es la forma en que emite, refleja o transmite las diversas longitudes de onda para que el ojo pueda detectar como luz visible [3].

1.2. Física del color [4]

La luz es la energía radiante electromagnética a la cual es sensible el ojo humano. Existen otras clases de energía radiante electromagnética similares a la luz; entre estas radiaciones invisibles se incluyen las ultravioletas y las infrarrojas. Toda la energía radiante electromagnética se desplaza a una velocidad constante siguiendo trayectorias rectilíneas en cada medio específico, como el aire. La velocidad en el vacío es de unos 3×10^8 Km/s; en el aire es ligeramente inferior.

Cuando la luz y otras formas de energía radiante se desplazan, adoptan dos clases de movimiento. Algunas veces la luz se comporta de acuerdo con las leyes del movimiento de las ondas; otras veces como partículas, las cuales reciben el nombre de fotones. Un fotón posee mucha energía, pero su masa es sumamente pequeña; resulta útil imaginar un rayo de luz como una corriente de fotones que transportan la energía luminosa, pero que muestra las características del movimiento ondulatorio. La energía transportada por las ondas, como las del agua, tiene las características de velocidad, longitud de onda y



frecuencia. Estos parámetros están interrelacionados mediante la fórmula: longitud de onda = (velocidad / frecuencia). La longitud de onda puede medirse como distancia entre dos crestas sucesivas. Las longitudes de onda de la luz son muy pequeñas. Suelen medirse con la unidad nanómetro (nm). El espectro electromagnético es una disposición ordenada de todas las formas de energía radiante según su longitud de onda.

La luz visible posee longitudes de onda entre 400 (violeta) y 700 nm (rojo oscuro) aproximadamente. La longitud de onda del ultravioleta es más corta de 200 a 400 nm y la infrarroja más larga a partir de 700 nm. Las diferentes longitudes de onda de la luz son percibidas como colores. El color no es intrínseco a la luz, sino que constituye una percepción visual estimulada por la luz. Si un haz contiene una mezcla relativamente uniforme de todas las longitudes de onda, aparece como luz blanca. Si ese haz atraviesa un prisma o una red de direcciones, la luz de las distintas longitudes de onda se dispersa para formar un espectro visual.

1.3. Emisión de luz [4]

La energía de la luz es producida por cambios en la velocidad y la dirección de las partículas cargadas, tales como electrones e iones. Estos cambios pueden ser consecuencia de procesos de combustión, descarga, fluorescencia e incandescencia. Durante la emisión de una descarga, los electrones móviles de electricidad desplazan electrones de órbitas de energía baja a niveles de energía más altos. A medida que los electrones retornan a niveles originales, desprenden energía radiante electromagnética, una parte de la cual es luz.

El espectro es una representación visual de la energía radiante electromagnética según sus dos propiedades cuantificables: frecuencia y longitud de onda. Al observar un espectro, se hace patente su naturaleza continua; el color cambia gradualmente, a medida que las longitudes de onda varían.



1.4. Química del Color

El porcentaje de luz reflejada a diferentes longitudes de onda en el espectro visible depende de la composición química de la superficie y no de la cantidad de luz incidente. En la naturaleza se pueden observar muchos cambios de color debido a cambios químicos. El follaje de los árboles cambia con las estaciones del año, los distintos productos químicos producen gran variedad de colores en las flores aun en la misma especie. El color está relacionado con la estructura íntima de la materia [5, 6].

1.4.1. Química de los colorantes [2]

La estructura química y el color tienen una relación directa ya que depende de sus tipos de enlace. O. N. Witt en 1876, expresó una teoría refiriéndose a estas relaciones [9]. Witt observó que los colorantes contienen un grupo no saturado, responsable del color, al cual aplicó el nombre de cromóforo (del griego *chroma*: color y *phoros*: llevar).

Un cromóforo es una estructura atómica, que tiene una capacidad sumamente elevada para absorber los rayos luminosos. Esta es la propiedad principal de cualquier clase de colorantes.

La tabla 1.1. muestra los principales grupos cromóforos utilizados para la producción de colorantes. Los grupos de la primera columna son más importantes, pues basta uno solo de ellos para proporcionar color al anillo bencénico [10].



Tabla 1. 1. Cromóforos comunes

GRUPO	NOMBRE	GRUPO	NOMBRE
—N=N—	Azo	—NO_2	Nitro
>C=S	Tiocarbonilo	>C=NH	Imino
—N=O	Nitroso	—CH=N—	Azometino
$\begin{array}{c} \text{—N=N—} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$	Azoxi	>C=O	Carbonilo

La combinación de cromóforos y estructuras no saturadas reciben el nombre de cromógenos (del griego *chroma*: color y *genos*: engendrador). Pero este cromógeno no es un colorante hasta que se le introduce en la molécula otra serie de grupos llamados auxócromos (del griego *auxo*: aumentar) Witt ubicó entre los radicales más importantes por su orden decreciente de efecto, el indicado en la tabla 1.2. [2, 9, 11].

Tabla 1. 2. Auxócromos comunes.

RADICAL	NOMBRE
—NR_2	Amino disustituido
—NHR	Amino monosustituido
—NH_2	Amino
—OH	Oxidrilo
—OCH_3	Metoxilo
$\text{—CO}_2\text{H}$	Carboxilo
$\text{—SO}_3\text{H}$	Sulfonilo

Los halogenuros tienen también función auxocrómica según el siguiente orden:

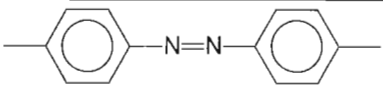
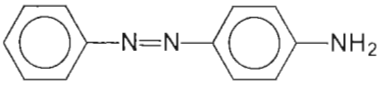




Un grupo auxócromo, normalmente forma sales, y su función es permitir que el cromógeno tenga suficiente afinidad por la fibra para convertirse en un colorante y también intensificar el color.

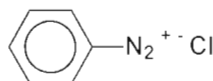
El color intenso es el resultado de la resonancia entre dos o a veces más estructuras equivalentes o casi equivalentes. Los grupos auxocrómicos están separados por una cadena conjugada bastante larga. Los átomos de nitrógeno y oxígeno son importantes porque producen momentos eléctricos grandes y por lo tanto la resonancia tiene un efecto mayor [9]. En la tabla 1.3. se resumen los componentes de los colorantes.

Tabla 1.3. Componentes de un colorante.

ESTRUCTURA	NOMBRE	CARACTERÍSTICAS
—N=N—	Grupo Azo	Cromóforo de los azoicos
	Azobenceno	Compuesto azoico este no es un colorante es un cromogénico
	4-Aminoazobenceno "amarillo de anilina"	Materia colorante que contiene el cromóforo —N=N— y el auxócromo NH ₂

El grupo cromóforo azo es el responsable del color en más de la mitad de los colorantes, tintes y pigmentos de uso común.

Cuando el grupo cromóforo azo, se une a un átomo de carbono (generalmente un radical aromático y a un radical inorgánico), el compuesto se denomina sal de diazonio.



Cloruro de Bencendiazonio

Figura 1.1. Estructura de una sal de diazonio



Estos colorantes se clasifican por la estructura química de los sistemas cromóforos y por sus métodos aplicación. Aunque ninguna de estas formas de clasificarlos es completamente satisfactoria, ya que existen colorantes en el mismo sistema de cromóforos, pero con diferente aplicación [9, 12, 13]. En la figura 1.2. se muestran la estructura de algunos colorantes comunes.

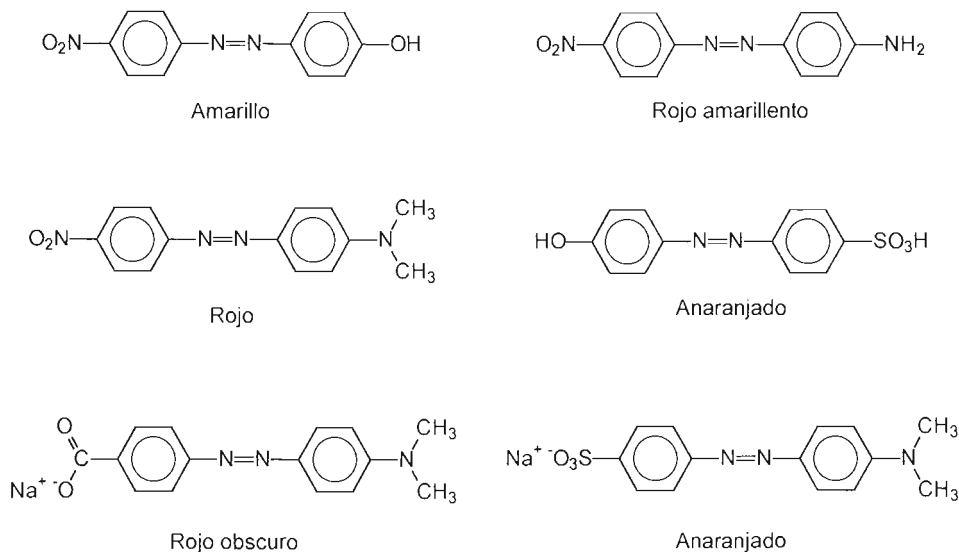


Figura 1.2.

Esta serie de compuestos azoicos sufren cambios en la coloración debido a la sustitución de un grupo en la molécula, el cual puede variar de amarillo al rojo, y del violeta al azul. Los sustituyentes producen efectos llamados batocrómicos e hipsocrómicos. Estos efectos son opuestos entre sí.

En general, para un tipo dado de colorante, una ampliación del sistema no saturado y un aumento de posibilidades de resonancia desplazan la absorción de luz hacia longitudes de onda mayores (efecto batocrómico). Si suponemos una sola banda principal de absorción, el color absorbido se desplaza del violeta al rojo en el espectro visible [7, 8].



Por lo tanto, los colorantes deben su color a su capacidad de absorber luz en la región visible del espectro colocada entre 400 y 700 nm. La absorción se debe a la región visible sólo si los electrones son suficientemente deslocalizados. Su deslocalización viene determinada por la no saturación y por la resonancia.

1.4.2. Clasificación por su constitución química. [2]

De acuerdo con la constitución química de los cromóforos azo, se pueden clasificar en monoazoicos, biazóicos y poliazóicos. Los colorantes azoicos también se dividen en aminoazoicos, oxiazóicos, derivados del benceno o del naftaleno.

1.5. Aplicaciones y usos de los azocompuestos

Los colorantes azoicos tienen una infinidad de usos y se les considera como los más importantes entre los colorantes. El número de éstos en el **Color Index**, equivale a todas las otras clases de colorantes juntas. Como se ha mencionado anteriormente, esta familia de colorantes se clasifica por su estructura química, por sus propiedades fisicoquímicas y por sus métodos de aplicación [9, 12, 13].

Los derivados azo son los que han alcanzado la mayor variedad de aplicaciones debido a la facilidad de síntesis o modificación de su estructura.

Existen colorantes azo para el teñido de sustancias naturales como el algodón, papel, seda, cuero y lana, así como para sintéticos: poliamidas, poliésteres, acrílicos, acetato de celulosa, etc.; para la coloración de pinturas, barnices, plásticos, tintas de impresión, hule, alimentos, medicamentos y cosméticos, para teñir superficies pulimentadas y fotografía en color, entre otras [9].



1.5.1. Termocromismo y fotocromismo [14, 15]

Adicionalmente, a las propiedades ya mencionadas, ciertos compuestos azo pueden presentar fotocromismo y termocromismo. En años recientes, las moléculas fotocromicas y termocromicas han recibido una atención considerable debido a su uso potencial en muchas nuevas tecnologías, tales como grabación y almacenaje de datos, el intercambio óptico, proyección médica de imagen, termográfica entre otras poco explotadas comercialmente ya que presentan baja durabilidad.

El interés en el fotocromismo fue continuo pero limitado hasta el período de 1940-1960, que consideró un aumento de estudios mecánicos y sintéticos, particularmente en los grupos de investigación de Hirshberg y de Fischer en Israel. En 1950, Hirshberg [16] sugirió el término de fotocromismo de las palabras griegas: *photos* (luz) y *chroma* (color) para describir el fenómeno. Éste es el nombre usado hoy. Sin embargo, no se limita a los compuestos que presentan color; se aplica a los sistemas que absorben UV al IR, y a las reacciones muy rápidas o muy lentas.

El fotocromismo se define simplemente como un cambio reversible de color causado por la luz. Los primeros compuestos comerciales fueron hechos para las lentes de cristal impregnadas con las sales (principalmente de plata) inorgánicas pero en años recientes se usan las lentes fotocromicas orgánicas, que son más ligeras y por lo tanto más cómodas, a pesar de la utilidad limitada, han hecho una brecha importante en el mercado mundial.

Por otra parte, el hecho de que una cierta especie química puede experimentar reacciones fotoquímicas reversibles, va más allá del dominio de la transmisión óptica variable e incluye un número de fenómenos físicos reversibles, tales como memorias e interruptores ópticos, corriente eléctrica variable, transporte del ión a través de las membranas, capacidad de humectación, humedad variable, etc. Para este propósito, los compuestos fotocromicos orgánicos se incorporan a menudo en polímeros, materiales cristalinos líquidos, u otras matrices.



El fotocromismo es una transformación reversible de una especie química inducida en una o ambas direcciones por la absorción de la radiación electromagnética entre dos formas, A y B, teniendo espectros de absorción diferentes. Como se observa en la figura 1.3.

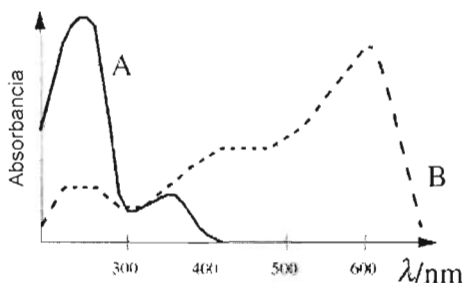


Figura 1.3. Espectros de absorción de las formas A y B



La forma termodinámica establece que A es transformada por la irradiación en la forma B. La reacción puede ocurrir termo o fotoquímicamente. Los sistemas fotocromáticos orgánicos más frecuentes implican reacciones unimoleculares: las moléculas fotocromáticas más comunes tienen una forma amarilla descolorida o pálida A y una forma coloreada B (ej., rojo o azul). Este fenómeno se refiere como fotocromismo positivo, cuando el $\lambda_{\text{max}}(A) > \lambda_{\text{max}}(B)$, el fotocromismo es negativo o inverso en el siguiente caso $h\nu_2 < h\nu_1$.

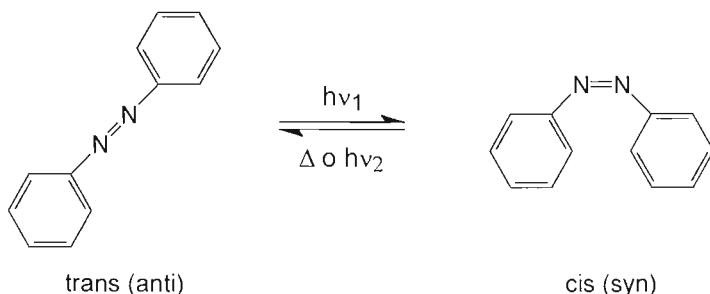


Figura 1.4. Estructuras *cis-trans*

El termocromismo es un cambio reversible del color inducido térmicamente. Una variedad grande de substratos, tales como algunos sistemas orgánicos, inorgánicos, organometálicos, y macromoleculares (ej., politiofenos) o sistemas supramoleculares (tales como cristales líquidos) exhibe este fenómeno. Los espiroheterociclos (espiropiranos, espirooxazinas), las bases de Schiff, y los biantranas son compuestos orgánicos termocrómicos bien conocidos. Cuando el termocromismo de sistemas moleculares resulta de la asociación con otra especie química, tal como un ión del metal o el protón o de la modificación del medio por un efecto térmico, el fenómeno se llama termosolvatocromismo [17].

El 9,9'-bixantenilideno (figura 1.5.), una molécula termocrómica típica, es descolorida a la temperatura del nitrógeno líquido, de color verde amarillo en la temperatura ambiente y azul marino cuando está derretido o calentado en el mesitileno que hierve [18].

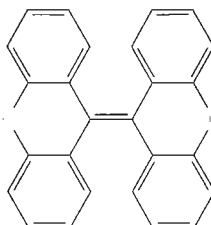


Figura 1.5. Estructura del 9,9'-bixantenilideno



1.6. Obtención y purificación de azocompuestos

Los colorantes azoicos se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azo ($-N=N-$). Peter Griess sintetizó el primer colorante azoico poco después de descubrir la reacción de diazotación en 1858 [9].

El principal método para obtener colorantes azo consiste en la diazotación de aminas aromáticas, seguidas por su copulación con hidroxi o amino derivados aromáticos o con ciertos grupos cetónicos alifáticos. Tanto las aminas aromáticas a diazotar como el compuesto con el cual se copula, pueden contener una gran variedad de sustituyentes tales como: alcóxido, halógenos, entre otros [2].

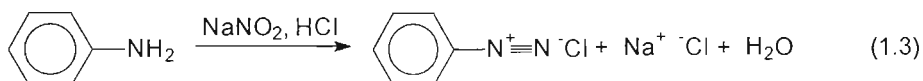
A continuación se señalan las características y condiciones más importantes de estas reacciones.

Diazotación

La diazotación de la amina tiene lugar al emplear ácido sulfúrico o ácido clorhídrico para establecer el medio y generar el ácido nitroso a partir de nitrato de sodio, para producir cationes del tipo $R-N^+\equiv N$. Las sales de diazonio son los productos más útiles que se obtienen con reacciones de aminas con ácido nitroso [19].



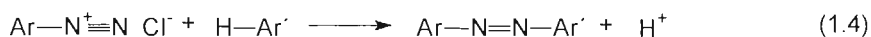
La reacción de diazotación de la anilina en medio ácido es un caso típico.





Copulación

La copulación consiste en la reacción de la sal de diazonio con estructuras muy activas aromáticas, como por ejemplo, el fenol o el naftol. A continuación se muestra la reacción general donde H-Ar' es un compuesto activado [19].



Reemplazo del grupo diazonio [19]

Hidrólisis.

La hidrólisis se efectúa cuando una disolución de sal de arildiazonio se acidifica (generalmente agregando H₂SO₄) y se calienta el grupo hidroxilo reemplaza al N₂, formando un fenol.

Reacción de Sandmeyer.

Las sales de cobre (I), tienen especial afinidad con las sales de diazonio para producir cloruros, bromuros y cianuros cuprosos.

También puede efectuarse el reemplazo del grupo diazo con fluoruro, yoduro y por hidrógeno teniendo especial cuidado en las condiciones de la reacción.



1.7. Toxicidad [20]

Estos colorantes forman parte de una familia de sustancias orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. Todos se obtienen por síntesis química, no existiendo ninguno de ellos en la naturaleza.

El número de los colorantes de este grupo autorizados actualmente es pequeño en comparación con los existentes, muchos de los cuales se utilizaron antiguamente y luego se prohibieron por su efecto potencialmente perjudicial para la salud. Este hecho es importante sobre todo en los colorantes para grasas, siendo un ejemplo típico el denominado "amarillo mantequilla", utilizado hace tiempo para colorear este alimento. En 1918 se introdujo en Estados Unidos, pero se prohibió el mismo año, al afectar a los obreros que lo manejaban. En otros países, especialmente en Japón, se utilizó hasta los años 40, año en el que se demostraron incuestionablemente sus propiedades como agente carcinógeno. Este colorante se absorbe en una gran proporción y se metaboliza en el hígado.

No existen datos que permitan sospechar que lo mismo suceda en el caso de los que se utilizan actualmente. Tienen como característica general la de absorberse muy poco en el intestino, siendo destruidos en su mayoría por la flora bacteriana intestinal. Los fragmentos de colorante que sí son asimilados se eliminan por vía urinaria y/o biliar.

Se les ha acusado de ser capaces de producir reacciones de sensibilidad en personas alérgicas a la aspirina, o también, sin demasiado fundamento, de provocar alteraciones en el comportamiento y aprendizaje en los niños aunque esto sólo se ha demostrado, en algunos casos como la tartrazina [20].



2. PROPIEDADES QUÍMICAS

2.1. Definición de Brönsted-Löwry

En 1923, Brönsted y Löwry definieron los ácidos como sustancias que pueden donar protones y las bases son sustancias que pueden aceptar protones. La fuerza de un ácido depende de su tendencia a entregar un protón y la fuerza de la base a aceptarlo. En gran medida el grado de acidez lo determina el tipo de átomo unido al hidrógeno y en particular, la capacidad de ese átomo para acomodar el par electrónico que deja el átomo saliente de hidrógeno [21].



2.2. Definición de Lewis

De acuerdo con la definición de Lewis, un ácido es una sustancia que puede aceptar un par de electrones y una base es toda sustancia que puede ceder un par de electrones. Esta definición incluye las sustancias de las que hablan Brönsted-Löwry y las reacciones que no involucran protones, por lo que es la más general. Como ya se mencionó para que una molécula sea ácida debe ser deficiente en electrones [21].



A es la especie que acepta electrones y $:D$ es la que cede electrones y $A-D$ es la especie compleja formada entre el ácido y la base y se forma por el traslape entre el orbital libre del aceptor (A) y del donador ($:D$) [22].



2. 3. Disolventes [23]

La utilización de disolventes variados ofrece numerosas posibilidades, puesto que las propiedades químicas se ven modificadas al cambiar el disolvente. Cuando se pasa de un disolvente a otro, no solamente pueden cambiar las constantes de equilibrio, sino que también pueden desaparecer algunas especies químicas y en su lugar aparecer otras. Tomando en cuenta la gran cantidad de disolventes puros y el número infinito de mezclas que se pueden utilizar, las posibilidades de estudio aumentan.

Cuando se disuelve una sustancia, el disolvente actúa en dos formas:

1. Por sus propiedades químicas (propiedades ionizantes). Si es polar, y según su estructura, actúa como receptor y como donador y transforma así en mayor o menor grado los enlaces entre los átomos de los cuerpos disueltos de covalentes en iónicos (disolvente "activo"). Este fenómeno es la ionización del compuesto por acción del disolvente (solvólisis).
2. Por su constante dieléctrica (propiedades disociantes). La atracción entre dos iones depende de la constante dieléctrica del medio. En los disolventes de alta constante dieléctrica, los enlaces iónicos se rompen totalmente y los pares iónicos están completamente disociados. Esto es lo que sucede en el agua y, en una forma general, en los disolventes de constante dieléctrica superior a 40. En los disolventes de constante dieléctrica menor a 15, los iones quedan asociados en su mayor parte.

2.3.1. Clasificación de disolventes:

- a) Disolvente molecular disociante, constituido por moléculas polares, es capaz de fijar partículas, por ejemplo, el protón. Además si su constante dieléctrica es elevada, los enlaces iónicos se rompen prácticamente de forma total.



- b) Los disolventes moleculares poco disociados, si tienen una elevada constante dieléctrica superior a 20, disocian a los pares iónicos. Si tienen pequeña constante dieléctrica son poco disociantes.
- c) Para disolventes de estructura iónica o ionizados. Son disociantes, cualquiera que sea el valor de su constante dieléctrica y el producto iónico del disolvente es muy grande; algunos de estos son líquidos a temperatura ordinaria, muchas sales fundidas, en especial las alcalinas y alcalinotérreas también los ácidos concentrados.

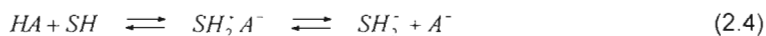
Por mezclas de dos disolventes en diversas proporciones, es posible hacer variar de forma continua las posibilidades ácido-base, como consecuencia de las variaciones de la constante dieléctrica, por una parte, y de las propiedades ácido base del disolvente, por otra.

2.3.2. Las propiedades ácido base de los disolventes próticos [24]

Un disolvente prótico SH puede realizar un papel de uno de los pares conjugados, obteniéndose la siguiente reacción ácido-base.



En esta reacción puede considerarse que tiene lugar en dos etapas: la primera es la reacción de transferencia del protón o de generación del par iónico y la segunda es la formación de iones libres. Estas etapas pueden expresarse como sigue:

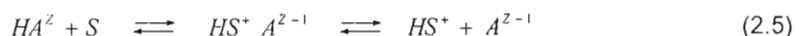




Usualmente, las concentraciones o actividades de los iones libres, tales como A^- y SH_2^+ , son de interés primario. Para la mayoría de los electrolitos el equilibrio está desplazado hacia la derecha en disolventes de alta constante dieléctrica. La distinción entre la generación de pares iónicos y formación de iones libres es importante. En las reacciones ácido-base el disolvente juega un papel activo o específico en dos sentidos: reacciona generalmente con los iones y moléculas (solvatación) y, como se ha indicado anteriormente, tiene propiedades ácidas y básicas que son de gran importancia. En general las interacciones soluto-disolvente se han estudiado por métodos eléctricos y espectrales.

2.3.3. Efecto del disolvente en las propiedades ácido-base [25]

El equilibrio de disociación para un ácido en general HA^Z , con una carga Z , en un disolvente S , capaz de aceptar iones de hidrógeno, se puede describir por el equilibrio siguiente:



Los procesos que contribuyen a la disociación del ácido en el solvente S fueron establecidos por Izmailov.

La dilución de un ácido (HA^Z) en un disolvente (S), primero trae la solvatación parcial del ácido HA^Z por el disolvente S . La dilución completa del ácido, da como resultado una solvatación completa de sus moléculas y la ionización de algunos de ellos por transferencia del protón del ácido al disolvente.

Dependiendo de la constante dieléctrica del disolvente ($^S\epsilon$), determinará la cantidad de moléculas ionizadas que se separarán para dar la forma ionizada del ácido y la protonada del disolvente.



Para el ciclo de Born entre el disolvente y el vacío (donde no hay solvatación de las moléculas por el disolvente) se puede asumir para las diferentes especies que participan en los equilibrios. De lo anterior, una ecuación general que relaciona el pK_a del ácido con el disolvente S ($^S pK$) y los factores que contribuyen a que su valor pueda ser derivado.

$$^S pK_{HA} = {}^w pK_{HA} - {}^{vac} pK_{HS^-} + {}^{vac} pK_{H_3O^+} - \frac{e^2(z-1)}{2.303r({}^S \epsilon)kT} \left(\frac{1}{{}^S \epsilon} - \frac{1}{{}^w \epsilon} \right) - \frac{\sum_S G_{solv}^0 - \sum_w G_{solv}^0}{2.303RT} \quad (2.6)$$

La ecuación anterior es demasiado compleja para utilizarla y generalmente se hacen algunas simplificaciones, que se indican a continuación:

- * La actividad del disolvente igual a 1.00 (se cumple para disoluciones diluidas)
- * La concentración de los pares iónicos ($HS^+ A^{z-1}$) y la especie ácida sin solvatar sea despreciable (verdad en disoluciones diluidas en disolventes con constante dieléctrica moderada o alta, tales como mezclas metanol-agua)
- * Los valores de la energía libre de transferencia, G_{solv}^0 , de las dos especies conjugadas ácido-base HA^z y A^{z-1} entre el disolvente y el vacío son muy grandes
- * El radio (r) para todos los iones solvatados (HA^z , A^{z-1} y HS^+) es similar.

Con estas simplificaciones, se obtiene la ecuación siguiente:

$$^S pK_{HA} = {}^{vac} pK_{HA} - {}^{vac} pK_{HS^-} - \frac{e^2(z-1)}{2.303r({}^S \epsilon)kT} - \frac{\sum_S G_{solv}^0}{2.303RT} \quad (2.7)$$



Se utiliza la nomenclatura más reciente de la IUPAC para la descripción de pH y pK . Los subíndices y superíndices se colocan al lado izquierdo del término (pK , G , ϵ) y donde, disolvente "S" o vacío "vac" indican el medio en el que se consideran las características. Las propiedades (pK y G) un estado estándar o de referencia para el cual el coeficiente iónico de la actividad se toma como igual a la unidad en la dilución infinita. En medidas de pK en disolventes no acuosos o mezclados, el estado estándar se puede tomar como el mismo medio donde las mediciones son realizadas (el disolvente S o vacío vac) o el agua (w). El estado estándar al cual se refiere se indica con el subíndice izquierdo de la propiedad a considerar.

La ecuación (2.7) demuestra los cuatro factores principales que contribuyen a la acidez del ácido HA^Z en el disolvente S.

${}_{vac}^{vac} pK_{HA}^O$ se refiere a la constante intrínseca de la acidez del ácido, tomada en el vacío puesto que en este medio no hay efectos de solvatación específicos. Cuanto más alta es la acidez del ácido en el vacío, es más alto el valor de la acidez en el disolvente.

${}_{vac}^{vac} pK_{HS}^O$ indica la acidez intrínseca del solvente protonado en el vacío, puesto que no hay solvatación en el vacío, este término es el valor del pK de basicidad del disolvente, cuando más alta es la acidez intrínseca del solvente protonado, cuando más baja es la basicidad del disolvente S y por lo tanto más baja es la acidez del ácido HA^Z en el disolvente.

El término $e^2(Z-1) 2.303({}^S\epsilon)rkT$ determina las interacciones electrostáticas entre los iones presentes en la disolución, que dependen de: la carga Z de la especie ácida HA^Z , la constante dieléctrica del medio ${}^S\epsilon$, y del radio de los iones r. en este término, "e" es la carga del electrón y el kT la energía de la agitación térmica.

La contribución de cada término depende del valor de Z. Nótese que si se trata de una base protonada del tipo HA^+ , $Z=1$, este término $e^2(Z-1) 2.303({}^S\epsilon)rkT$ es nulo,



puesto que el número de cargas en ambos lados del equilibrio es igual, y los tamaños de los iones de HA^+ y de HS^+ se han tomado como iguales.

Si $Z < 1$ (por ejemplo un ácido neutro HA con $Z=0$), un aumento en la constante dieléctrica del medio aumenta la acidez del ácido, ya que favorece la disociación del ácido. El término $\sum_s^s G_{sol}^O - 2.303RT$, cuantifica las energías específicas de solvatación de las diferentes especies que están presentes en los equilibrios (por ejemplo los enlaces de hidrógeno).

La ecuación (2.7) se puede también aplicar para determinar la basicidad de una base A^{z-1} , ya que se puede relacionar directamente con la acidez (valor del pKa) de su ácido conjugado (HA^z).

Es más útil relacionar el valor del pKa del mismo ácido en dos distintos disolventes. Comúnmente, uno de los disolventes es el agua (w) y la relación obtenida es la ecuación (2.6).

2.3.4. Solvatación preferencial en mezclas de disolventes [25]

La solvatación de un soluto en una mezcla de disolventes es mucho más compleja que la solvatación en un solo disolvente puro, y la literatura ofrece varias teorías y modelos para éste. En general, coinciden en que cuando un soluto se disuelve en una mezcla de solventes, los efectos específicos de la solvatación se determinan por la proporción de los disolventes en la esfera de solvatación del soluto y es diferente que la proporción en el resto de la disolución. El soluto obra recíprocamente más fuertemente con unos o más disolventes de la mezcla y es solvatado preferentemente por estos disolventes.

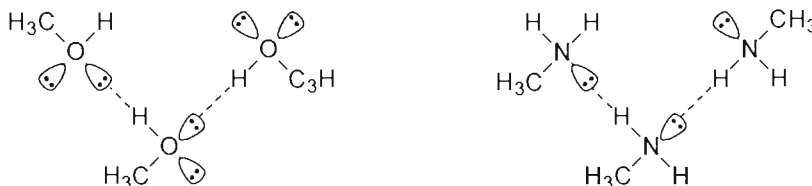


Las características del soluto, tales como valor del pK_a , dependen de la composición y de las características de esta esfera de solvatación, y por lo tanto son muy sensibles a la solvatación preferencial.

2.4. Puente de hidrógeno

Un puente de hidrógeno no es un enlace verdadero, sino una atracción especialmente fuerte entre dipolos. Un átomo de hidrógeno puede fungir como puente si está ligado a oxígeno o nitrógeno.

Los enlaces N—H y de O—H, están muy polarizados, dejando al átomo de hidrógeno con una carga positiva parcial. Este átomo de hidrógeno electrofílico tiene una gran afinidad hacia electrones no compartidos en los átomos de oxígeno y nitrógeno [26].



Puentes de hidrógeno
Figura 2.1.

2.5. Tautomería

Los compuestos cuyas estructuras difieren marcadamente en el arreglo de sus átomos, que existen en equilibrio, se llaman tautómeros. El tipo más común de tautomería comprende estructuras que difieren en el punto de unión de un átomo hidrógeno, en estos casos, como en el de la tautomería ceto-enólica, el equilibrio tautómero generalmente favorece la estructura con el hidrógeno unido al carbono más bien que a



un elemento más electronegativo, o sea, favorece al ácido más débil. El proceso se interpreta según el equilibrio químico de la figura 2.2 [2].

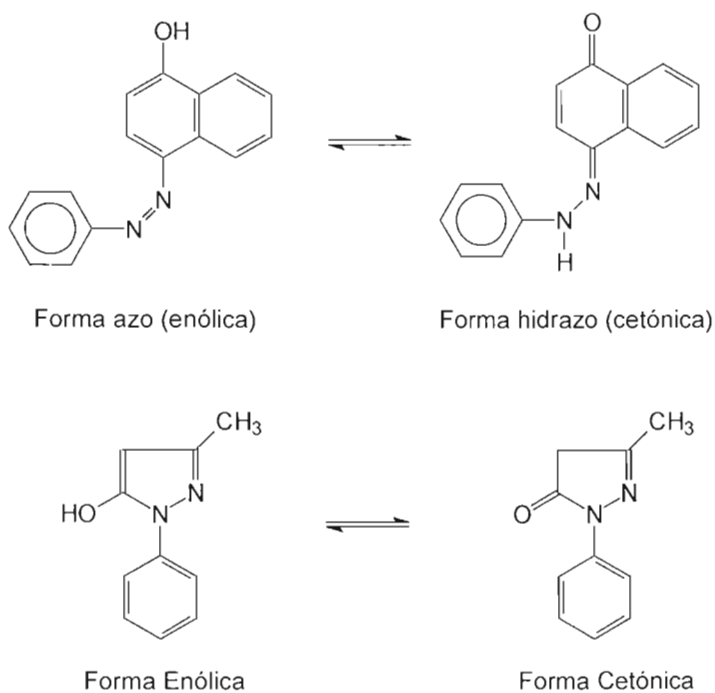


Figura 2.2.

Los cambios en el equilibrio se deben a las transposiciones del tipo ceto-enólico; éstos se producen con mucha facilidad debido a la polaridad del enlace OH.

Los efectos de concentración y *pH* en el espectro de absorción son determinantes en términos de agregación y mecanismos tautoméricos [27].



2.5.1. Estructuras de resonancia [28]

Cuando son posibles dos o más estructuras para representar los enlaces de una molécula y solo difieren en la colocación de sus electrones, la molécula tendrá características de ambas estructuras. A las diferentes estructuras se les llama estructuras de resonancia, y la molécula en realidad es un híbrido de resonancia de esas estructuras. Por ejemplo el ión $[\text{H}_2\text{CNH}_2]^+$ podía representarse por alguna de las estructuras como se muestra en la figura 2.3.

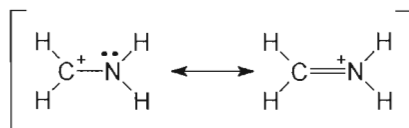


Figura 2.3.

La estructura real de este ión es un híbrido de resonancia de dos estructuras resonantes. Parte de la carga positiva está en el carbono y parte en el nitrógeno. Los electrones no compartidos del nitrógeno (que en la estructura están en el extremo izquierdo) se pueden mover hacia el enlace para dar un doble enlace y un octeto en el carbono.

El papel más importante del doble enlace nitrógeno-nitrógeno en los compuestos azoicos es de un cromóforo que prolonga la conjugación entre anillos aromáticos [29].

2.5.2. Propiedades tautoméricas de los azocompuestos [30]

Por la importancia comercial de los azocompuestos el tautomerismo azo-hidrazona de compuestos azo-hidroxi-sustituídos han sido ampliamente estudiados. En el caso del 1-fenilazo-4-naftol un incremento en la polaridad del disolvente desplaza al equilibrio hacia la forma tautomérica más bipolar, es decir la forma quinonahidrazona (figura 2.4).



Los grupos NH y OH de ambos tautómeros son capaces de formar puentes de hidrógeno con disolventes aceptores de protones como la piridina, pueden estabilizar principalmente la forma azo, mientras que el grupo imino de la forma hidrazona puede ser estabilizado en disolventes próticos como cloroformo ó ácido acético.

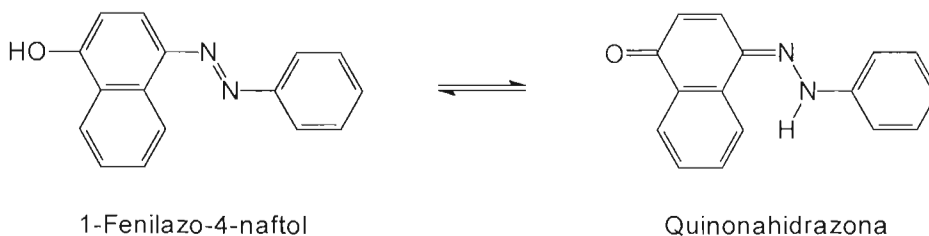


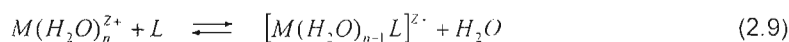
Figura 2.4.

2.6. Complejos [31]

La formación de iones complejos en disolución desempeña un papel importante en muchos procedimientos analíticos. Casi todos los iones metálicos pueden formar complejos coordinados con determinados iones o moléculas. La sustancia que forma el 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 de las moléculas de agua (o disolvente) que rodea al catión metálico:





Por mayor simplicidad se representan los cationes metálicos sin tener en cuenta la solvatación. 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, piridina, etc), los iones hidroxilo, algunos hidróxidos orgánicos ($-OH$), los compuestos carboxilados ($-COOH$), y carbonilos ($>C=O$) y algunos grupos funcionales que contienen azufre, fósforo o arsénico. En estos ligandos el átomo donador suele ser el halogenuro, 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 (con un solo diente), los que tienen dos, tres y cuatro, serán bi, tri y tetradentados respectivamente. Los ligandos multidentados originan anillos quelatados (en forma de "garra"); los complejos se denominan complejos quelatados o simplemente quelatos.

Estos complejos son más solubles en disolventes orgánicos que en agua; por lo tanto pueden extraerse. La extracción se efectúa añadiendo una solución acuosa y extrayendo el complejo metálico presente en un disolvente orgánico. Los reactivos que forman complejos de colores fuertes son importantes en las determinaciones espectrofotométricas cuantitativas de gran variedad de elementos.

En la actualidad el método del complejo azo-metal se utiliza para la grabación de discos como medio óptico de alta densidad. En detalle, la actual invención se relaciona con los tintes complejos del azo-metal que tienen absorción fuerte en la región visible a partir del 400 a 700 nm, luz y estabildades termales y de fácil disolución para disolventes orgánicos, y es muy conveniente para producir un medio óptico de alta densidad para la grabación del disco [15].

Con el progreso de la generación, una gran cantidad de información está en circulación, pero el medio tradicional de grabación del disco magnético no puede satisfacer la

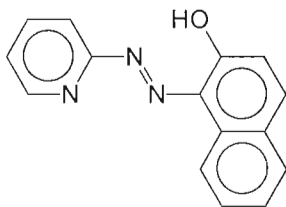


tendencia. Por lo tanto, un medio de grabación con alta densidad en almacenaje, la miniaturización y un costo más bajo es necesario, y se desarrolla el medio óptico de la grabación del disco. Recientemente, los pigmentos funcionales con la combinación de la química orgánica de la síntesis y la fotoquímica se han utilizado en varias industrias, tales como elementos ópticos no lineares, medio óptico de la grabación del disco, fotorresistencias, los sensores y los detectores de termo/luz/eléctrico, transferencia y almacenaje de energía, tratamiento médico y orgánico.

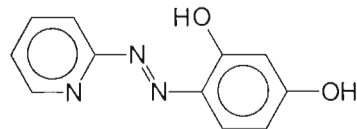
2.6.1 Empleo de azoderivados para la formación de complejos [26]

En química analítica los colorantes azoicos ocupan un papel importante en la formación de complejos, es el caso del [1-(2-piridilazo)-2-naftol] o PAN y el [4-(2-piridilazo)-resorcino] o PAR (figura 2.5).

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



PAN



PAR

Figura 2.5.



2.7. Parámetros empíricos de polaridad [32]

El estudio de las propiedades fisicoquímicas que dependen de las interacciones soluto-disolvente es más complejo en mezclas de disolventes que en disolventes puros: el soluto puede estar preferentemente solvatado por alguno de los disolventes parte de la mezcla, y adicionalmente, las interacciones disolvente-disolvente pueden afectar las interacciones soluto-disolvente. Con el propósito de contribuir a la caracterización de las propiedades químicas (específicamente la dipolaridad/polarizabilidad* y la habilidad de formar enlace hidrógeno) de mezclas de disolventes no acuosos, se utilizan una serie de indicadores solvatocrómicos (solutos prueba). En cada caso se determinan los parámetros de mayor interés [$E_T(30)$], obteniendo información directa acerca de las propiedades de los disolventes mezcla. Las desviaciones respecto del comportamiento ideal que cada parámetro presente se analizan en carácter de medidas de la solvatación preferencial.

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

La permitividad relativa, ϵ_r .

El método de campo de reacción basado en la teoría de Onsager, considera la energía de un dipolo puesto en un medio de permitividad relativa ϵ_r [32]. El campo de reacción es el campo eléctrico sentido por la molécula de soluto debido a la orientación y/o polarización de las moléculas del disolvente por el dipolo del soluto. La energía generada por esta interacción está relacionada con el término bien conocido de Kirkwood-Onsager $(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)$, según la ecuación:

*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.



$$\Delta G_{solv}^0 = G_{vapor}^0 - G_{solución}^0 = -\frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \cdot \frac{\mu^2}{r^3} \quad (2.10)$$

donde ϵ_0 = permitividad en el vacío.

Parámetros empíricos de polaridad.

Existe una gran diversidad de parámetros empíricos de polaridad los cuales han sido aplicados acertadamente para describir la influencia de los disolventes en las propiedades fisicoquímicas de los solutos [30, 34] los cuales han sido establecidos a partir de mediciones de equilibrio, cinéticas, espectroscópicas, etc. [35].

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

A continuación se describen dos de los parámetros empíricos de polaridad ácido-base $E_T(30)$ y B_{KT} (o β) ampliamente aplicados, cuyos valores han sido determinados para la mayoría de los disolventes orgánicos más comunes. En particular, sus valores han



sido determinados para mezclas binarias de disolventes orgánicos, o bien de mezclas disolvente orgánico miscibles con agua, como son agua etanol y agua dioxano.

2.8. Parámetro $E_T(30)$ o E_T^N .

Dimoth y Reichardt propusieron un parámetro de polaridad del disolvente que denominaron $E_T(30)$. Este parámetro mide 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 o fenóxido N-piridonio (llamado colorante no. 30) figura 2.6.

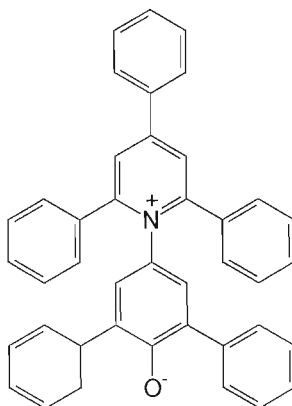


Figura 2.6.

De acuerdo con la ecuación:

$$E_T / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = h \cdot c \cdot \nu \cdot N_A = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot \nu / \text{cm}^{-1} \quad (2.11)$$



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 [32].

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

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

$$E_T^N = \frac{E_{T(\text{disolvente})} - E_T(TMS)}{E_{T(w)} - E_T(TMS)} = \frac{E_{T(\text{disolvente})} - 30.7}{32.4} \quad (2.12)$$

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 [37]. En algunos casos el $E_T(30)$ como único parámetro en correlaciones de procesos que

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



dependen del disolvente, se ha aplicado exitosamente. Esto significa que la determinación de este parámetro comprende 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 puente de hidrógeno del disolvente (HBD o disolvente prótico) o acidez de Lewis. Siendo esta última propiedad significativa sólo para los disolventes HBD. Por lo que este parámetro es especialmente útil cuando ocurren interacciones de puente de hidrógeno.

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

Parámetro B_{KT} .

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

Relación entre E_T^N y B_{KT} .

En 1985, Krygowski y colaboradores [38] pusieron de manifiesto que algunas mezclas binarias de disolventes orgánicos-agua presentaban una dependencia lineal de acuerdo a la función $E_T^N = a B_{KT} + b$ (coeficiente de correlación $|R| \geq 0.981$).



Tabla 2.1.

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

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



3. MEDICIONES DE pH EN DISOLUCIONES ACUOSAS

3.1. pH en medio acuoso [33]

En nomenclatura rigurosa haremos una distinción entre pH y pa_H . El primero es la lectura proporcionada por el instrumento (pHmetro) y el segundo es el logaritmo negativo de la actividad del hidrógeno.

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

donde:

m_H = molalidad de los iones hidrógeno

γ_H = coeficiente molal de actividad de los iones hidrógeno

La diferencia entre molalidad y molaridad es prácticamente despreciable para disoluciones acuosas diluidas a 25°C. El coeficiente de actividad esta formulado de tal manera, que es igual a la unidad a disolución infinita $\gamma_H \rightarrow 1$, cuando $m_H \rightarrow 0$. De tal forma que, pa_H puede ser calculado para un valor de concentración y coeficiente de actividad del ión hidrógeno.

En disoluciones diluidas el coeficiente de actividad puede ser estimado con la ayuda de la ecuación de Debye-Hückel expresada de la siguiente forma:

$$\log \gamma = - \frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} \quad (3.2)$$



donde:

l = fuerza iónica

z = carga iónica

a° = parámetro de tamaño del ión en Å

$A = 0.509$ (para solución acuosa)

$B = 0.329$ (para solución acuosa)

A y B son las constantes de Debye-Hückel y son función de la constante dieléctrica ϵ .

Para propósitos prácticos, el pH está definido y se mide operacionalmente en términos de fuerza electromotriz "fem" de una celda completa, compuesta de un electrodo de hidrógeno (indicador) y un electrodo de referencia. Lo más empleado es el electrodo de vidrio (en lugar del electrodo de gas hidrógeno) y un electrodo de calomel como referencia o de $Ag^{\circ}/AgCl$ para el establecimiento de escalas de pH , en la determinación de constantes de ionización y de los potenciales estándar.

Para el cálculo de la fem (potencial de la celda) se utiliza la correspondiente ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + 0.05916 p a_H - 0.05916 \log a_{Cl_{ref}} + E_j \quad (3.3a)$$

$$E^{\circ} = E - 0.05916 p a_H \log a_{Cl_{ref}} + E_j \quad (3.3b)$$

Con las ecuaciones anteriores podemos resolver para $p a_H$

$$p a_H = \frac{E - (E^{\circ} + E_j)}{0.05916} \quad (3.4)$$

donde E_j es el potencial de unión líquida que surge en el límite del puente salino de KCl y la solución a la que se le está determinando el pH .



De la ecuación 3.4, podemos obtener la definición de pH operacional tomando en cuenta lo siguiente: La cantidad $(E^o + E_j)$ se evalúa con la ecuación 3.4 a partir de las mediciones de fem, E , utilizando una solución amortiguadora estándar de pH conocido (pH_c) y que asumimos es igual a pa_H .

A partir de lo anterior podemos definir formalmente el pH operacional de una muestra desconocida (pH_d) a partir de un pH estándar (pH_c):

$$pH_d = pH_c + \frac{E_d - E_c}{0.05916} \quad (3.5)$$

3.2. pH en disoluciones semiacuosas [34]

En la ecuación de Nernst pueden cambiar dos parámetros con la composición del disolvente, de la cual se deriva el pa_H (ecuación 3.3a). El primero es el coeficiente de actividad que cambia con la constante dieléctrica junto con las constantes A y B de la ecuación de Debye-Hückel y el segundo es el E^o .

Al tomar en cuenta los parámetros anteriores, podemos escribir la ecuación de pa_H para disoluciones semiacuosas como pa_H^* y los potenciales y los coeficientes de actividad para disoluciones no acuosas estarán señalados con un subíndice "S" a la izquierda.

$$pa_H^* = \frac{E - sE^o}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log {}_s\gamma_{Cl} \quad (3.6)$$



donde:

$$a_H^* = m_H \cdot \gamma_H \quad (3.7a)$$

$$p a_H^* = -\log (m_H \cdot \gamma_H) \quad (3.7b)$$

Los nuevos coeficientes de actividad se aproximan a la unidad en disoluciones muy diluidas. De esta forma podemos asignar valores de pH_S^* a disoluciones amortiguadas para cualquier disolvente anfiprótico y así establecer una escala de pH^* para cada disolvente utilizado que podemos medir operacionalmente.

Por supuesto, este procedimiento de definir y medir valores de pH conduce a tantas escalas como disolventes existen. En un principio, no existe relación entre estas escalas, pero tienen un denominador común que es el coeficiente de actividad de transferencia para el ión hidrógeno ${}_m\gamma_H$.

$$p a_H = p a_H^* - \log {}_m\gamma_H \quad (3.8)$$

Para la ecuación anterior, cuando conocemos el valor de ${}_m\gamma_H$ para un medio determinado, el valor de $p a_H^*$ en ese medio se puede expresar en términos de la escala de $p a_H$ en medio acuoso.

Por otro lado, se puede utilizar el valor de E^o del electrodo de $Ag^o/AgCl$ en medio acuoso y la medida del potencial de la celda de hidrógeno-plata-cloruro de plata en medio no acuoso y la ecuación de $p a_H$ (3.8) toma la forma:

$$p a_H = \frac{E - {}_{H_2O}E^o}{0.05916} + \log m_{Cl} + \log {}_S\gamma_{Cl} + \log {}_m\gamma_{Cl} \quad (3.9)$$



En la ecuación anterior, el $p a_H$ se refiere al medio acuoso considerando que todos los coeficientes de actividad llegan a ser la unidad en la dilución en medios acuosos. En disoluciones infinitamente diluidas el coeficiente ${}_s \gamma_{Cl}$ se aproxima a la unidad y el efecto del coeficiente ${}_m \gamma_{Cl}$ se conserva debido al medio.

Si se conoce el valor del efecto del medio (coeficiente de transferencia de actividad) para el ión cloruro, se puede expresar el $p a_H$ de un medio no acuoso en una escala acuosa.

No obstante, una cierta cantidad de datos de pH en medio no acuoso se pueden interpretar sin el conocimiento de los efectos del medio. Esto fue demostrado en un estudio para mezclas metanol-agua y etanol-agua, en éste, se obtuvieron relaciones entre pH y $p a_H^*$. Sus aplicaciones prácticas se demostraron en disoluciones amortiguadas en medios alcohol-agua.

Los valores de pH fueron obtenidos con los electrodos de vidrio y calomel saturados y estandarizados previamente con amortiguadores acuosos y la fem de la celda de hidrógeno fue medida con las mismas disoluciones.

A partir de los datos de fem se obtuvieron los valores de $p(a_H \gamma_{Cl})$, ya que son iguales a la suma de los primeros dos términos de la parte derecha de la ecuación 3.9. La diferencia entre los dos términos medidos se expresa como:

$$pH - p(a_H \gamma_{Cl}) = \frac{\Delta E_j}{0.05916} + \log {}_m \gamma_{Cl} + \log {}_s \gamma_{Cl} \quad (3.10)$$

Después de estimar el efecto salino del coeficiente de actividad para el ión cloruro, ${}_s \gamma_{Cl}$, de la ecuación de Debye-Hückel (3.2), se despejaron los términos desconocidos



$$\frac{\Delta E_f}{0.05916} + \log_m \gamma_{Cl} \quad (3.11)$$

de la cual se calcularon las cantidades relacionadas

$$\frac{\Delta E_f}{0.05916} - \log_m \gamma_{Cl} \equiv \delta \quad (3.12)$$

Recordando que $p\alpha_H = p\alpha_H^* - \log_m \gamma_H$ conjuntamente con lo anterior obtenemos la actividad de los iones hidrógeno:

$$p\alpha_H^* = pH - \delta \quad (3.13)$$

Se han estudiado los valores de δ para varios sistemas alcohol-agua (ver apéndice V), los cuales son constantes e independientes del pH , de modo que la interpretación de los valores operacionales de pH se realiza por la ecuación 3.13.



4. DETERMINACIÓN DE pK_a

4.1 Generalidades

La determinación experimental de constantes de equilibrio se realiza por diferentes métodos analíticos que principalmente requieren de datos potenciométricos y espectrofotométricos. Dentro de éstos, la espectrofotometría ultravioleta-visible es uno de los más empleados.

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

La forma de procesar los datos espectrofotométricos va a depender de la complejidad química que presente el sistema. En el caso de sistemas sencillos el procesamiento de los datos puede simplificarse aplicando los métodos gráficos que involucran funciones lineales desarrolladas a partir de parámetros fisicoquímicos tales como los coeficientes de absorción molar y la constante de equilibrio. Pero en el caso de sistemas más complicados, el tratamiento de los datos requiere la aplicación de métodos gráficos más desarrollados o bien de métodos computacionales.

Entre los métodos gráficos tradicionales más usados se encuentra el método de relaciones molares y el método de variaciones continuas.

a) Método de Relaciones Molares

Considérese la siguiente reacción:





En la que el complejo ML_n es coloreado, M y L son incoloros, o al menos no absorbe apreciablemente a la longitud de onda de absorción del complejo. Las disoluciones de M y L están preparadas a la misma concentración. Yoe y colaboradores demostraron que si el complejo está muy disociado la representación gráfica de la absorbancia frente a la relación molar L/M en serie de disoluciones en las que $[M]$ permanece constante y $[L]$ varía, dando lugar a una línea recta desde el origen de coordenadas hasta el punto que corresponde a la relación molar del complejo formado, a partir del cual cambia de pendiente y alcanza una absorbancia constante para la relación molar L/M del complejo. De manera similar, se puede mantener $[L]$ constante y variar $[M]$; en este caso, el punto de cambio de pendiente indica la relación M/L . Cuando el complejo está disociado de manera apreciable, no se observa un cambio brusco de pendiente, sino una curvatura en el entorno de la relación molar que corresponde a la composición del complejo y una aproximación asintótica a una absorbancia constante a relaciones molares altas. Cuando se presenta este caso, la extrapolación de los puntos iniciales y finales de la curva al punto de intersección pueden definir la relación de composición en la reacción.

La curvatura de la línea obtenida puede aprovecharse para determinar la constante de formación del complejo. Considerando que el equilibrio es el correspondiente a la ecuación 4.1.

b) Método de Variaciones continuas [30]

Considérese la reacción 4.1, supóngase que pueden formarse varios complejos:



Pero que en ciertas condiciones predomina un complejo (por ejemplo ML_2). El método de variación continua (también llamado método de Job) es una técnica para identificar la estequiometría del complejo predominante.



El procedimiento clásico consiste en hacer mezclas con alícuotas de soluciones equimolares de M y L (quizá seguidas de una dilución a volumen constante), de manera que la concentración total (formal) de $M + L$ permanezca constante. La absorbancia de cada solución se mide a una longitud de onda apropiada, y se grafica la absorbancia corregida contra la fracción molar de L . Se alcanza una absorbancia máxima a la composición que corresponde a la estequiometría del complejo predominante.

La absorbancia corregida se define como la absorbancia medida menos las absorbancias de M y de L libres por separado:

$$\text{Absorbancia corregida} = \text{Absorbancia medida} - \varepsilon_M \cdot b \cdot M_T - \varepsilon_L \cdot b \cdot L_T \quad (4.4)$$

Donde ε_M y ε_L son las absorptividades molares de M pura y L pura, b es el trayecto óptico de la muestra (espesor de la celda) y M_T y L_T son las concentraciones totales (formales) de M y L en la disolución.

4.1.1. Espectrofotometría [30]

Cuando una muestra absorbe luz, la potencia radiante del haz de luz disminuye. La potencia radiante P , es la energía por segundo y por unidad de área del haz de luz. La luz se hace pasar a través de un monocromador (prisma, red de difracción o incluso un filtro) para seleccionar una longitud de onda. La luz de una sola longitud de onda se llama monocromática, o sea, de “un color”. La luz monocromática, con una potencia radiante P_0 incide en una muestra de longitud b . La potencia radiante del haz que emerge por el lado opuesto de la muestra es P . Como la muestra puede haber absorbido algo de luz entonces P es menor que P_0 .



La transmitancia, T , se define como la fracción de la luz incidente que pasa a través de la muestra.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (4.5)$$

Por tanto, puede valer de 0 a 1. El porcentaje de transmitancia es simplemente $100T$ y puede valer desde 0 a 100%. La absorbancia se define como:

$$A = \log_{10} \left(\frac{P_0}{P} \right) = -\log T \quad (4.6)$$

Cuando no se absorbe luz, $P = P_0$ y $A = 0$. Si se absorbe el 90% de luz, se transmite el 10%, y $P = P_0/10$. Este cociente vale $A=1$. Si solamente se transmite el 1% de luz, $A=2$.

La absorbancia es importante porque es directamente proporcional a la concentración c , de la especie que absorbe la luz en la muestra.

Ley de Beer:

$$A = \epsilon b c \quad (4.7)$$

La ecuación anterior es el fundamento de la espectrofotometría, tal como se aplica en química analítica, se llama la ley de Lambert–Beer o simplemente Ley de Beer. La absorbancia es adimensional, pero algunos escriben “unidades de absorbancia” después de la absorbancia. La concentración de la muestra c , normalmente viene dada en unidades de mol/L (M). El paso óptico, b , normalmente se expresa en centímetros. La cantidad ϵ se llama absorptividad molar (o coeficiente de extinción) y tiene como unidades $M^{-1} \cdot cm^{-1}$, y así el producto $\epsilon b c$ es adimensional. La absorptividad molar es la característica de una sustancia que nos dice cuánta luz absorbe a una longitud de onda determinada.



La ecuación 4.7 puede escribirse de la siguiente manera

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} b c \quad (4.8)$$

Ya que A y ε dependen de la longitud de onda de la luz. La cantidad ε es simplemente un coeficiente de proporcionalidad entre la absorbancia y el producto bc . Un espectro de absorción es un gráfico que muestra cómo varía A (o ε) al variar la longitud de onda.

Cuando se tiene una mezcla tenemos que considerar que las absorbancias obtenidas son las de cada una de las especies.

$$A_{\lambda} = b \sum_{i=1}^j \varepsilon_{\lambda i} c_i \quad (4.9)$$

4.1.1.1. Obtención del espectro ultravioleta-visible [30]

Para medir el espectro ultravioleta (o ultravioleta-visible) de un compuesto, la muestra se disuelve con un disolvente que no absorba a más de 200 nm. La disolución de la mezcla se coloca en la celda de cuarzo y se coloca un poco de disolvente en la celda de referencia. Un espectrofotómetro de referencia funciona comparando la cantidad de luz transmitida a través de la muestra (el haz de la muestra) con la cantidad de luz de un haz de referencia, el cual pasa a través de la celda de referencia para compensar cualquier absorción de la luz originada por la celda y el disolvente.

El espectrofotómetro tiene una fuente que emite a todas las frecuencias del ultravioleta (más de 200 nm). Esta luz pasa a través de un monocromador, que emplea una rejilla de difracción o un prisma para descomponer la luz de un espectro y seleccionar una longitud de onda determinada. Esta longitud de onda se divide en dos haces, uno que pasa a través de la muestra y otro que pasa a través de la celda de referencia



(disolvente, mezcla etanol-agua). El detector mide de forma continua la intensidad del haz de referencia. La absorbancia, A , de la muestra a una longitud de onda determinada está gobernada por la ley de Beer (4.7).

4.1.1.2. Puntos isobésticos y equilibrio químico [30]

Con frecuencia una especie absorbente, L^- , se convierte en otra especie absorbente, HL , durante el curso de una reacción química. Si los espectros de los componentes puros L^- y HL se cruzan a una longitud de onda, cualquier espectro registrado durante esta reacción química pasará por ese mismo punto, que se llama punto isobéstico. La observación de cuando menos un punto isobéstico durante una reacción química, es una buena prueba de que existen al menos dos especies principales, y por lo tanto un equilibrio químico. Sin embargo, pudieran existir más de un punto isobéstico y un equilibrio químico, pero también más de un punto isobéstico y más de un equilibrio químico.

4.1.2. Determinación de las constantes de la disociación [40]

Para un compuesto orgánico (colorante) su constante de disociación en mezclas de disolventes se puede describir como sigue:



Donde SH_2^+ denota el protón solvatado, HA y A^- son las formas ácidas y básicas del compuesto orgánico, respectivamente. La constante de disociación aparente pK_a se puede calcular mediante la siguiente ecuación:



$$pK_a = p[SH_2^+] + \log \left[\frac{A - A_{A^-}}{A_{HA} - A} \right] \quad (4.11)$$

A_{HA} y A_{A^-} son las absorbancias de la forma ácida y básica del colorante, respectivamente. A es la absorbancia de la mezcla ($HA + A^-$) al equilibrio de las formas del ácido y básico en un pH particular.

A , A_{HA} y A_{A^-} se determinan espectrofotométricamente. La concentración del protón solvatado en la mezcla de disolventes, $[SH_2^+]$, se puede conocer potenciométricamente de acuerdo a lo siguiente.

$$E = E_a^{\circ'} - k \log [SH_2^+] \quad (4.12)$$

La relación $[(A - A_{A^-}) / (A_{HA} - A)]$ para distintas longitudes de onda nos permite conocer los pK_a para cada mezcla de disolventes.

4.2. Programas computacionales para la determinación de las constantes de estabilidad.

Actualmente el cálculo de constantes de equilibrio se realiza por medio de programas computacionales. El uso de la computadora es en la actualidad una herramienta que nos ayuda a refinar constantes de equilibrio en sistemas multirreaccionantes y multicomponentes. Estos programas varían de acuerdo al algoritmo matemático que se emplea y la información experimental que se utiliza. Algunos de ellos se muestran en la tabla 4.1.



Tabla 4.1. Programas utilizados para la determinación de constantes de estabilidad.

PROGRAMA	ALGORITMO	DATOS
SQUAD	GAUSS-NEWTON	ABSORBANCIAS
DALSFEK	MARQUARDT	ABSORBANCIAS F.E.M.
SUPERSQUA	GAUSS-NEWTON	ABSORBANCIAS F.E.M.
MIQUV	GAUSS-NEWTON	F.E.M.
MINIQUAD	GAUSS-NEWTON	F.E.M.

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

4.2.1. Programa computacional TRIANG [34]

Este programa está escrito en lenguaje FORTRAN y estima el número de especies que absorben radiación electromagnética en el sistema, a partir de valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda para distintas soluciones en este caso a varios valores de pH y considerando el error en las lecturas de transmitancia (ΔT).

La forma de establecer si una especie química absorbe radiación electromagnética involucra una comparación entre los valores de absorbancia y los errores asociados a la misma, suponiendo el cumplimiento de la ley de Beer y la de aditividades, de acuerdo al algoritmo que se muestra en la figura 4.1.

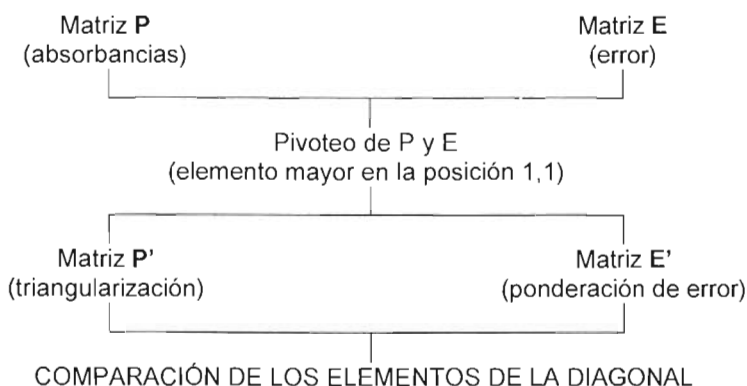


Figura 4.1. Algoritmo usado por el programa TRIANG

Este programa calcula los elementos de una matriz de error, considerando los valores de ΔT , la ecuación de error en absorbancia y la teoría de propagación del error. El error en las lecturas de absorbancia es igual a:

$$\Delta T = \left(Error_{instrumental}^2 + Error_{volumetrico}^2 \right)^{1/2} \quad (4.13)$$

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

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

4.2.2. Programa computacional SQUAD [34]

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



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



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

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

$$U = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{NW} (A_{i,k}^T - A_{i,k}^E)^2 \quad (4.15)$$

donde:

I = todas las disoluciones

NW = todas las longitudes de onda

$A_{i,k}^T$ = absorbancias calculadas por SQUAD en la i -ésima a la k -ésima longitud de onda.

$A_{i,k}^E$ = absorbancia experimental en la i -ésima disolución a la k -ésima longitud de onda.

La resolución de la minimización requiere el cálculo de las absorbancias a la k -ésima longitud de onda en la i -ésima solución. Para conocer los valores de absorbancias se necesita resolver la ecuación de Beer, SQUAD propone los coeficientes de absorptividad molar por especie, y determina la concentración de cada una empleando el algoritmo de Newton-Raphson. La convergencia se da si la diferencia en la minimización de un ciclo iterativo a otro difiere como máximo 0.001.

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



- Parámetro de correlación (matriz).
- La desviación estándar sobre los datos de absorbancia (σ_{datos}), y de las constantes (σ_{ctes}).
- La desviación estándar por espectro (σ_{espectro}).
- La desviación estándar sobre los coeficientes de absortividad molar (σ_{coef}).

4.3. Factores que interfieren en los espectros de absorción [39]

Los factores que afectan la precisión de los espectros son debidos generalmente al equipo, es decir, a la respuesta del detector de la energía radiante. Se puede producir un error en la lectura si se da un largo plazo o si se efectúa la lectura rápidamente.

Por otra parte, es importante tener calibrado con el blanco correcto para que las lecturas sean corregidas considerando éste. Asimismo, las celdas en las que se colocan las muestras deben estar en óptimas condiciones.

Si hay una diferencia entre la longitud de onda de la radiación que incorpora la celda de la muestra y la longitud de onda indicada en la escala del espectrofotómetro, entonces puede ocurrir un error en la lectura de absorbancia. Este error se llama error de la longitud de onda.

Para medir correctamente, en particular el máximo de una banda de absorción, la anchura de banda espectral del instrumento debe ser menor que la anchura de la banda de absorción. Un error espectral de la anchura de banda, resulta al usar un ancho de banda demasiado grande en relación a la banda de absorción que es medida.

El sistema del espectrofotómetro para pasar la radiación de una banda particular de la longitud de onda a otra, tiene siempre una cantidad pequeña de radiación perdida de otras longitudes de onda. Puesto que la muestra puede absorber más (o menos) de



esta radiación perdida que de la radiación en la longitud de onda seleccionada, puede ocurrir un error. Este error se llama error perdido de la radiación. La radiación que sale del monocromador raramente estará sin polarizarse. Los errores de la polarización pueden presentarse del hecho de que la absorbancia de una muestra (especialmente un sólido) podría depender de la polarización de la radiación incidente y de la respuesta dependiente de la polarización del fotodetector. Para los espectrómetros de la longitud de onda-exploración, un error se puede introducir si la posición de la imagen respecto al fotodetector cambia.

La reflexión de la radiación incidente, por ejemplo entre las paredes de celda, puede también dar lugar a una absorbancia medida creciente. Estos errores colectivamente se llaman los errores ópticos de la banda. La presencia en la materia de partículas puede causar la atenuación de la banda transmitida que da lugar a errores de dispersión. La fluorescencia debido a la radiación incidente cambia la radiación recibida por el detector y da lugar a errores de la fluorescencia.

Los errores de la celda pueden presentarse de la contaminación de las paredes de la celda o si la banda incidente no cae perpendicular con respecto a la celda. La absorbancia de algunas muestras puede cambiar con el tiempo, por ejemplo como resultado de reacciones fotoquímicas, de la formación de agregados o de la adsorción en las paredes de la celda, tales cambios dan lugar a errores de la muestra. Otros factores que afectan la lectura del espectro de absorción se muestran en la tabla 4.2.



Tabla 4.2. Factores que afectan la lectura de un espectro de absorción

FACTOR	CAUSA	INFORMACIÓN	PROCESO
1. Concentración	Autoasociación	Constante de equilibrio de asociación	$nA \leftrightarrow A_n$ ($n \geq 2$)
2. pH	Equilibrio Ácido / base	Constante de equilibrio de protonación	$A + H_3O^+ \leftrightarrow AH^+ + H_2O$
3. Tiempo	Reacción química termal (incluye solvólisis)	Índices de la reacción	$A \rightarrow B$
4. Energía radiante	Reacciones fotoquímicas	Índices de la reacción	$A \xrightarrow{h\nu} B$
	Fotocromismo	Índices de la reacción y Constante de equilibrio	
5. Componente B	Formación de complejos	Constante de equilibrio	$A + B \leftrightarrow AB$
6. Temperatura	Termocromismo	Constante de equilibrio	$A \leftrightarrow B$
7. Solvente	Interacciones soluto-solvente	Tipo de transición	

4.4. Extrapolación del pK_a a medio acuoso [41]

Los valores de constantes de disociación (pK_a) son medidas fisicoquímicas útiles en la descripción del grado de ionización de grupos funcionales con respecto al pH . Estos parámetros son importantes en áreas de la investigación tales como descubrimiento y desarrollo de nuevos compuestos farmacéuticos, donde es a menudo vital el conocimiento del estado de ionización de un grupo funcional en particular para entender las características fármaco-cinéticas y fármaco-dinámicas de una sustancia. Tradicionalmente se emplea la titulación pH-métrica para la determinación de pK_a , sin embargo este procedimiento se limita por la solubilidad en agua. La determinación espectrofotométrica del pK_a es una alternativa para los compuestos que son poco solubles en agua, pero suficientemente solubles en mezclas agua y un solvente orgánico. Los valores acuosos del pK_a se pueden determinar por la extrapolación de los valores del psK_a a contenido cero del solvente orgánico.



4.4.1. Extrapolación de Yasuda-Shedlovsky

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

Se sabe que al usar mezclas de agua-disolvente con valores de ϵ aproximados a 50, la extrapolación para agua pura es lineal y produce valores de pK_a relativamente exactos.

4.5. Parte experimental

4.5.1. Equipo y reactivos

EQUIPO:

Espectrofotómetro UV/Vis Perkin-Elmer. Lambda 18.

pHmetro Mettler Toledo (Mp-230).

Balanza analítica (Mettler-Toledo AB204).

Electrodo combinado para pH (INLAB 420)

Baño con termostato (Polyscience)

Atmósfera de nitrógeno



REACTIVOS:

Alcohol etílico absoluto.

Ácido clorhídrico concentrado destilado isotérmicamente

Hidróxido de sodio

Cloruro de sodio

Nitrito de sodio

Agua destilada y desionizada

Disolución madre del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol

Se colocaron 40.0 mg de 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol en un matraz volumétrico de 50 mL, se agregaron 8.5 mL de NaOH 0.832M; se aforo con etanol absoluto y se colocó en ultrasonido por 5 minutos.

4.5.2. Preparación de las disoluciones para la obtención de datos espectrales en función del pH^*

Para obtener las condiciones óptimas de trabajo se realizaron pruebas, tales como fuerza iónica, concentración del colorante, pH , temperatura, estabilidad de la disolución.

Debido a que el 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol es insoluble en agua, se trabajó en mezclas semiacuosas de agua-etanol, debido a que el etanol es poco tóxico, es económico y estable.

Los espectros se obtuvieron en un intervalo de longitudes de onda de 240 a 600 nm en mezclas etanol-agua (50, 55, 60, 70 y 75 por ciento en volumen de etanol) en función del pH .



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

Disolución básica

Se colocó 1 mL de disolución madre en un matraz volumétrico de 25 mL, se agregó NaOH 0.01M y NaCl 0.04M valorados; se aforó con agua y etanol según la proporción en cuestión, la concentración resultante fue de 1.052×10^{-4} M para cada sistema.

Disolución ácida

Se colocó 1 mL de disolución madre en un matraz volumétrico de 25 mL, se agregó ácido clorhídrico 0.04M y NaCl 0.05M valorados, se aforó con etanol y agua según la proporción en cuestión, la concentración resultante fue de 1.052×10^{-4} M para cada sistema.

Para las disoluciones ácida y básica el etanol y agua se adicionaron de tal manera que se tuviera la proporción en volumen correspondientes, utilizando agua desionizada, NaOH libre de CO₂ y HCl destilado isotérmicamente, la temperatura se mantuvo constante a 25°C mediante baño con termostato manteniendo una atmósfera de nitrógeno constante.

Se partió de la disolución básica a la que se le realizaron adiciones de volúmenes variables de disolución ácida para efectuar un cambio gradual de *pH*. La temperatura se mantuvo constante a 25°C mediante baño con termostato, las mediciones se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno constante. Para ambas disoluciones la fuerza iónica fue constante e igual a 0.05 (ver apéndice IV). Este valor se mantuvo constante, debido a la neutralización de las disoluciones básica y ácida valoradas previamente.



5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En estudios previos el 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol (*p*-MFF), es un sólido cristalino rojo; con un punto de fusión 120-122 °C, la estructura se determinó utilizando diferentes técnicas espectroscópicas como la absorción infrarroja, espectrometría de masas de impacto electrónico y alta resolución, así como diferentes experimentos de resonancia magnética nuclear ^1H , ^{13}C y análisis elemental (ver apéndices II y III).

5.1 Análisis espectrofotométrico

5.1.1. Características espectrales del *p*-MFF en medio ácido y básico

En la figura 5.1. se muestran los espectros representativos del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol. Para un valor lo suficientemente ácido como $pH = 1.47$ se puede considerar sólo la presencia de la forma *HL* del colorante (color amarillo en disolución), respectivamente para uno como $pH = 13.92$ se tiene el espectro representativo de la forma básica L^- (color rojo en disolución). En la figura se observan dos máximos de absorción, en un intervalo de 240 a 600 nm y el aspecto de las curvas es básicamente el mismo para todas las mezclas trabajadas.

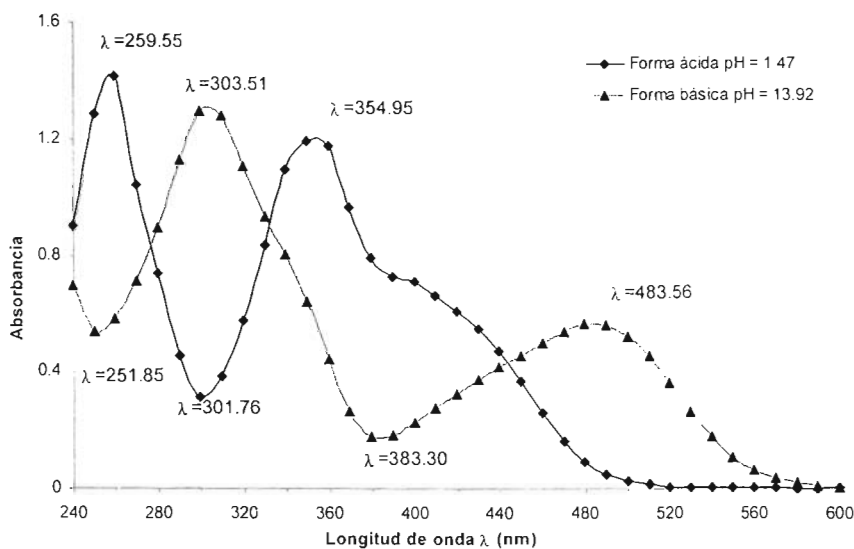


Figura 5.1. Espectros de absorción del *p*-MFF, sistema 70% en volumen de etanol $C_0=1.052 \times 10^{-4}$ M, $T=25^\circ\text{C}$, $I=0.05\text{M}$

Los espectros de absorción de la forma ácida y básica se cruzan en diferentes puntos isobéuticos, debido al equilibrio ácido-base del tipo $HL/L^-/H^+$.

5.1.2. Espectros de absorción del *p*-MFF en mezclas etanol-agua

Las figuras 5.2. a 5.8 muestran los espectros de absorción del *p*-MFF obtenidos para las diferentes mezclas etanol-agua y distintos valores de *pH* en un intervalo de 240 a 600nm, con una concentración para el *p*-MFF de 1.052×10^{-4} M, a una temperatura de 25°C y una fuerza iónica de 0.05M

La tabla 5.1. muestra el intervalo de *pH* de trabajo para cada sistema.



Tabla 5.1. Intervalo de pH de trabajo de los sistemas.

Sistema % Volumen de etanol	Intervalo de pH
50	9.62 -12.48
55	9.42 -11.55
60	10.01-12.94
70	10.38-12.78
75	9.08 -11.92
80	10.39-12.74
85	9.94 -12.53

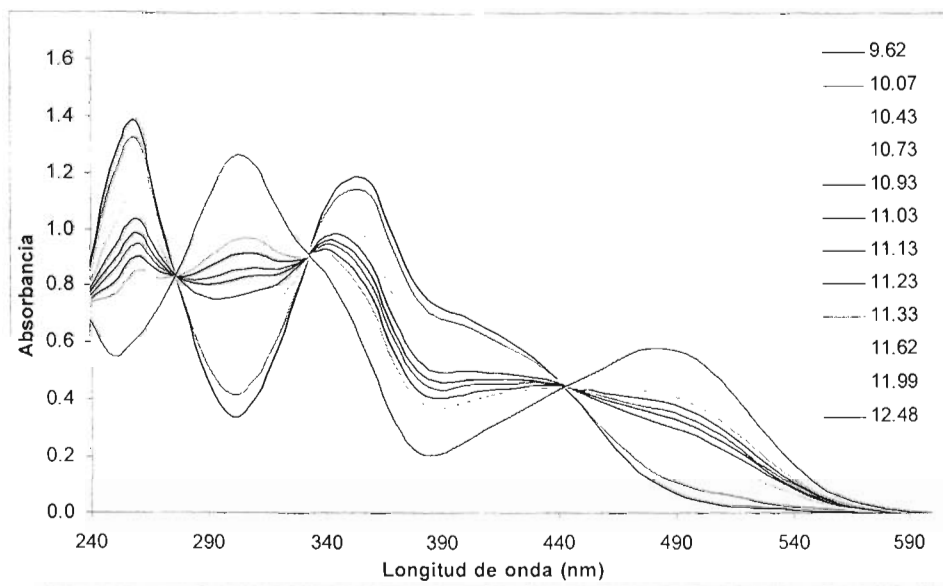


Figura 5.2. Espectros de absorción del p -MFF en función del pH^* . Sistema 50% volumen de etanol. $C_0=1.052 \times 10^{-4} M$, $T=25^\circ C$, $I=0.05 M$.

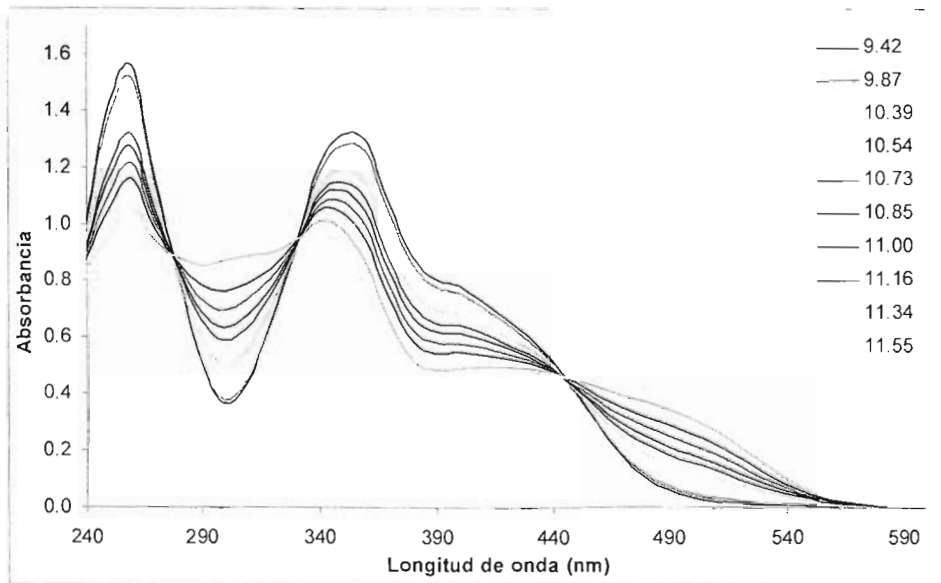


Figura 5.3. Espectros de absorción del *p*-MFF en función del *pH**.
Sistema 55% volumen de etanol. $C_o=1.052 \times 10^{-4} M$, $T=25^\circ C$, $I=0.05 M$.

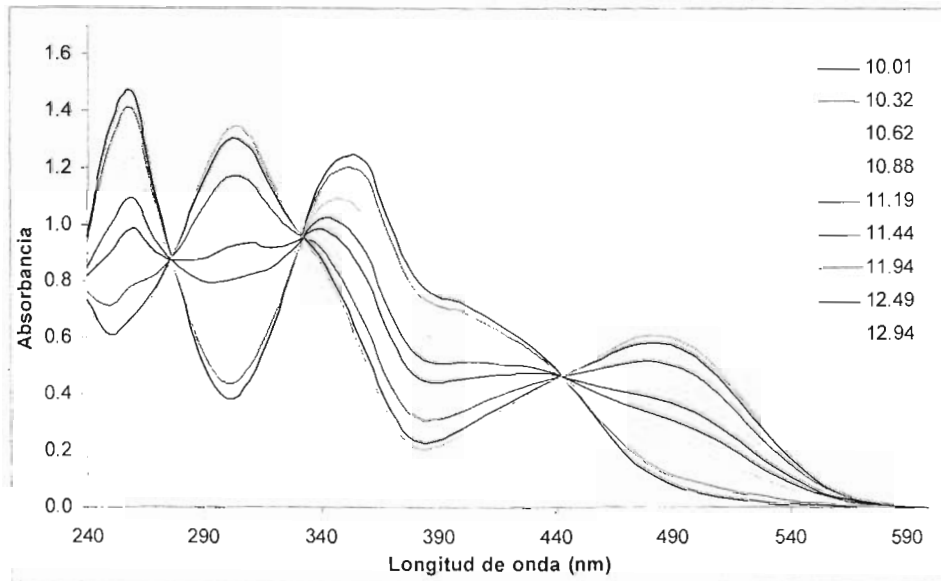


Figura 5.4. Espectros de absorción del *p*-MFF en función del *pH**.
Sistema 60% volumen de etanol. $C_o=1.052 \times 10^{-4} M$, $T=25^\circ C$, $I=0.05 M$.

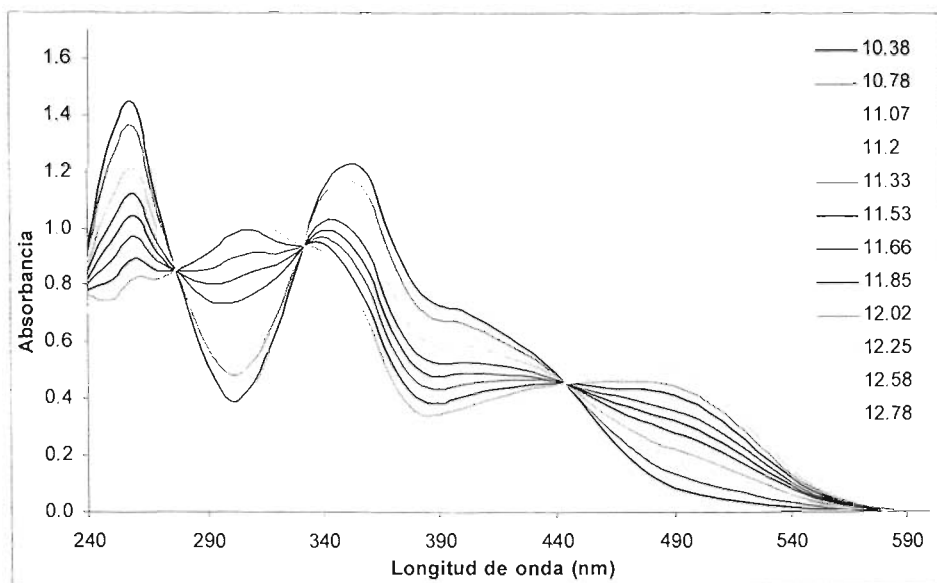


Figura 5.5. Espectros de absorción del *p*-MFF en función del *pH**.
Sistema 70% volumen de etanol. $C_o=1.052 \times 10^{-4} M$, $T=25^{\circ} C$, $I=0.05 M$.

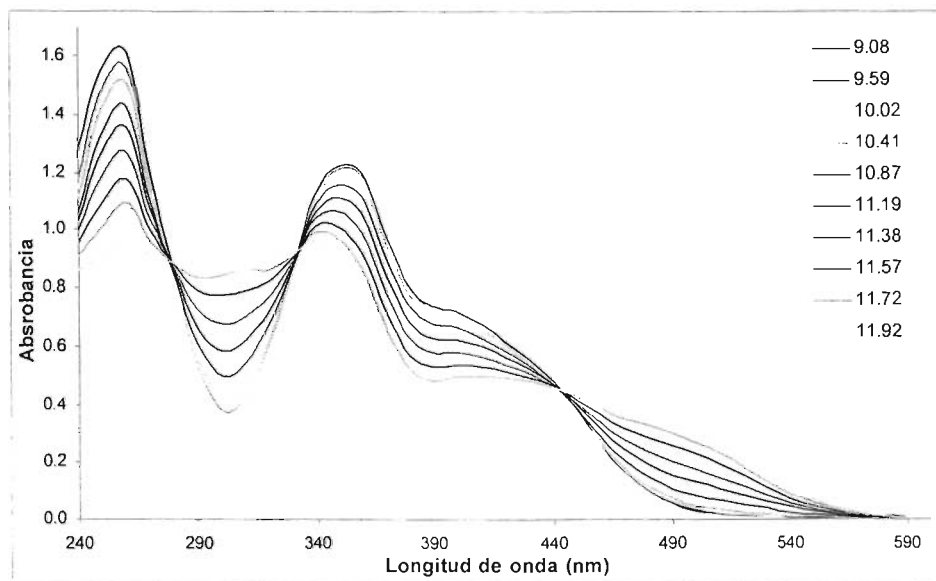


Figura 5.6. Espectros de absorción del *p*-MFF en función del *pH**.
Sistema 75% volumen de etanol. $C_o=1.052 \times 10^{-4} M$, $T=25^{\circ} C$, $I=0.05 M$.

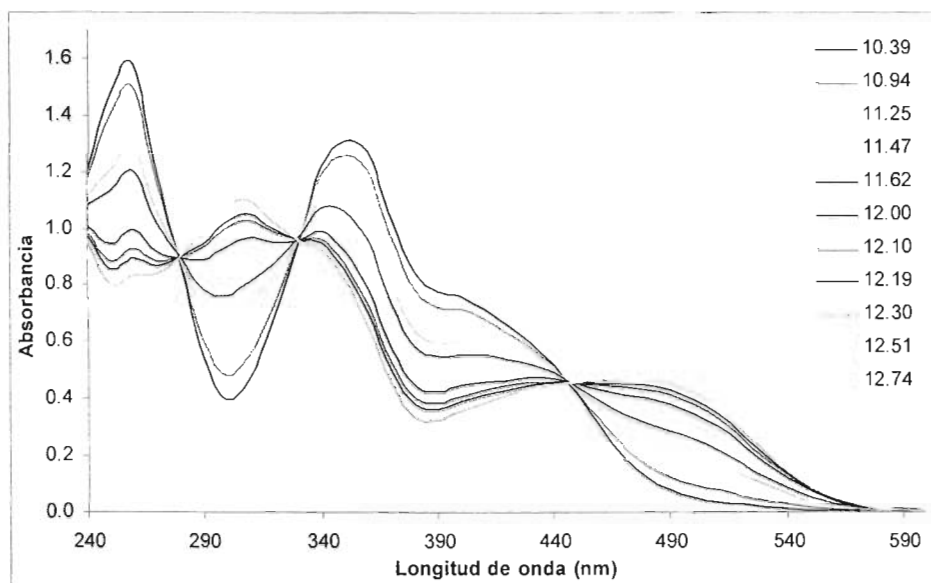


Figura 5.7. Espectros de absorción del *p*-MFF en función del *pH**.
Sistema 80% volumen de etanol. $C_0=1.052 \times 10^{-4} \text{M}$, $T=25^\circ \text{C}$, $l=0.05 \text{M}$.

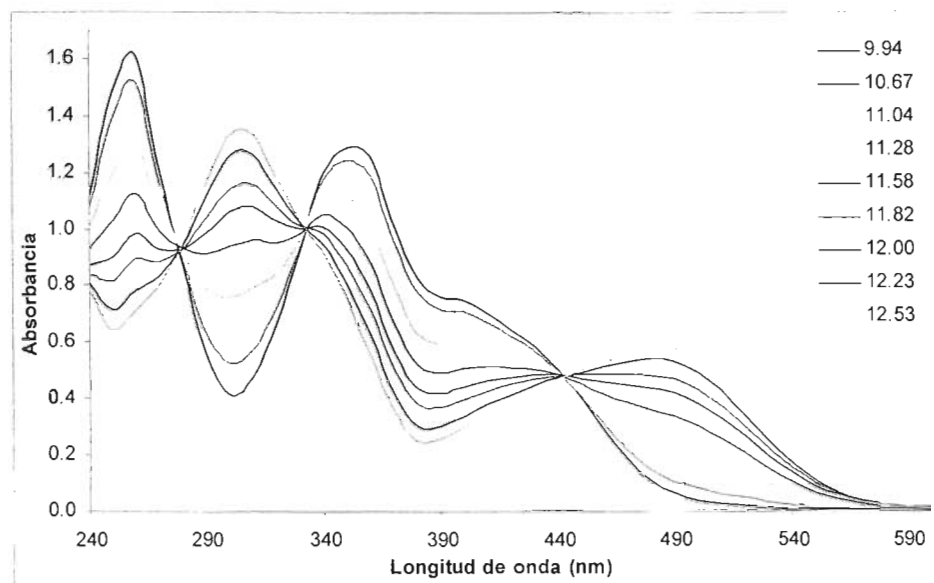


Figura 5.8. Espectros de absorción del *p*-MFF en función del *pH**.
Sistema 85% volumen de etanol. $C_0=1.052 \times 10^{-4} \text{M}$, $T=25^\circ \text{C}$, $l=0.05 \text{M}$.



Los gráficos anteriores muestran los puntos isobésticos bien definidos en el intervalo de longitud de onda de 240-600 nm, los cuales ponen de manifiesto el equilibrio ácido-base del tipo $HL/L^-/H^+$ (ver tabla 5.2).

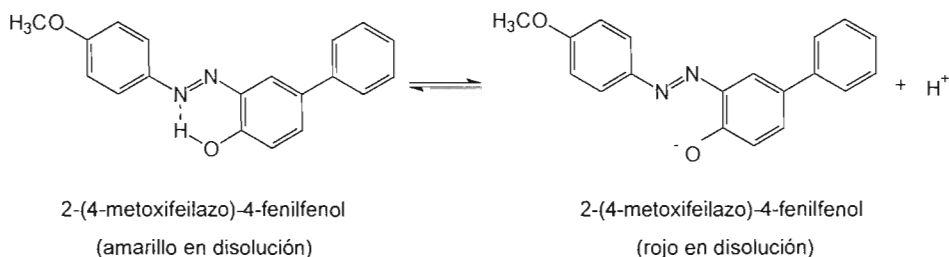


Figura 5.9. Especies ácido-base del *p*-MFF

Tabla 5.2. Longitud de onda de los puntos isobésticos.

% de etanol (V/V)	λ_1	λ_2	λ_3
50	276.63	333.20	443.32
55	277.72	331.55	444.80
60	276.85	332.76	443.37
70	277.69	332.03	443.81
75	278.56	332.49	442.73
80	279.76	303.07	446.45
85	279.35	332.46	442.66

La tabla 5.3. presenta las longitudes de onda de los máximos de absorción de la forma ácido-base para cada sistema. Como puede observarse, las longitudes de onda de los máximos de absorción no sufren desplazamiento hipsocrómico (hacia un mayor nivel de energía), ni batocrómico (hacia un menor nivel de energía).



Tabla 5.3. Longitud máxima de absorción de las especies HL y L⁻ para cada sistema.

% etanol (V/V)	Especie Absorbente	$\lambda_{MAX,1}$	$\lambda_{MAX,2}$
50	HL	259.60	355.04
	L ⁻	304.35	484.04
55	HL	259.54	355.04
	L ⁻	304.35	484.04
60	HL	259.60	355.02
	L ⁻	304.35	484.04
70	HL	259.59	355.01
	L ⁻	304.37	484.01
75	HL	259.53	355.03
	L ⁻	304.37	484.02
80	HL	259.59	355.00
	L ⁻	304.43	484.02
85	HL	259.59	355.03
	L ⁻	304.47	484.02

5.2. Determinación del número de especies absorbentes mediante TRIANG.

Para determinar el número de especies absorbentes en cada sistema se procesaron los espectros de absorción un función del pH^* en el programa TRIANG.

El número de datos que el programa acepta como máximo es de 24 espectros con 40 valores de absorbancia. Los valores de absorbancia se alimentaron de 10 en 10 nm, para tener una representación detallada del sistema en el intervalo de longitud de onda de 240 a 600 nm (ver apéndice VIII).

La tabla 5.4. muestra el número de especies absorbentes obtenido para cada sistema.



Tabla 5.4. Número de especies absorbentes obtenido por TRIANG para el *p*-MFF en las mezclas etanol-agua, $C_0=1.052 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T=25^\circ \text{ C}$, $I=0.05 \text{ M}$

Sistema % de volumen de etanol	Intervalo de error ΔT	Número de especies absorbentes
50	0.001 – 0.01	2
55	0.001 – 0.01	2
60	0.001 – 0.01	2
70	0.001 – 0.01	2
75	0.001 – 0.01	2
80	0.001 – 0.01	2
85	0.001 – 0.01	2

La tabla anterior muestra el número de especies absorbentes determinados por TRIANG. El cálculo se realizó para un intervalo de error $\Delta T=0.001-0.01$. Se considera que el error de la manipulación experimental e instrumental estimado es de $\Delta T=0.006$. El número de especies absorbentes para cada sistema fue de 2, lo que corresponde a la forma ácida y básica del colorante (figura 5.9).

El conocimiento del número de especies absorbentes en el sistema, permite proponer un modelo del equilibrio ácido-base, para el refinamiento de las constantes de acidez por medio de SQUAD.

5.3. Determinación del pK_a 's mediante SQUAD

Los valores de pK_a se determinaron en el programa SQUAD mediante la alimentación de los datos de los espectros de absorción en función del pH' obtenidos para las diferentes mezclas etanol-agua de composición variable, con una concentración total del sistema constante, un valor de $\log \beta$ para iniciar la iteración y el equilibrio químico de disociación entre el 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol y el 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenolato.



5.3.1. Corrección del pH operacional por δ

Las mediciones de pH en medio semiacuoso, se realizaron con un electrodo de vidrio, que normalmente se usa en medio acuoso, por lo que para los cálculos de $psKa$, los valores de pH se corrigieron de la siguiente manera:

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

Los valores de δ que reporta Popovich [33] para las proporciones etanol:agua no son las mismas con las que se realizó este trabajo, por lo que se calcularon por interpolación a partir de ecuaciones polinomiales. Las ecuaciones y los valores de δ utilizados en el presente trabajo se encuentran reportados en el apéndice V.

5.3.2. Resultados de $psKa$'s obtenidos por SQUAD

La tabla 5.5. muestra los valores de $psKa$ para las mezclas de trabajo e intervalo de longitud de onda de 240 a 600nm para todos los sistemas de trabajo obtenidos mediante SQUAD.

Tabla 5.5. Resultados de SQUAD en la determinación de $psKa$ para el p -MFF en las diferentes mezclas etanol-agua

Sistema % de volumen de etanol	$psKa$	Desviación estándar σ	U^*
50	10.84	4.2736×10^{-3}	6.7394×10^{-3}
55	10.93	5.9572×10^{-3}	1.0469×10^{-2}
60	11.04	6.3582×10^{-3}	1.0430×10^{-2}
70	11.30	6.2506×10^{-3}	1.4417×10^{-2}
75	11.50	5.2200×10^{-3}	7.0400×10^{-2}
80	11.58	4.0517×10^{-3}	5.4503×10^{-2}
85	11.51	5.2968×10^{-3}	7.2300×10^{-3}

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



La disociación de un ácido HA disuelto en un disolvente, es consecuencia de dos fenómenos diferentes: el efecto de ionización o solvólisis y el efecto de disociación. El primero depende del carácter básico del disolvente determinado por la constante de ionización, mientras que el segundo depende de la constante dieléctrica. En las mezclas etanol:agua, es este último efecto el efecto el más importante. Por tanto, se analizan las variaciones de las constantes de acidez en función de la variación de la constante dieléctrica en las mezclas. En efecto, el valor de pK_a es menor al aumentar el porcentaje de agua, ya que la constante dieléctrica aumenta. Este comportamiento es similar en todos los demás azocompuestos estudiados en medio semiacuoso.

5.4. Simulación de espectros experimentales del *p*-MFF

Se sabe que el sistema en estudio obedece la ley de aditividad de Beer, que expresada para dos componentes queda:

$$A_S^\lambda = A_{HA}^\lambda + A_{A^-}^\lambda \quad (5.1)$$

En donde A_S^λ es la absorción total del sistema a una longitud de onda λ , A_{HA}^λ 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 sabiendo que $X_{HA \text{ ó } A^-} = C_{HA \text{ ó } A^-} / C_O$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$A_S^\lambda = (\varepsilon_{HA}^\lambda X_{HA} C_O + \varepsilon_{A^-}^\lambda X_{A^-} C_O)_{pH} \quad (5.2)$$

El subíndice a la derecha indica que es a valor constante de pH . La ecuación anterior permite obtener los espectros de las especies individuales o de mezclas.



En la siguiente figura se presentan los espectros simulados y experimentales para diferentes valores de pH^* . Se observa que los espectros tanto experimentales como simulados son muy parecidos por lo que se puede decir que SQUAD simula de manera adecuada los datos. El mismo comportamiento se observa en los demás sistemas, por lo que se omiten.

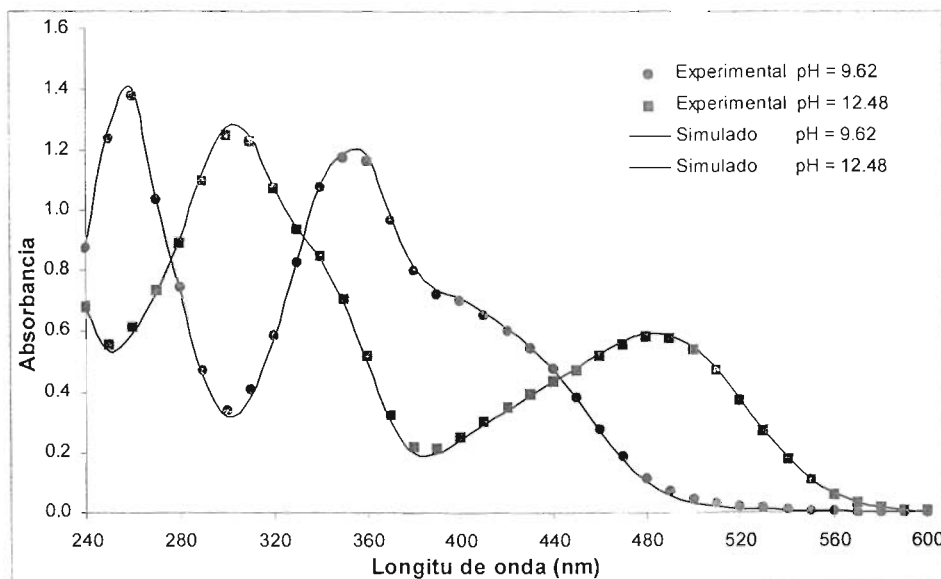


Figura 5.11. Espectros de absorción simulados y experimentales del *p*-MFF para el sistema 50% volumen de etanol. $C_0=1.052 \times 10^{-4} M$, $T=25^{\circ} C$, $I=0.05 M$.

5.5. Diagramas de distribución de especies (DDE)

Con el conocimiento de los valores de pK_a es posible realizar el DDE para los distintos sistemas, de acuerdo con el siguiente procedimiento.

El equilibrio considerado fue:





Al que le corresponde la siguiente constante de disociación:

$$Ka = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (5.4)$$

En la anterior ecuación A^- representa la forma básica del p -MFF, por lo que H^+ representa al p -MFF sin disociar. Con lo anterior se pueden realizar los diagramas de distribución de especies.

Para la construcción de los diagramas se considera la concentración de $1.052 \times 10^{-4} M$ para el p -MFF, que es la suma de las concentraciones de las dos formas en las que puede estar presente en el sistema:

$$C_0 = C_{HA} + C_{A^-} \quad (5.5)$$

La fracción de una especie se define como:

$$Xi = \frac{C_i}{C_0} \quad (5.6)$$

Xi corresponde a la fracción de la especie i , C_i es la concentración de la especie i y C_0 es la concentración total del sistema. Para nuestro sistema la ecuación anterior será:

$$X_{HA} = \frac{C_{HA}}{C_0} \quad (5.7)$$

La ecuación 5.7 se puede expresar en términos de pH y de la constante de disolución, se realiza el despeje de C_{A^-} a partir de la ecuación 5.4. La ecuación resultante está escrita en términos de pH y $psKa$, la ecuación obtenida se sustituye en la ecuación 5.7 para darnos:

$$X_{HA} = \frac{C_{HA}}{C_{HA} + 10^{(pH - psKa)} C_{HA}} \quad (5.8)$$



simplificada queda:

$$X_{HA} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \quad (5.9)$$

Después de calcular la fracción HA , es posible obtener la fracción A^- , ya que por definición tenemos:

$$X_{HA} + X_{A^-} = 1 \quad (5.10)$$

Con los anteriores planteamientos, es posible entonces calcular las fracciones de las especies ácida y básica del p -MFF, se muestran los resultados en la figura 5.12.

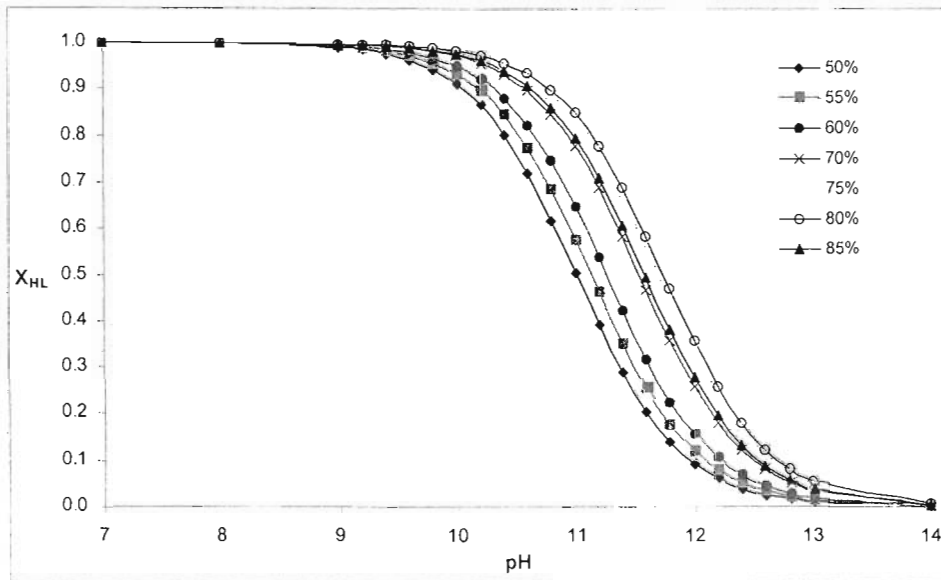


Figura 5.12. Fracción de la forma ácida (HA) del p -MFF en función del pH , para cada % etanol (V/V), $C_0=1.052 \times 10^{-4} M$, $T=25^\circ C$, $I=0.05 M$

Puede observarse que el intervalo de pH en el cual abunda la especie ácida se incrementa cuando se incrementa el porcentaje de etanol. Esto se debe a que la molécula de agua es más polar, lo que favorece el grado de disociación del colorante, pues la constante dieléctrica aumenta.



5.6. Determinación de la constante de acidez del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol en medio acuoso

El valor de pK_a para el 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol no es posible determinarlo directamente en agua ya que es poco soluble en este disolvente, por lo que el cálculo se realizó por dos métodos:

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

5.6.1. Extrapolación del pK_a en agua usando la función Yasuda-Shedlovsky

Se realizó la extrapolación de la constante de disociación en medio acuoso por medio de la función Yasuda-Shedlovsky:

$$psKa + \log[H_2O] \text{ vs } (1/\varepsilon)*100 \quad (5.11)$$

donde:

ε = constante dieléctrica

$psKa$ = valores experimentales de las constantes de acidez de las diferentes mezclas etanol:agua

$\log [H_2O]$ = logaritmo de la concentración del agua en cada mezcla.

Para dicha extrapolación se tomaron en cuenta sólo los valores que presentaron una tendencia lineal. Las mezclas etanol:agua consideradas fueron: 50:50, 55:45, 60:40, 70:30, 75:35, 80:20, 85:15, (ver figura 5.13).

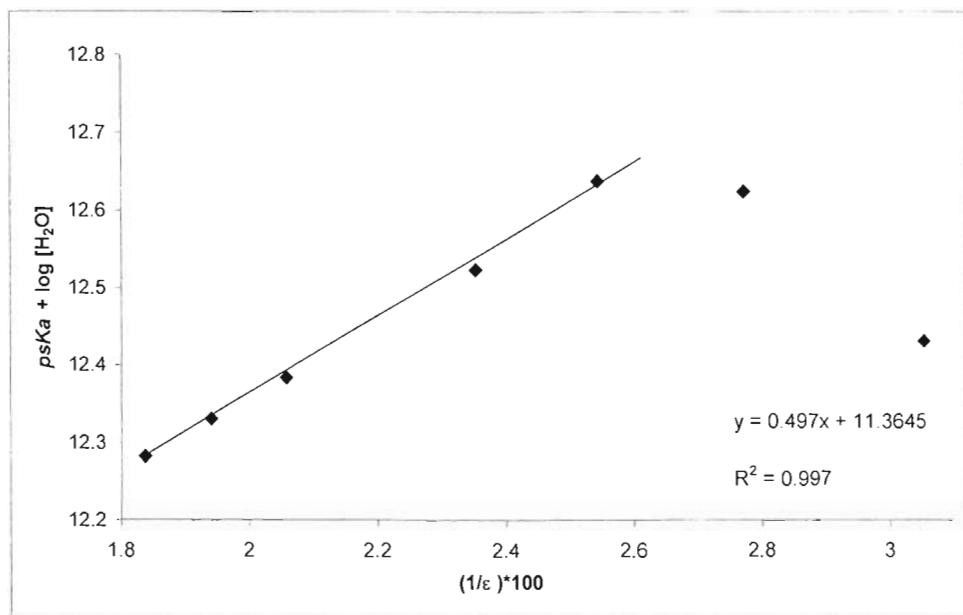


Figura 5.13. Extrapolación Yasuda-Shedlovsky para el p-MFF
 $C_0=1.052 \times 10^{-4} M$, $T=25^\circ C$, $I=0.05 M$

Para el gráfico anterior se sustituyeron los valores de $[H_2O]$ y de ϵ para agua pura, y se obtuvo un valor de $pKa_{agua} = 10.24 \pm 0.12$.

El procedimiento antes utilizado es válido para valores de ϵ cercanas a 50, ya que para valores menores la función $psKa + \log [H_2O]$ vs $(1/\epsilon) \cdot 100$ tiende a desviarse de la linealidad (ver apéndice VI y VII).

5.6.2. Extrapolación del pKa en agua mediante regresión multiparamétrica

Para la regresión multiparamétrica se consideraron algunos parámetros empíricos descritos en el capítulo 2, la ecuación utilizada fue:



$$pKa = a + b \left(\frac{\varepsilon_M - 1}{2\varepsilon_M + 1} \right) * 100 + c E_T^N \quad (5.12)$$

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

De una regresión múltiple se obtiene la siguiente ecuación:

$$pKa = a + b \left(\frac{\varepsilon_M - 1}{2\varepsilon_M + 1} \right) * 100 + c E_T^N \quad (5.13a)$$

$$pKa = 76.27901 + (-1.34336) \left(\frac{\varepsilon_M - 1}{2\varepsilon_M + 1} \right) + (-0.18897) E_T^N \quad (5.13b)$$

Al sustituir los valores $\left(\frac{\varepsilon_M - 1}{2\varepsilon_M + 1} \right) * 100 = 49.0665$ y $E_T^N = 1$ en agua pura en la ecuación

5.13b, se obtiene el valor de pKa del p -MFF en medio acuoso.

El valor de pKa obtenido es: 10.20 ($R^2=0.9999$, $\sigma=0.0046$)

Los coeficientes de regresión b y c , que anteceden a los términos de Kirkwood y de E_T^N , respectivamente, indican que tanto las interacciones no específicas como específicas influyen en el valor de pKa .



Finalmente, se puede hacer notar que el valor pK_a obtenido por variaciones multiparamétricas, coincide con el obtenido con el método de Yasuda-Shedlovsky.

5.6.3. Naturaleza de los sustituyentes [42]

El presente trabajo forma parte de una investigación global que ha considerado la determinación de constantes de acidez para azoderivados con distintos sustituyentes cuya naturaleza va desde electrodonadores hasta electroattractores. En este trabajo el $R = CH_3O$, que el más electrodonador. La figura 5.14 muestra la estructura general del azoderivado. Los otros sustituyentes fueron $R = CH_3$, H , Cl , SO_3^- , NO_2 . La tabla 5.6 resume los valores de pK_a obtenidos en trabajos previos [42, 43].

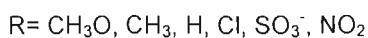
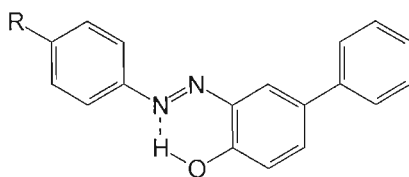


Figura 5.14. Azoderivados



Tabla 5.6. Valores de pK_a obtenidos en medio acuoso por el método de Yasuda-Shedlovsky [42]

R	$pK_a \pm \sigma$
CH ₃ O	10.24 ± 0.12
CH ₃	9.98 ± 0.06
H	9.59 ± 0.04
Cl	9.46 ± 0.08
SO ₃ ⁻	8.67 ± 0.20
NO ₂	8.25 ± 0.10

*con un 95 % de confianza

A partir de los valores se puede decir que el protón ácido del grupo hidroxilo es más lábil o ácido en el caso de un sustituyente electroattractor, como el NO₂, que en el caso de uno electrodonador como el CH₃O. Por tanto, se puede constatar que la magnitud de las constantes de acidez es congruente con la naturaleza del sustituyente.



6. CONCLUSIONES

- a) Fue posible establecer las condiciones experimentales para la determinación de las constantes de acidez en las mezclas agua-etanol (fuerza iónica, concentración de reactivos, temperatura, atmósfera de nitrógeno, intervalo de composición de las mezclas, etc).
- b) Mediante el programa TRIANG fueron determinadas las especies absorbentes que resultaron ser de 2 para todas las mezclas y se determinaron siete constantes de acidez del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol para las mezclas agua-etanol (50-85%v/v) mediante el programa SQUAD.
- c) El valor de $pK_a = 10.24 \pm 0.12$ para el *p*-MFF en medio acuoso, fue obtenido por el método de extrapolación Yasuda-Shedlovsky y por regresión multiparamétrica fue $pK_a = 10.20$
- d) Mediante la regresión multiparamétrica se manifiesta que las interacciones específicas y no específicas soluto disolvente se encuentran involucradas.
- e) El valor de pK_a del *p*-MFF, en medio acuoso, comparado con los valores de pK_a de otros azocompuestos previamente determinados (R= CH₃O, CH₃, H, Cl, SO₃⁻, NO₂), se constató que corresponde al menos ácido dentro del conjunto, de acuerdo al carácter más electrodonador del CH₃O en el conjunto.



7. REFERENCIAS

- [1] Apps, E.A., Ink Technology for Printers and Student, Vol. 2, Chemical Publishing Co., Inc. N.Y., 1994.
- [2] Torres Bernardo, F., "Métodos de síntesis y análisis aplicados a los colorantes antraquinónicos y azoicos", Tesis de licenciatura, FES-Cuautitlán, UNAM, Méx. 1993.
- [3] Salvat, Ed., "Enciclopedia práctica de fotografía", No. 29, España, 1979
- [4] Salvat, Ed., "Enciclopedia práctica de fotografía", No. 83, España, 1979
- [5] Billmeyer, F. W., Principles of Color Technology, 2nd. ed., John Wiley and Sons. Inc. N. Y., 1981.
- [6] Mayer, F., Química de los materias colorantes naturales, 2nd. ed., Barcelona, 1929.
- [7] Bachackashvili, A., Katz, Z.B. and Efrima, S., J. Phys. Chem., 88, 6185, 1984.
- [8] Wyszenky, G. S., Stiles, W. S., Color Science Concepts and Methods Quantitative Data and Formule., 2nd. Ed., John Wiley and Sons. Inc. N. Y., 1985.
- [9] Hardman B. B. and A. Torkelson Kirk-Other, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 6, John Wiley and Sons. Inc. N. Y., 1982.
- [10] Aspland, J.R., Textile Chemist and Colorist, 23, 30, 1992.
- [11] Patton, T. C. (Editor) Pigment Handbook, Vol. 3, John Wiley and Sons. Inc. N. Y., 1973.
- [12] Riquelme, M., Química de las Materias Colorantes, Vol. 3, Barcelona, 1992.
- [13] Color Index, 3rd. ed., Vol. 5 The Society of Dyers and Colourists, Bradford and Am. Ass. Tex. Chem. Colourist, Research Triangle Park N. C., 1971-1982.
- [14] IUPAC, Pure Appl. Chem., 73, 639-665, 2001.
- [15] Matsuoka, M., Dyes and Pigments, 57, 149, 2003.
- [16] Y. Hirshberg. Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 231, 903, 1950.
- [17] A. Samat and V. Lokshin. "Thermochromism of Organic Compounds" in Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, J. C. Crano and R. J. Guglielmetti (Eds.), Vol. 2, Ch. 10, Plenum, N. Y., 1999.



- [18] Ault, A., Kopet, R., Serianz, A., J. Chem. ed. 48, 410, 1971.
- [19] Wade, L. G., Química Orgánica, 2a, ed., Pearson, Méx. 912, 1993
- [20] Comber, R.D., Haveland-Smith, R.B. (1982). A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. Mutation Res. 98, 101-248.
- [21] Thornton, R., Morrison R., Boyd, N., Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, 35, 1976.
- [22] Wade, L. G., Química Orgánica, 2a, ed., Pearson, Méx. 1993
- [23] Charlott, G., Química analítica general, Vol. 1, ed. Toray-Masson 1980.
- [24] Laitinen, W., Análisis Químico, Reverté, Méx., 1982.
- [25] Rived F., Canals I., Bosh, E., and Rosés, M., Analytica Chimica Acta, 439, 315, 2001.
- [26] Moya, Hernández, M.del R. "Estudio espectrofotométrico del sistema lantano-4-(2-pyridilazo) resorcinol en medio acuoso", Tesis de licenciatura, FES-Cuautitlán, UNAM, Méx. 1994.
- [27] Bide, M., Textile Chemist and Colorist, 18, 21, 1986.
- [28] Wade, L. G., Química Orgánica, 2a, ed., Pearson, Méx. 1993
- [29] Douglas C. N., Biblioteca de Química Orgánica, Continental, Méx. 1984
- [30] Harris, D. C., Análisis Químico Cuantitativo, Iberoamérica, Méx., 1992.
- [31] Fritz, J. S., Schenk, G. H., Química Analítica Cuantitativa, Limusa 4ta Reimpresión 1993.
- [32] Reichardt, C., Solvents and Solvent effects in Organic Chemistry, 2a, ed., VCH, N. Y., 1988.
- [33] Popovich, O. and Tomkins R. P. T., Nonaqueous Solution Chemistry. ed. John Wiley and Sons, U.S.A., 1981
- [34] Morales Pérez, A., "Estudio de sistemas químicos multireaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros programas computacionales", Tesis de maestría en Fisicoquímica, FES-Cuautitlán, UNAM, México, 1993.



- [36] Barbosa, J., I. Bergés, V. Sanz-Nerbot, I. Toro, *Int. J. Pharm.*, 149, 213, 1997.
- [37] Barbosa, J., I. Toro, V. Sanz-Nerbot, *Anal. Chem. Acta.*, 347, 295, 1997.
- [38] Barbosa, J., I. Márquez, G. Fonrodona, D. Barrón, R. Bergés, *Anal. Chem. Acta.*, 347, 385, 1997.
- [39] Laqua, K., Melhuish, W.H., Zander, M., *Part VII: Molecular Absorption Spectroscopy, Ultraviolet And Visible (Uv/Vis)*, 1988
- [40] Fan, J., Shen, X., Wang, J., *Talanta* 49, 843, 1999.
- [41] Avdeef, A., Box K. J., Comer J. E., Gilges M., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 20, 631, 1999.
- [42] Pérez-Caballero. "Una Aproximación Teórico-Experimental al Estudio de Ligandos Orgánicos con Interés Específico en Química Analítica. Tesis Doctorado. UNAM. Facultad de Química. En redacción.
- [43] Sánchez Mendoza, O. L., Rendón, R. A., "Determinación espectrofotométrica de las constantes de acidez de dos azoderivados en medios agua-etanol por métodos computacionales", Tesis de licenciatura, FES-Cuautitlán, UNAM, Méx., 2004.



APÉNDICE I

Obtención, purificación y caracterización del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol (*p*-MFF).

Reactivos

p-metoxianilina pureza 99%

NaNO₂ pureza 99%

HCl concentrado

NaOH al 10%

Agua destilada

Obtención de *p*-MFF

A continuación se describen las condiciones de trabajo adecuadas para la obtención del *p*-MFF

Soluciones de los reactivos

1. Disolución de nitrato de sodio

Un equivalente de NaNO₂ (99% de pureza) se disuelve en 5 mL de agua destilada con hielo y se agrega poco a poco 1.5 mL de HCl concentrado, obteniendo una solución azul claro (evitar la formación de humos cafés).

2. Disolución de *p*-metoxianilina

Un equivalente de *p*-metoxianilina se coloca en 5 mL de agua destilada, se adiciona poco a poco 6 mL de HCl concentrado, agitando hasta la obtención de una suspensión homogénea.

3. Disolución de *p*-fenilfenol

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

Formación de la sal de diazonio.

La solución de la *p*-metoxianilina se agrega poco a poco al NaNO₂, manteniendo una temperatura entre 3 a 4° C mediante un baño de hielo y agitando la mezcla de reacción magnéticamente, ver la figura I.1. Al terminar la adición, se mantiene la agitación durante 30 minutos. La mezcla de reacción tendrá un color café.

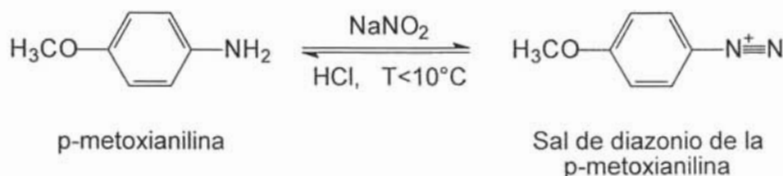


Figura I.1. Formación de la sal de diazonio.

Reacción de copulación.

Para obtener un buen rendimiento de *p*-MFF, la sal de diazonio debe ser agregada al *p*-fenilfenol y no al revés. Esta adición debe realizarse manteniendo la temperatura entre 5° C a 10° C; la mezcla se agita magnéticamente durante 30 minutos. El producto se filtra con vacío en un embudo de Büchner.

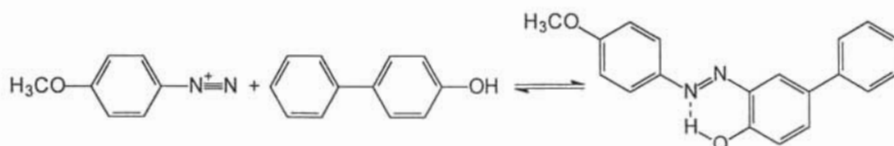


Figura I.2. Reacción de copulación.

Purificación del *p*-MFF

La purificación del producto fue realizada mediante cromatografía en columna empleando gel de sílice Merck 230-700 mesh con fase fija, y como eluyente una mezcla de Hexano/acetato etilo 8:2.

Caracterización del *p*-MFF

El espectro de absorción infrarroja se determinó en un espectrofotómetro Nicolet FT-5SX empleando la técnica de pastilla (KBr)

A su vez, la espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA, mediante la técnica de impacto eléctrico (EMIE). Los diferentes experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) fueron realizados en un espectrómetro Varian Gemini a 300 y 75 MHz por núcleos de ¹H y de ¹³C 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 resultó ser un sólido cristalino anaranjado, intervalo de fusión 122-124 °C; composición elemental, determinada por espectrometría de masas de alta resolución .



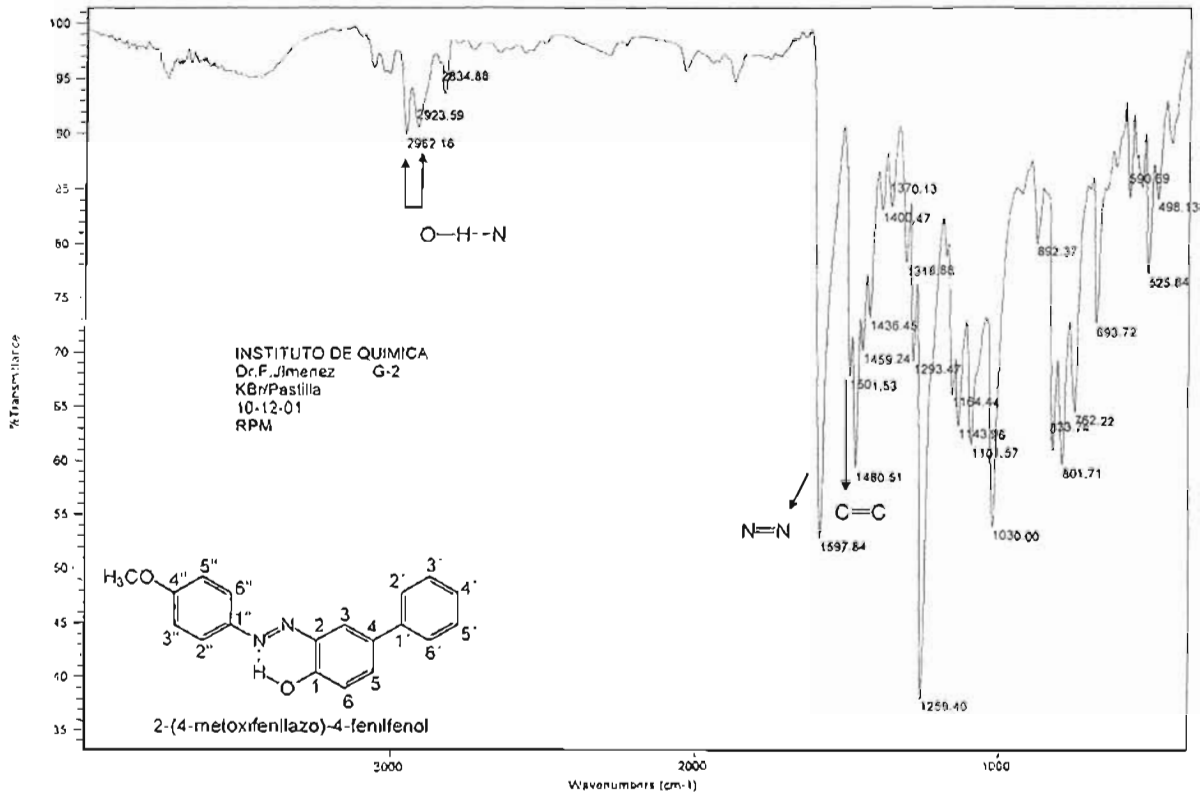
2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol

Sólido cristalino rojo oscuro; punto de fusión: 120-122 °C; análisis elemental 71.81% C, 5.86% H, 8.24% N, C₁₉H₁₆N₂O₂; composición elemental determinada por espectrometría de masas de alta resolución FAB⁺ C₁₉H₁₆N₂O₂ (m/z 304.1208) (estimado m/z 304.1212, Error en ppm, -1.4); IR cm⁻¹ (KBr): 2962.16 y 2923.59 (O-H...N), 1597.84 (N=N), (C=C), espectro 1; (70 eV) m/z (%ar): 304 (100) M⁺, 276 (12) [M-28]⁺, 197 (9) [M-C₆H₅]⁺, 169 (10) [M-C₆H₄OCH₃-28]⁺, 135 (52) CH₃OC₆H₄N₂⁺, 107 (5) CH₃OC₆H₄⁺, espectro 2; Espectro RMN ¹H (300 MHz) CDCl₃: 12.87 (s, 1H, OH), 8.14 (d, 1H, H-3, J_m=2.1 Hz), 7.86 (dd, 2H, H-2'', 6'', J_o=9.3 Hz), 8.03 (d, 2H, H-2'', 6'', J_o=8.7 Hz), 7.63 (dd, 2H, H-2', 6', J_o=7.5 Hz y J_m), 7.56 (dd, 1H, H-5, J_o=8.4 Hz y J_m=2.1 Hz), 7.44 (d/d, 2H, H-3', 5', J_o=7.5 Hz), 7.33 (mc, 1H, H-4', J_o=7.5 Hz y J_m), 7.08 (d, 1H, H-6, J_o=8.4 Hz), 7.01 (d, 2H, H-3'', 5'', J_o=9.3 Hz), 3.88 (s, O-C-7''), espectro 6; Espectro RMN ¹³C (75 MHz) CDCl₃/TMS: 162.3 (d, 1C, C-4''), 152.1 (s, 1C, C-1), 144.7 (s, 1C, C-1''), 139.9 (s, 1C, C-1'), 137.2 (s, 1C, C-2), 133.1 (s, 1C, C-4), 131.0 (s, 1C, C-5), 130.8 (s, 1C, C-3), 128.8 (d, 2C, C-3', 5'), 127.0 (s, 1C, C-4'), 126.6 (d, 2C, C-2', 6'), 124.1 (dd, 2C, C-2'', 6''), 118.4 (s, 1C, C-6), 114.6 (d, 2C, C-3'', 5''), 55.6 (s, 1C, CH₃O), espectro 3. Todos los espectros a los que se hace referencia se encuentran en el apéndice II.

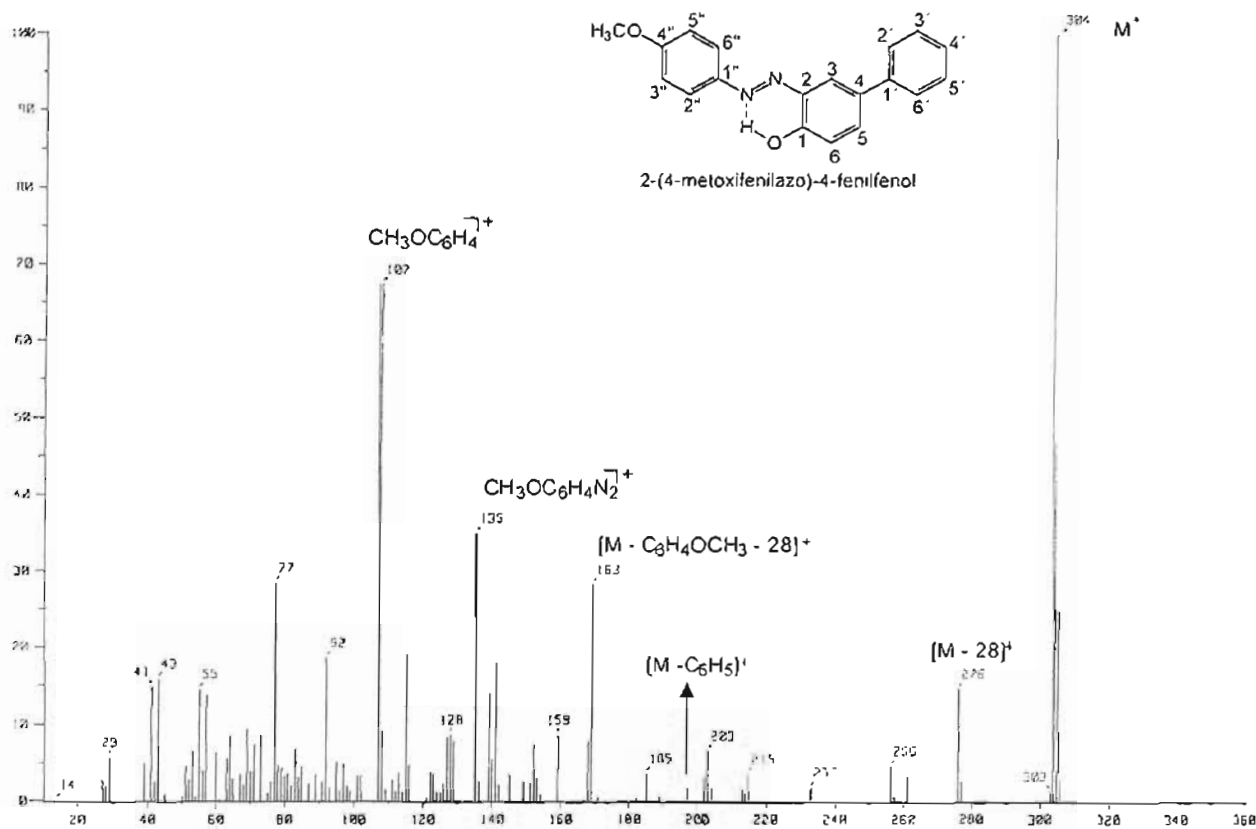


Instituto de Química, UNAM

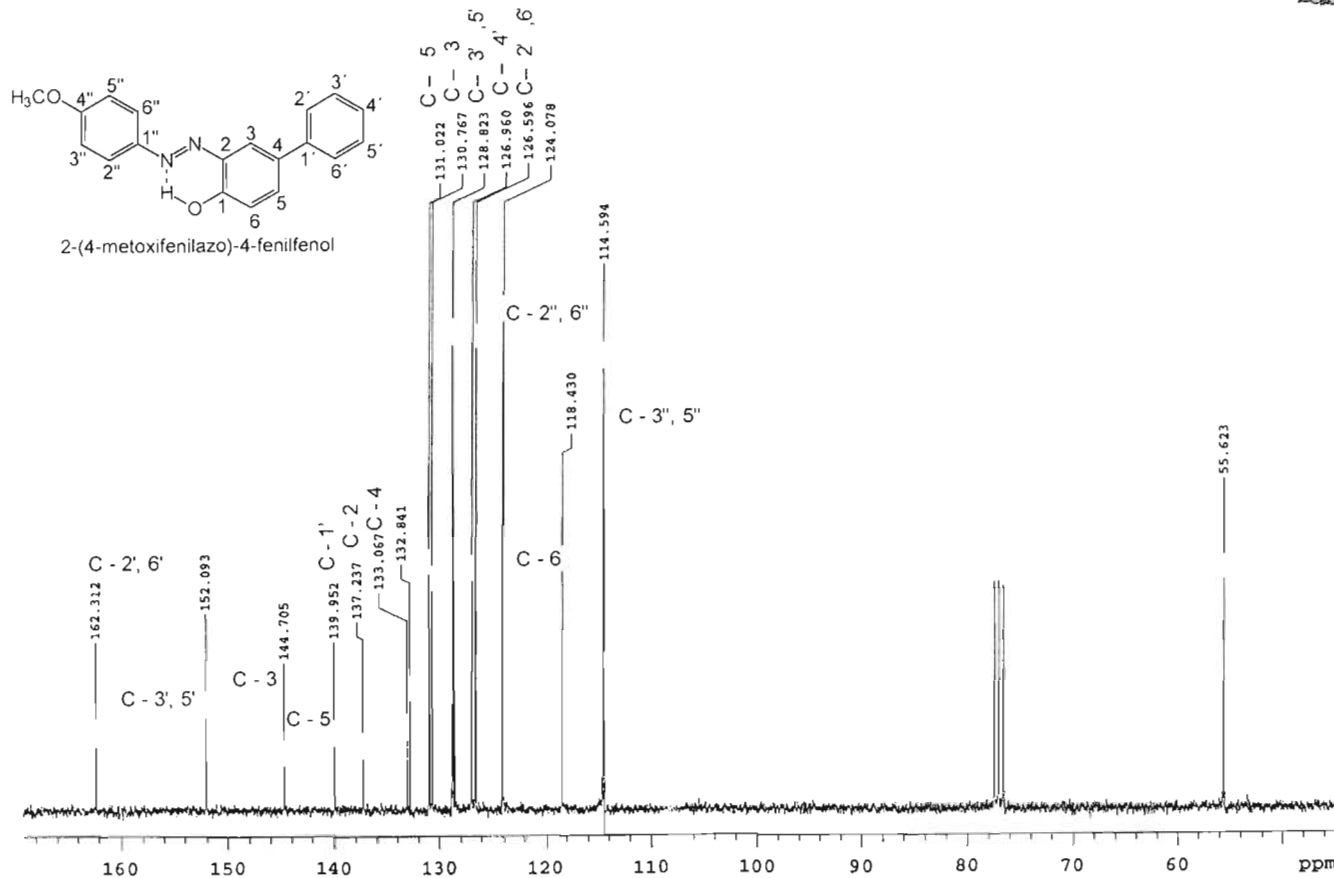
Laboratorio de Infrarrojo

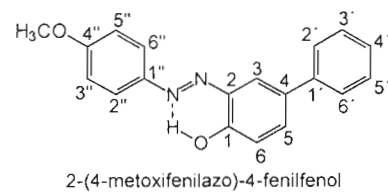
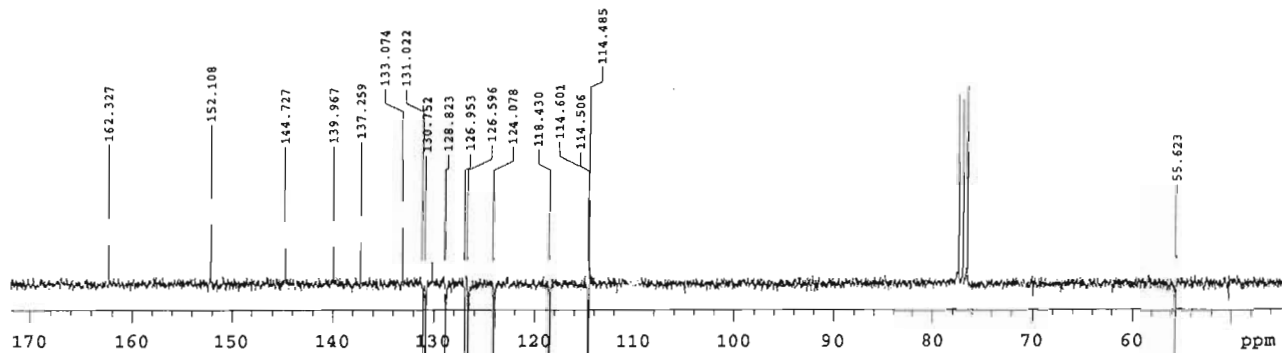


Espectro 1. Espectrometría de absorción Infrarroja del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol; obtenido en KBr.

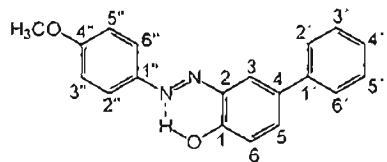


Espectro 2. Espectrometría de masas del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol; obtenido a 70eV mediante impacto electrónico.

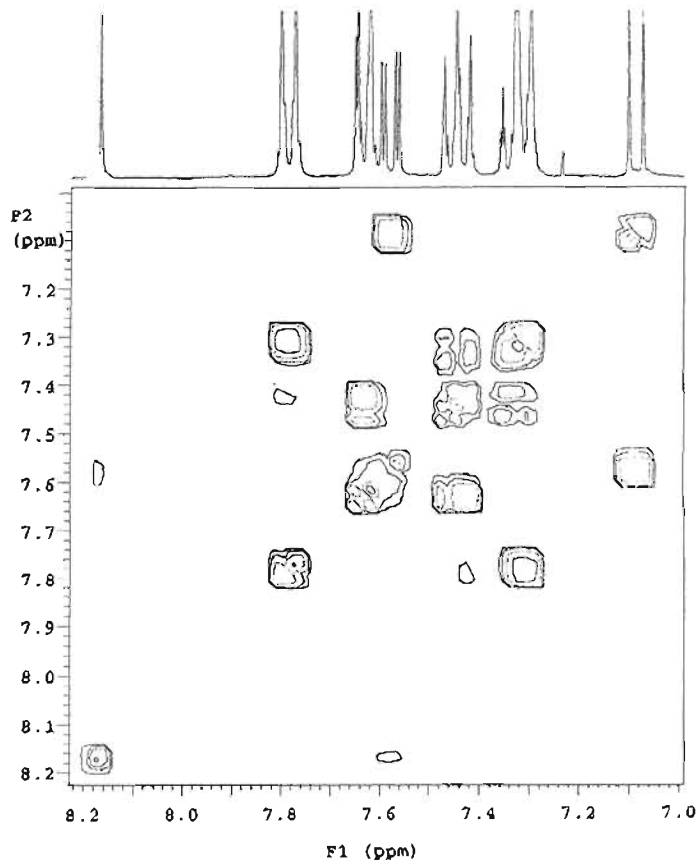
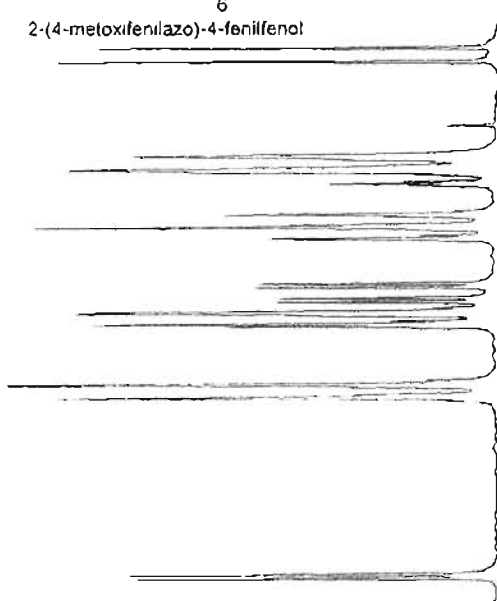




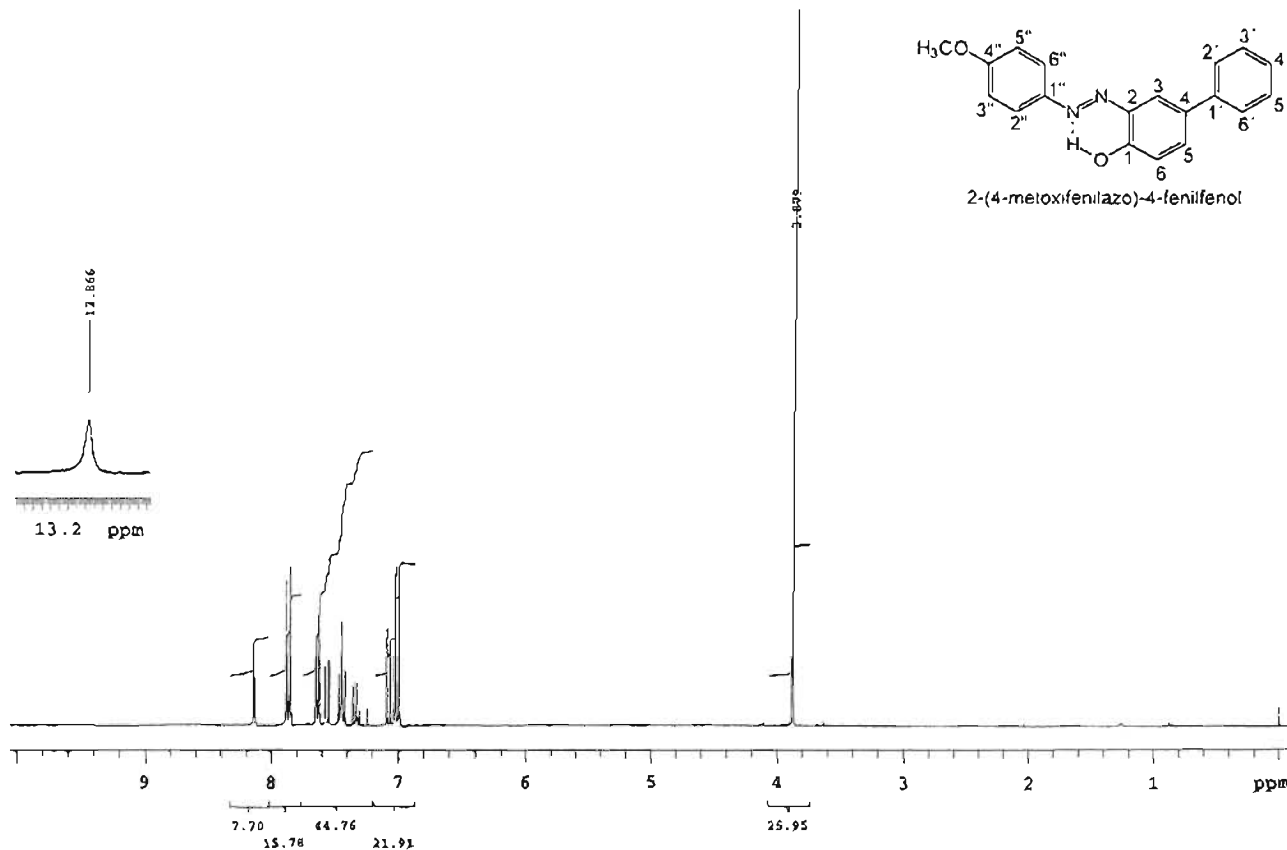
Espectro 4. RMN de ^{13}C versión APT, para el 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol.



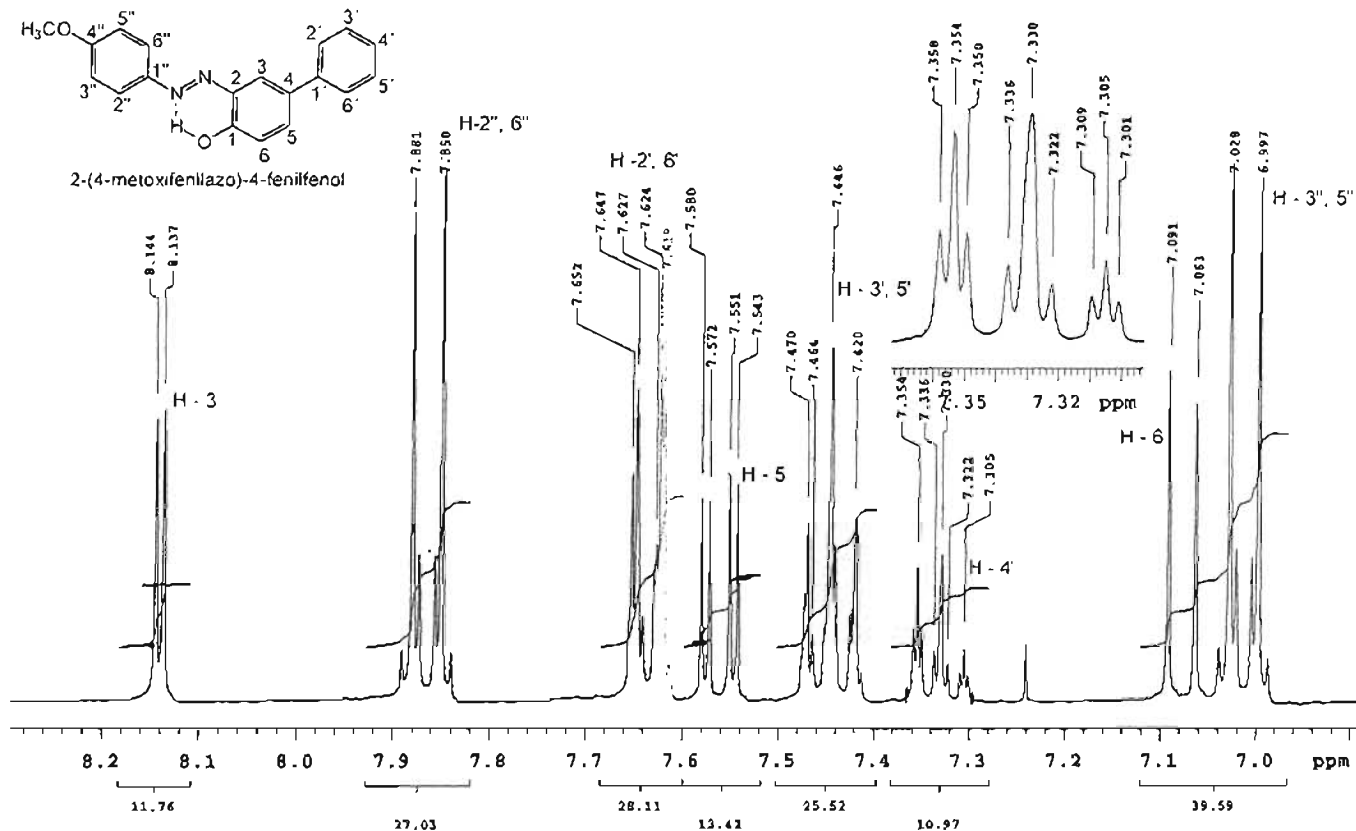
2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol



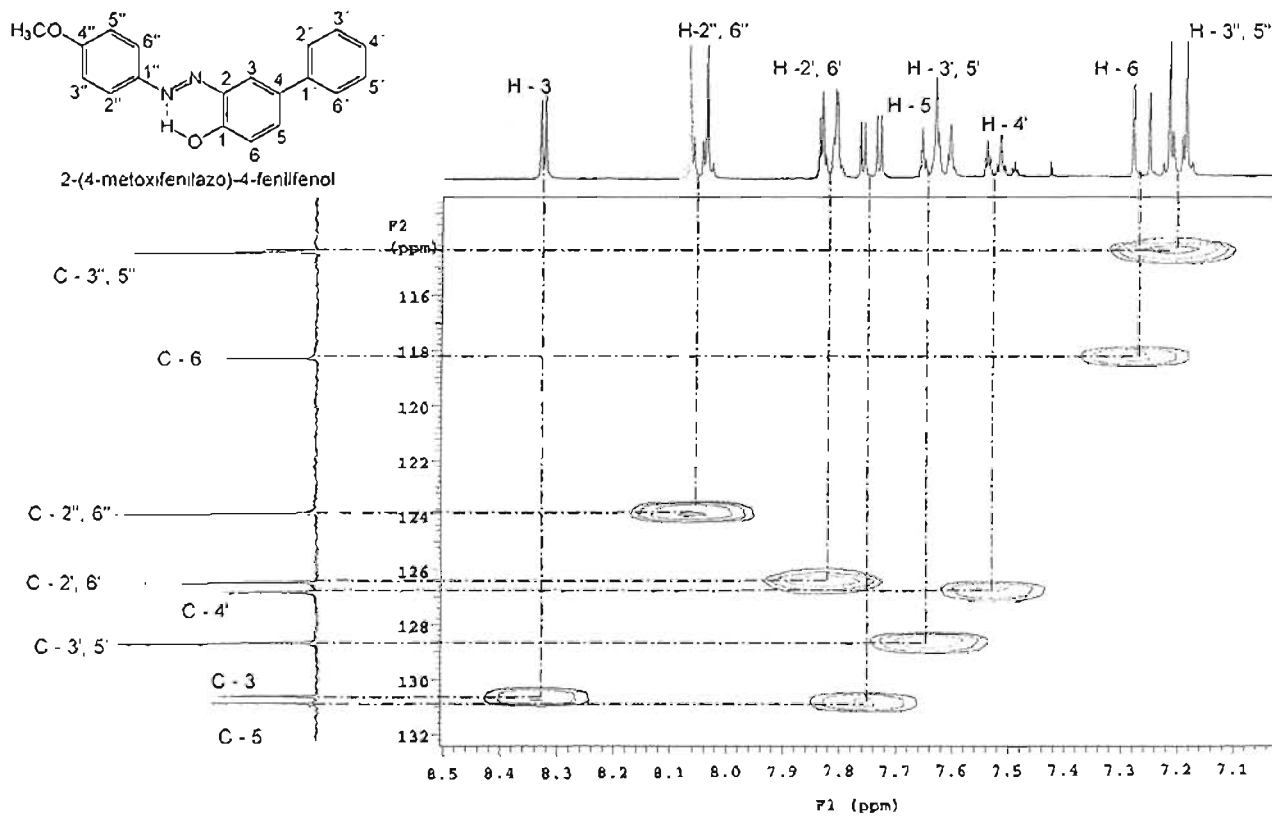
Spectro 5. Experimento de interacción polar (NOESY / H-H) para el 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol.



Espectro 6. Espectrometría de resonancia magnética nuclear protónica ^1H del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol obtenido a 300 MHz



Espectro 7. Espectrometría de resonancia magnética nuclear protónica ¹H del 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol obtenido a 300 MHz



Espectro 8. Experimento RMN versión HETCOR para el 2-(4-metoxifenilazo)-4-fenilfenol.



APÉNDICE III

DISCUSIÓN QUÍMICO-ESPECTROFOTOMÉTRICA

Espectrofotometría de absorción infrarroja (IR)

Los datos IR determinados mediante la técnica de pastilla, utilizando KBr, se observan en el espectro 1 del apéndice II. En éste se distinguen las bandas medianamente intensas y finas en 2962.16 y 2923.59 cm^{-1} que fueron asignadas a las vibraciones del enlace (O - H \cdots N) sugeridas para la Molécula estudio. Además, se observan bandas características para enlaces $\sigma - \pi$ en 1597.84 y 1501.53 cm^{-1} asignadas a los sistemas (N=N) y (C=C) respectivamente.

Espectrometría de masas

Los datos de EMIE del *p*-MFF se muestran en el espectro 2; en éste destacan los fragmentos m/z 304 con abundancia relativa del 100% asignado inequívocamente al ion molecular, dado que es consistente con el peso molecular esperado, lo cual se valida al correlacionarse con el valor obtenido mediante alta resolución 304.1208 uma (estimado m/z 304.1212 , error en ppm, -1.4). Así mismo se determinó la respectiva composición mediante análisis elemental del producto estudiado como $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. A su vez, los picos restantes permitieron establecer el patrón de fragmentación propuesto y representado en la figura III.1. siguiente:

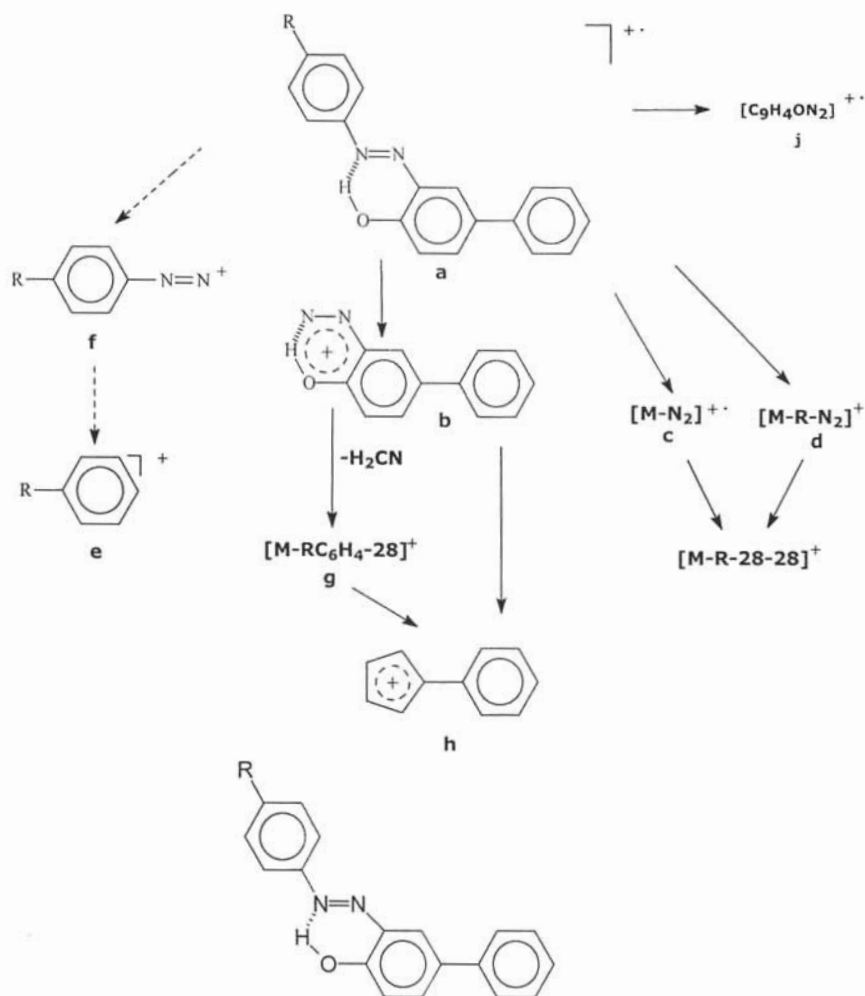


Figura III.1 Patrón general de fragmentación del *p*-MFF investigado por impacto electrónico



Resonancia magnética nuclear

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

Primeramente se pudieron asignar las señales correspondientes a carbono 13 (apéndice II, espectro 8) apoyándose en un experimento APT mediante la cual se distinguen los carbonos cuaternarios de los primarios, discriminando a la par las señales que dada su abundancia relativa son indicadas para dos carbonos (128.9, 126.6, 124.1, 114.6 ppm), de las restantes que presentan un solo carbono.

Con respecto a las asignaciones de las señales de los protones se tiene:

En primera instancia, se propusieron los desplazamientos químicos para H-3, H-5 y H-6 centrados en 8.14, 7.56, y 7.09 respectivamente con base en los argumentos siguientes: la señal en 8.14 es doble con una constante de acoplamiento meta (2.1 Hz) condición única para H-3, aquí se observó una señal dd con acoplamiento *orto* ($J_o=8.4$ Hz) y *meta* ($J_m= 2.1$ Hz) debida a la interacción con H-6 y H-3 respectivamente.



APÉNDICE IV

FUERZA IÓNICA CONSTANTE

En todos los sistemas se mantuvo una fuerza iónica constante a 0.05M mediante la adición de $[HCl]=0.04M$ y $[NaOH]=0.05M$ a una disolución con $[NaOH]=0.01M$ y $[NaCl]=0.04M$.

A continuación se muestran los cálculos de la fuerza iónica en función del volumen de ácido clorhídrico.

TABLA. IV.1 Tabla de variación de concentraciones molares

	OH^-	H^+	$\rightarrow H_2O$	Na^+	Cl^-
INICIO	C_{B1}			$C_{B1}+C_{B2}$	C_{B2}
SE AGREGA		VC_{A1}		VC_{A2}	$V(C_{A1}+C_{A2})$
A. P. E. $0 \leq V < 5$ mL	$\frac{V_0 C_{B1} - VC_{A1}}{V_0 + V}$	$\frac{\varepsilon V_0 C_{B1}}{V_0 + V}$		$\frac{V_0 (C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_0 + V}$	$\frac{V_0 C_{B2} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V}$
P. E. $V = 5$ mL	$\frac{\varepsilon V_0 C_{B1}}{V_0 + V}$	$\frac{\varepsilon V_0 C_{B1}}{V_0 + V}$		$\frac{V_0 (C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_0 + V}$	$\frac{V_0 C_{B2} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V}$
D. P. E. $V > 5$ mL	$\frac{\varepsilon V_0 C_{B1}}{V_0 + V}$	$\frac{VC_{A1} - V_0 C_{B1}}{V_0 + V}$		$\frac{V_0 (C_{B1} + C_{B2}) + VC_{A2}}{V_0 + V}$	$\frac{V_0 C_{B2} + V(C_{A1} + C_{A2})}{V_0 + V}$

Donde:

C_{B1} es la concentración del hidróxido de sodio, $[NaOH]=0.01M$

C_{B2} es la concentración del cloruro de sodio en la disolución de hidróxido de sodio, $[NaCl]=0.04M$

C_{A1} es la concentración del ácido clorhídrico, $[HCl]=0.04M$

C_{A2} es la concentración de cloruro de sodio en la disolución de ácido clorhídrico, $[NaCl]=0.05M$

V_0 es el volumen inicial de la alícuota de hidróxido de sodio, que es de 20mL

V es el volumen agregado de ácido clorhídrico

Con la siguiente ecuación se calcula la fuerza iónica en función del volumen (V) de ácido clorhídrico agregado.



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

donde:

C_i es la concentración de cada especie iónica

z_i es la carga de cada ión.

Las ecuaciones de fuerza iónica para cada volumen de ácido clorhídrico agregado serán las siguientes:

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

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

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

$$V = 5\text{mL}$$

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

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

$$V \geq 5\text{mL}$$

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

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

La siguiente tabla resume los resultados de fuerza iónica obtenidos con las anteriores ecuaciones.


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

V (mL)	[OH ⁻]	[H ⁺]	[Na ⁺]	[Cl ⁻]	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	0.006	0.000	0.050	0.044	0.050
2.5	0.005	0.000	0.050	0.045	0.050
3.0	0.004	0.000	0.050	0.046	0.050
3.5	0.003	0.000	0.050	0.047	0.050
4.0	0.002	0.000	0.050	0.047	0.050
4.5	0.001	0.000	0.050	0.048	0.050
5.0	0.000	0.000	0.050	0.049	0.050
5.5	0.000	0.001	0.050	0.050	0.051
6.0	0.000	0.002	0.050	0.051	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

Obsérvese que la fuerza iónica permanece constante e igual a 0.05M en un intervalo de $0 \leq V_{\text{HCl}} < 5\text{mL}$ y a partir de este punto la fuerza iónica empieza a incrementarse ligeramente, pero no afecta el intervalo de operación de nuestro experimento, ya que el volumen utilizado HCl fue menor.



APÉNDICE V

OBTENCIÓN DE LOS VALORES DE δ

Popovich [33] reporta valores de δ para algunas mezclas de etanol-agua en porcentajes en peso, en el desarrollo experimental se trabajó con porcentajes distintos a los que se presentan en la bibliografía, por lo que se efectuó una interpolación, desarrollando las siguientes ecuaciones para las cuales se obtuvieron también su coeficiente de correlación R^2 .

Tabla V.1. Ecuaciones para determinar δ en mezclas agua etanol a 25°C

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 nos permiten calcular los valores de δ necesario para la corrección de pH operacional.

Tabla V.2. Valores de δ reportados por Popovich en mezclas agua etanol a 25°C

% en peso de etanol	Valores de δ
0	0.0000
20	0.0200
35	0.1000
50	0.2100
65	0.2400
80	0.1100
90	-0.400
100	-2.910

En la siguiente tabla se muestran los valores de δ obtenidos para la corrección de pH operacional para los sistemas a 25°C obtenidos para el colorante.

Tabla V.3. Valores de δ en mezclas agua etanol a 25°C

% de volumen de etanol	% en peso de etanol	Valores de δ
50	44.18	0.170
55	49.17	0.202
60	54.28	0.229
70	64.87	0.242
75	70.37	0.219
80	76.00	0.167
85	81.77	0.079



APÉNDICE VI

CALCULO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LAS MEZCLAS AGUA-ETANOL

Para llevar a cabo la extrapolación de la constante de acidez por el método de Yasuda-Shedlovsky ($pK_a + \log [H_2O]$ vs $1/\epsilon$)100) se requieren los valores de las constantes dieléctricas en cada mezclas alcohol-agua. En la literatura no se encuentran reportadas estas constantes. Para el cálculo de las constantes dieléctricas, a partir de los datos de la literatura se estableció una ecuación $\epsilon_{mezcla} = f(\% \text{ etanol})$ para interpolar los valores a las condiciones deseadas.

La ecuación para la constante dieléctrica obtenida es la siguiente:

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

con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9989$

La ecuación anterior es válida para cualquier porcentaje de etanol y para una temperatura de 25°C, permitiendo obtener los valores de las constantes dieléctricas para cada mezcla.

A continuación se reportan los valores de las constantes dieléctricas para los porcentajes utilizados.

Tabla VI.1 Valores de ϵ para diferentes proporciones de etanol-agua

% de volumen de etanol	% en peso de etanol	ϵ_{mezcla}
50	44.18	54.38
55	49.17	51.51
60	54.28	48.56
70	64.87	42.46
75	70.37	39.30
80	76.00	36.05
85	81.77	32.73



APÉNDICE VII

Parámetros para el cálculo del valor de pK_a en medio acuoso

En la tabla VII.1 se resumen los parámetros utilizados para el cálculo de pK_a del p -MFF en agua, por el método de Yasuda-Shedlovsky y el de correlación multiparamétrica.

TABLA VII.1. Parámetros empleados para la obtención de pK_a del p -MFF

% de volumen de etanol	% en peso de etanol	$psKa$	$\left(\frac{1}{\epsilon_m}\right)100$	$\left(\frac{\epsilon_m - 1}{2 + \epsilon_m}\right)100$	E_T^N	$\log[H_2O]$	$psKa + \log[H_2O]$
50	44.18	10.840	1.838	48.633	0.7604	1.442	12.283
55	49.17	10.934	1.941	48.558	0.7474	1.396	12.330
60	54.28	11.038	2.058	48.471	0.7377	1.345	12.383
70	64.87	11.303	2.354	48.254	0.7229	1.220	12.523
75	70.37	11.497	2.544	48.115	0.7148	1.141	12.638
80	76.00	11.580	2.773	47.948	0.7043	1.044	12.624
85	81.77	11.511	3.055	47.743	0.6957	0.919	12.431

Los valores de densidades tomados en cuenta para el agua y etanol, fueron:

$$\rho_{H_2O} = 0.99708 \text{ g/mL a } 25^\circ\text{C}$$

$$\rho_{\text{Etanol}} = 0.7893 \text{ g/mL a } 25^\circ\text{C}$$



Datos de Espectros de Absorbancia del p -MFF
 50 % de Etanol y 50 % Agua a pH variable
 $C_0 = 1.052E-4$ M $T = 25^\circ\text{C}$ atmósfera de nitrógeno

Absorbancias a distintos pH

Long. onda	9.62	10.07	10.43	10.73	10.93	11.03	11.13	11.23	11.33	11.62	11.99	12.48
240.000	0.873	0.858	0.834	0.811	0.787	0.774	0.763	0.751	0.739	0.716	0.694	0.681
250.000	1.242	1.189	1.099	1.013	0.932	0.885	0.853	0.811	0.768	0.682	0.601	0.553
260.000	1.380	1.323	1.222	1.126	1.036	0.984	0.948	0.901	0.853	0.757	0.667	0.614
270.000	1.036	1.016	0.973	0.938	0.901	0.880	0.864	0.845	0.825	0.787	0.752	0.731
280.000	0.741	0.755	0.772	0.794	0.810	0.820	0.823	0.832	0.840	0.860	0.879	0.889
290.000	0.473	0.525	0.604	0.688	0.758	0.801	0.824	0.862	0.898	0.980	1.057	1.101
300.000	0.342	0.416	0.532	0.653	0.755	0.818	0.852	0.908	0.961	1.079	1.188	1.252
310.000	0.406	0.473	0.578	0.687	0.779	0.834	0.866	0.916	0.964	1.070	1.168	1.226
320.000	0.586	0.623	0.686	0.753	0.807	0.839	0.857	0.886	0.915	0.977	1.036	1.070
330.000	0.828	0.834	0.851	0.867	0.880	0.887	0.888	0.894	0.900	0.916	0.930	0.938
340.000	1.075	1.056	1.025	1.000	0.974	0.960	0.946	0.931	0.917	0.889	0.863	0.846
350.000	1.174	1.139	1.077	1.019	0.967	0.937	0.913	0.882	0.855	0.796	0.742	0.708
360.000	1.167	1.119	1.030	0.949	0.877	0.834	0.803	0.762	0.723	0.640	0.564	0.518
370.000	0.968	0.919	0.832	0.751	0.680	0.637	0.606	0.565	0.526	0.444	0.369	0.323
380.000	0.798	0.754	0.676	0.602	0.538	0.500	0.472	0.436	0.400	0.326	0.258	0.217
390.000	0.723	0.683	0.615	0.550	0.495	0.461	0.437	0.404	0.373	0.309	0.248	0.213
400.000	0.699	0.664	0.605	0.548	0.500	0.470	0.449	0.420	0.393	0.336	0.283	0.252
410.000	0.653	0.626	0.580	0.534	0.498	0.473	0.457	0.433	0.411	0.367	0.326	0.301
420.000	0.600	0.580	0.547	0.515	0.490	0.472	0.459	0.443	0.427	0.396	0.366	0.348
430.000	0.546	0.534	0.514	0.495	0.480	0.469	0.460	0.450	0.440	0.421	0.404	0.393
440.000	0.476	0.472	0.467	0.463	0.460	0.456	0.452	0.449	0.446	0.441	0.437	0.434
450.000	0.382	0.389	0.402	0.415	0.426	0.431	0.433	0.438	0.443	0.455	0.467	0.473
460.000	0.280	0.297	0.330	0.361	0.389	0.402	0.411	0.425	0.439	0.470	0.499	0.515
470.000	0.187	0.215	0.264	0.313	0.355	0.378	0.393	0.414	0.437	0.484	0.529	0.555
480.000	0.116	0.152	0.214	0.275	0.328	0.356	0.376	0.402	0.430	0.490	0.546	0.579
490.000	0.071	0.111	0.179	0.244	0.302	0.332	0.354	0.382	0.414	0.479	0.539	0.575
500.000	0.045	0.085	0.151	0.215	0.271	0.301	0.322	0.350	0.380	0.444	0.503	0.538
510.000	0.030	0.066	0.124	0.181	0.231	0.258	0.277	0.301	0.328	0.385	0.437	0.468
520.000	0.021	0.050	0.097	0.142	0.183	0.204	0.219	0.238	0.261	0.307	0.348	0.373
530.000	0.015	0.036	0.069	0.103	0.132	0.147	0.158	0.172	0.188	0.222	0.252	0.270
540.000	0.010	0.024	0.045	0.068	0.087	0.097	0.104	0.113	0.124	0.146	0.165	0.178
550.000	0.006	0.015	0.028	0.041	0.053	0.058	0.062	0.068	0.074	0.087	0.099	0.107
560.000	0.004	0.009	0.015	0.023	0.030	0.033	0.035	0.037	0.041	0.048	0.055	0.060
570.000	0.002	0.005	0.008	0.012	0.016	0.017	0.017	0.019	0.021	0.024	0.028	0.031
580.000	0.001	0.003	0.004	0.006	0.008	0.008	0.008	0.009	0.010	0.012	0.013	0.015
590.000	0.001	0.002	0.001	0.003	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004	0.005	0.006	0.007
600.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003



Datos de Espectros de Absorbancia del *p*-MFF
 55 % de Etanol y 45 % agua a pH variable
 $C_0 = 1.052E-4 \text{ M}$ $T = 25^\circ\text{C}$ atmósfera de nitrógeno

Long. onda	Absorbancias a distintos pH									
	9.42	9.87	10.39	10.54	10.73	10.85	11.00	11.16	11.34	11.55
240.000	1.014	0.990	0.960	0.949	0.926	0.914	0.897	0.878	0.846	0.817
250.000	1.424	1.383	1.296	1.269	1.199	1.160	1.106	1.053	0.958	0.871
260.000	1.562	1.516	1.422	1.393	1.317	1.273	1.214	1.157	1.057	0.960
270.000	1.160	1.131	1.092	1.077	1.047	1.028	1.005	0.982	0.941	0.900
280.000	0.829	0.815	0.827	0.828	0.842	0.846	0.856	0.867	0.880	0.894
290.000	0.518	0.521	0.587	0.603	0.663	0.694	0.738	0.784	0.855	0.926
300.000	0.369	0.380	0.477	0.502	0.588	0.636	0.698	0.765	0.870	0.973
310.000	0.442	0.451	0.537	0.560	0.636	0.679	0.735	0.794	0.887	0.979
320.000	0.651	0.647	0.698	0.709	0.751	0.777	0.810	0.842	0.895	0.947
330.000	0.925	0.909	0.916	0.914	0.922	0.926	0.930	0.934	0.942	0.948
340.000	1.203	1.175	1.141	1.128	1.104	1.088	1.067	1.048	1.012	0.977
350.000	1.314	1.279	1.217	1.195	1.149	1.119	1.079	1.044	0.979	0.916
360.000	1.300	1.260	1.181	1.150	1.090	1.051	0.997	0.950	0.865	0.783
370.000	1.076	1.040	0.961	0.932	0.877	0.837	0.785	0.740	0.656	0.578
380.000	0.888	0.858	0.789	0.763	0.712	0.677	0.632	0.591	0.517	0.448
390.000	0.809	0.782	0.721	0.699	0.654	0.623	0.583	0.547	0.482	0.422
400.000	0.783	0.758	0.704	0.684	0.644	0.617	0.582	0.550	0.493	0.440
410.000	0.729	0.708	0.664	0.648	0.617	0.596	0.567	0.542	0.497	0.453
420.000	0.668	0.650	0.618	0.605	0.582	0.567	0.547	0.529	0.496	0.464
430.000	0.606	0.591	0.570	0.561	0.547	0.538	0.524	0.513	0.493	0.472
440.000	0.524	0.512	0.505	0.501	0.497	0.493	0.489	0.486	0.478	0.471
450.000	0.417	0.410	0.418	0.419	0.426	0.431	0.436	0.443	0.451	0.459
460.000	0.298	0.297	0.322	0.330	0.349	0.361	0.378	0.397	0.421	0.446
470.000	0.192	0.196	0.236	0.251	0.280	0.301	0.327	0.356	0.395	0.436
480.000	0.114	0.123	0.173	0.192	0.227	0.254	0.287	0.324	0.373	0.424
490.000	0.064	0.075	0.130	0.152	0.189	0.218	0.255	0.295	0.348	0.404
500.000	0.037	0.048	0.102	0.123	0.159	0.188	0.224	0.263	0.315	0.370
510.000	0.023	0.033	0.081	0.099	0.131	0.157	0.189	0.224	0.269	0.318
520.000	0.015	0.023	0.061	0.076	0.103	0.123	0.149	0.177	0.213	0.253
530.000	0.012	0.017	0.045	0.055	0.074	0.089	0.108	0.128	0.155	0.183
540.000	0.009	0.012	0.030	0.037	0.050	0.059	0.072	0.085	0.102	0.121
550.000	0.007	0.009	0.020	0.024	0.031	0.037	0.045	0.052	0.063	0.074
560.000	0.005	0.006	0.013	0.015	0.019	0.022	0.026	0.030	0.036	0.043
570.000	0.004	0.004	0.008	0.009	0.011	0.013	0.015	0.017	0.020	0.023
580.000	0.003	0.003	0.006	0.005	0.007	0.008	0.009	0.009	0.011	0.013
590.000	0.003	0.003	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.006	0.007
600.000	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004



Datos de Espectros de Absorbancia del p-MFF
 60 % de Etanol y 40 % Agua a pHop variable
 Co = 1.052E-4 M T= 25°C atmósfera de nitrógeno

Long. onda	Absorbancias a distintos pH									
	10.01	10.32	10.62	10.88	11.19	11.44	11.94	12.49	12.94	
240.000	0.957	0.936	0.914	0.886	0.848	0.820	0.766	0.737	0.726	
250.000	1.335	1.279	1.207	1.116	0.991	0.897	0.713	0.611	0.578	
260.000	1.468	1.406	1.327	1.228	1.092	0.987	0.786	0.674	0.639	
270.000	1.098	1.070	1.038	0.999	0.945	0.903	0.826	0.782	0.767	
280.000	0.796	0.801	0.815	0.831	0.855	0.873	0.915	0.937	0.943	
290.000	0.517	0.555	0.618	0.694	0.801	0.883	1.052	1.143	1.171	
300.000	0.385	0.442	0.534	0.645	0.800	0.920	1.163	1.295	1.335	
310.000	0.453	0.503	0.586	0.687	0.826	0.934	1.153	1.273	1.308	
320.000	0.639	0.668	0.715	0.774	0.855	0.920	1.050	1.121	1.140	
330.000	0.889	0.892	0.900	0.913	0.927	0.940	0.970	0.984	0.989	
340.000	1.144	1.122	1.097	1.062	1.019	0.985	0.924	0.889	0.877	
350.000	1.240	1.200	1.151	1.084	1.001	0.935	0.809	0.739	0.718	
360.000	1.220	1.168	1.101	1.012	0.901	0.812	0.638	0.544	0.515	
370.000	1.002	0.951	0.887	0.801	0.692	0.605	0.436	0.344	0.314	
380.000	0.824	0.778	0.722	0.645	0.550	0.473	0.321	0.240	0.213	
390.000	0.752	0.712	0.662	0.595	0.512	0.444	0.310	0.239	0.215	
400.000	0.733	0.696	0.653	0.593	0.520	0.459	0.343	0.279	0.259	
410.000	0.687	0.658	0.623	0.576	0.517	0.470	0.378	0.328	0.311	
420.000	0.632	0.609	0.585	0.551	0.510	0.475	0.410	0.375	0.363	
430.000	0.576	0.560	0.546	0.524	0.500	0.478	0.440	0.419	0.411	
440.000	0.501	0.494	0.490	0.484	0.478	0.471	0.463	0.458	0.455	
450.000	0.401	0.405	0.414	0.426	0.442	0.452	0.479	0.494	0.497	
460.000	0.293	0.308	0.331	0.363	0.402	0.431	0.497	0.532	0.541	
470.000	0.197	0.221	0.257	0.307	0.367	0.413	0.514	0.568	0.582	
480.000	0.126	0.156	0.202	0.263	0.338	0.396	0.521	0.588	0.606	
490.000	0.082	0.114	0.163	0.229	0.312	0.374	0.509	0.581	0.601	
500.000	0.055	0.087	0.135	0.199	0.280	0.340	0.472	0.542	0.561	
510.000	0.039	0.068	0.110	0.167	0.238	0.292	0.409	0.470	0.487	
520.000	0.028	0.051	0.085	0.131	0.188	0.231	0.325	0.374	0.387	
530.000	0.019	0.037	0.061	0.094	0.136	0.168	0.234	0.270	0.280	
540.000	0.013	0.025	0.041	0.063	0.090	0.111	0.155	0.178	0.184	
550.000	0.010	0.016	0.026	0.039	0.055	0.068	0.094	0.108	0.112	
560.000	0.007	0.010	0.015	0.023	0.032	0.040	0.053	0.061	0.063	
570.000	0.005	0.006	0.010	0.014	0.018	0.022	0.029	0.033	0.034	
580.000	0.004	0.004	0.006	0.008	0.010	0.012	0.015	0.017	0.017	
590.000	0.003	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.009	
600.000	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	



Datos de Espectros de Absorbancia p -MFF
 70 % de Etanol y 30 % Agua a pH variable
 $C_0 = 1.052E-4$ M $T = 25^\circ\text{C}$ atmósfera de nitrógeno

Absorbancias a distintos pH

Long onda	10.38	10.78	11.07	11.2	11.33	11.53	11.66	11.85	12.02	12.25	12.58	12.78
240.000	0.939	0.914	0.888	0.871	0.846	0.822	0.803	0.781	0.761	0.740	0.720	0.710
250.000	1.308	1.229	1.150	1.099	1.016	0.946	0.882	0.813	0.749	0.680	0.608	0.580
260.000	1.440	1.355	1.267	1.211	1.119	1.042	0.971	0.895	0.824	0.747	0.668	0.638
270.000	1.078	1.044	1.006	0.981	0.943	0.909	0.880	0.848	0.819	0.787	0.756	0.741
280.000	0.788	0.802	0.812	0.816	0.829	0.837	0.848	0.858	0.865	0.877	0.892	0.893
290.000	0.517	0.581	0.646	0.679	0.747	0.803	0.854	0.909	0.957	1.015	1.081	1.098
300.000	0.389	0.483	0.581	0.631	0.733	0.816	0.894	0.977	1.047	1.135	1.231	1.257
310.000	0.456	0.541	0.631	0.675	0.770	0.846	0.916	0.992	1.057	1.137	1.223	1.248
320.000	0.640	0.691	0.743	0.767	0.825	0.868	0.907	0.954	0.991	1.037	1.087	1.102
330.000	0.885	0.895	0.903	0.902	0.915	0.921	0.928	0.937	0.941	0.950	0.961	0.961
340.000	1.134	1.107	1.075	1.054	1.022	0.994	0.971	0.947	0.921	0.896	0.871	0.859
350.000	1.221	1.168	1.108	1.075	1.014	0.963	0.920	0.872	0.827	0.778	0.729	0.707
360.000	1.194	1.122	1.044	1.003	0.920	0.854	0.798	0.733	0.675	0.610	0.542	0.517
370.000	0.972	0.904	0.829	0.789	0.709	0.647	0.593	0.530	0.475	0.412	0.347	0.323
380.000	0.797	0.738	0.670	0.635	0.564	0.510	0.462	0.406	0.358	0.303	0.246	0.225
390.000	0.731	0.679	0.619	0.588	0.524	0.477	0.435	0.385	0.343	0.294	0.244	0.227
400.000	0.715	0.670	0.615	0.589	0.531	0.489	0.452	0.408	0.370	0.327	0.283	0.267
410.000	0.671	0.636	0.591	0.572	0.526	0.492	0.462	0.427	0.397	0.363	0.328	0.315
420.000	0.618	0.593	0.560	0.546	0.512	0.488	0.467	0.442	0.419	0.395	0.371	0.361
430.000	0.563	0.548	0.528	0.518	0.498	0.482	0.469	0.454	0.440	0.425	0.411	0.405
440.000	0.491	0.487	0.481	0.477	0.471	0.465	0.461	0.457	0.452	0.448	0.445	0.443
450.000	0.394	0.404	0.414	0.418	0.429	0.434	0.441	0.451	0.456	0.464	0.475	0.477
460.000	0.290	0.313	0.340	0.352	0.382	0.400	0.418	0.443	0.460	0.481	0.507	0.513
470.000	0.197	0.232	0.275	0.296	0.343	0.371	0.399	0.437	0.464	0.498	0.537	0.547
480.000	0.128	0.173	0.228	0.253	0.310	0.348	0.381	0.429	0.463	0.505	0.553	0.567
490.000	0.084	0.133	0.192	0.221	0.281	0.322	0.359	0.411	0.448	0.493	0.545	0.560
500.000	0.059	0.105	0.163	0.193	0.250	0.290	0.326	0.377	0.413	0.457	0.508	0.523
510.000	0.042	0.084	0.135	0.162	0.213	0.248	0.279	0.325	0.357	0.395	0.440	0.454
520.000	0.031	0.065	0.105	0.128	0.169	0.196	0.221	0.258	0.284	0.314	0.350	0.361
530.000	0.023	0.047	0.076	0.093	0.122	0.142	0.160	0.187	0.206	0.228	0.253	0.262
540.000	0.016	0.032	0.051	0.062	0.081	0.094	0.106	0.123	0.136	0.150	0.167	0.173
550.000	0.012	0.021	0.032	0.038	0.050	0.057	0.064	0.075	0.082	0.091	0.101	0.105
560.000	0.008	0.013	0.019	0.022	0.029	0.033	0.037	0.043	0.047	0.052	0.058	0.060
570.000	0.005	0.008	0.011	0.013	0.017	0.018	0.020	0.023	0.026	0.028	0.031	0.032
580.000	0.004	0.006	0.007	0.008	0.010	0.010	0.011	0.012	0.014	0.014	0.016	0.017
590.000	0.003	0.004	0.006	0.005	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.008	0.009	0.010
600.000	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.006



Datos de Espectros de Absorbancia del p-MFF
 75 % de Etanol y 25 % Agua a pHop variable
 Co = 1.052E-4 M T= 25°C atmósfera de nitrógeno

Absorbancias a distintos pH

Long onda	9.08	9.59	10.02	10.41	10.87	11.19	11.38	11.57	11.72	11.92
240.000	1.274	1.181	1.150	1.119	1.059	1.031	0.996	0.954	0.910	0.859
250.000	1.555	1.484	1.458	1.420	1.332	1.264	1.180	1.091	1.010	0.903
260.000	1.617	1.566	1.547	1.512	1.429	1.356	1.269	1.178	1.095	0.981
270.000	1.200	1.166	1.153	1.136	1.100	1.072	1.035	0.996	0.957	0.905
280.000	0.864	0.842	0.837	0.838	0.845	0.859	0.870	0.881	0.881	0.888
290.000	0.527	0.521	0.526	0.547	0.602	0.661	0.724	0.790	0.836	0.907
300.000	0.374	0.376	0.386	0.415	0.497	0.583	0.674	0.772	0.845	0.956
310.000	0.439	0.439	0.447	0.471	0.543	0.620	0.703	0.793	0.860	0.965
320.000	0.626	0.622	0.624	0.634	0.675	0.719	0.768	0.822	0.861	0.927
330.000	0.875	0.867	0.866	0.866	0.873	0.883	0.894	0.905	0.911	0.926
340.000	1.127	1.118	1.115	1.107	1.088	1.065	1.042	1.015	0.989	0.958
350.000	1.219	1.208	1.204	1.191	1.155	1.110	1.063	1.010	0.964	0.899
360.000	1.197	1.189	1.181	1.166	1.115	1.056	0.992	0.923	0.861	0.774
370.000	0.977	0.969	0.962	0.948	0.900	0.842	0.781	0.713	0.654	0.571
380.000	0.801	0.794	0.788	0.776	0.733	0.682	0.628	0.568	0.516	0.444
390.000	0.734	0.727	0.722	0.711	0.674	0.629	0.580	0.528	0.482	0.418
400.000	0.718	0.710	0.707	0.696	0.663	0.623	0.580	0.534	0.493	0.436
410.000	0.673	0.666	0.663	0.655	0.629	0.597	0.563	0.526	0.495	0.449
420.000	0.615	0.609	0.607	0.600	0.582	0.560	0.535	0.510	0.488	0.455
430.000	0.556	0.553	0.551	0.546	0.535	0.522	0.507	0.492	0.479	0.460
440.000	0.480	0.477	0.476	0.474	0.471	0.469	0.464	0.462	0.459	0.454
450.000	0.379	0.376	0.377	0.377	0.385	0.395	0.403	0.415	0.424	0.435
460.000	0.269	0.267	0.269	0.273	0.291	0.315	0.336	0.363	0.385	0.415
470.000	0.171	0.170	0.174	0.180	0.208	0.244	0.278	0.319	0.351	0.399
480.000	0.099	0.099	0.104	0.112	0.147	0.191	0.233	0.284	0.324	0.383
490.000	0.054	0.054	0.060	0.069	0.106	0.154	0.200	0.255	0.298	0.363
500.000	0.030	0.031	0.036	0.045	0.082	0.128	0.172	0.226	0.268	0.331
510.000	0.018	0.019	0.024	0.031	0.064	0.106	0.143	0.192	0.228	0.284
520.000	0.013	0.013	0.017	0.023	0.049	0.084	0.113	0.152	0.180	0.226
530.000	0.010	0.010	0.013	0.017	0.035	0.062	0.082	0.110	0.130	0.164
540.000	0.008	0.008	0.010	0.012	0.024	0.043	0.055	0.073	0.086	0.109
550.000	0.007	0.007	0.009	0.009	0.016	0.028	0.034	0.046	0.052	0.067
560.000	0.006	0.006	0.008	0.007	0.011	0.019	0.021	0.027	0.030	0.039
570.000	0.006	0.005	0.007	0.006	0.008	0.013	0.013	0.017	0.017	0.022
580.000	0.005	0.005	0.006	0.005	0.006	0.010	0.008	0.011	0.010	0.012
590.000	0.005	0.005	0.006	0.005	0.005	0.008	0.005	0.007	0.006	0.007
600.000	0.005	0.005	0.006	0.004	0.004	0.007	0.004	0.005	0.004	0.004



Datos de Espectros de Absorbancia del *p*-MFF
 80 % de Etanol y 20 % Agua a pHop variable
 Co = 1.052E-4 M T= 25°C atmósfera de nitrógeno

Absorbancias a distintos pH

Long onda	10.39	10.94	11.25	11.47	11.62	12.00	12.10	12.19	12.30	12.51	12.74
240.000	1.202	1.177	1.145	1.106	1.079	1.001	0.981	0.969	0.951	0.921	0.902
250.000	1.471	1.399	1.304	1.205	1.130	0.940	0.882	0.852	0.805	0.743	0.686
260.000	1.577	1.496	1.389	1.281	1.198	0.990	0.923	0.891	0.838	0.772	0.708
270.000	1.186	1.152	1.103	1.051	1.015	0.912	0.882	0.866	0.841	0.807	0.778
280.000	0.875	0.883	0.889	0.891	0.897	0.893	0.898	0.896	0.899	0.895	0.898
290.000	0.547	0.603	0.669	0.730	0.780	0.886	0.929	0.942	0.975	1.004	1.043
300.000	0.397	0.482	0.586	0.682	0.761	0.933	1.000	1.023	1.075	1.124	1.185
310.000	0.471	0.550	0.647	0.734	0.806	0.964	1.028	1.046	1.096	1.138	1.197
320.000	0.674	0.721	0.780	0.826	0.867	0.949	0.987	0.998	1.025	1.044	1.079
330.000	0.942	0.951	0.958	0.958	0.962	0.955	0.960	0.958	0.961	0.954	0.958
340.000	1.214	1.186	1.144	1.102	1.072	0.984	0.958	0.945	0.923	0.893	0.869
350.000	1.306	1.254	1.179	1.113	1.058	0.919	0.875	0.852	0.817	0.773	0.729
360.000	1.273	1.203	1.107	1.026	0.957	0.786	0.729	0.701	0.658	0.604	0.549
370.000	1.030	0.963	0.874	0.799	0.733	0.575	0.523	0.496	0.456	0.406	0.354
380.000	0.840	0.781	0.704	0.639	0.581	0.445	0.401	0.376	0.342	0.299	0.255
390.000	0.773	0.721	0.653	0.595	0.543	0.422	0.383	0.361	0.331	0.292	0.253
400.000	0.761	0.714	0.653	0.600	0.554	0.444	0.408	0.388	0.361	0.326	0.290
410.000	0.715	0.678	0.628	0.585	0.549	0.457	0.428	0.412	0.390	0.361	0.332
420.000	0.658	0.630	0.594	0.561	0.535	0.465	0.444	0.431	0.415	0.393	0.372
430.000	0.599	0.581	0.557	0.535	0.519	0.471	0.457	0.448	0.438	0.423	0.409
440.000	0.521	0.513	0.504	0.494	0.489	0.466	0.460	0.456	0.452	0.444	0.439
450.000	0.416	0.423	0.430	0.435	0.442	0.449	0.453	0.455	0.458	0.459	0.463
460.000	0.300	0.323	0.348	0.369	0.391	0.430	0.444	0.452	0.463	0.474	0.489
470.000	0.198	0.234	0.276	0.312	0.347	0.414	0.438	0.451	0.470	0.489	0.514
480.000	0.123	0.169	0.223	0.269	0.314	0.400	0.430	0.446	0.470	0.495	0.527
490.000	0.077	0.125	0.185	0.235	0.285	0.380	0.413	0.430	0.457	0.484	0.519
500.000	0.051	0.097	0.156	0.205	0.255	0.348	0.380	0.397	0.422	0.449	0.484
510.000	0.036	0.076	0.129	0.173	0.217	0.300	0.328	0.343	0.366	0.389	0.420
520.000	0.025	0.058	0.101	0.136	0.172	0.238	0.262	0.273	0.292	0.310	0.335
530.000	0.018	0.041	0.073	0.099	0.125	0.173	0.191	0.199	0.212	0.225	0.244
540.000	0.012	0.028	0.048	0.066	0.083	0.114	0.127	0.132	0.141	0.149	0.162
550.000	0.008	0.018	0.030	0.041	0.051	0.070	0.078	0.081	0.086	0.090	0.099
560.000	0.005	0.010	0.018	0.023	0.029	0.040	0.045	0.046	0.049	0.051	0.056
570.000	0.004	0.007	0.010	0.013	0.016	0.022	0.024	0.025	0.026	0.027	0.030
580.000	0.004	0.004	0.006	0.007	0.008	0.011	0.013	0.013	0.013	0.013	0.015
590.000	0.002	0.003	0.004	0.004	0.005	0.009	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007
600.000	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003



Datos de Espectros de Absorbancia del *p*-MFF
 85 % de Etanol y 15 % Agua a pH variable
 Co = 1.052E-4 M T= 25°C atmósfera de nitrógeno

Absorbancias a distintos pH									
Long onda	9.94	10.67	11.04	11.28	11.58	11.82	12.00	12.23	12.53
240.000	1.112	1.072	1.037	1.002	0.933	0.871	0.837	0.803	0.782
250.000	1.480	1.389	1.288	1.194	1.025	0.895	0.814	0.714	0.648
260.000	1.612	1.516	1.405	1.302	1.121	0.980	0.892	0.780	0.706
270.000	1.207	1.165	1.123	1.074	0.991	0.923	0.879	0.828	0.797
280.000	0.877	0.892	0.917	0.919	0.929	0.928	0.928	0.936	0.944
290.000	0.562	0.636	0.733	0.792	0.906	0.982	1.029	1.101	1.153
300.000	0.415	0.525	0.661	0.758	0.937	1.061	1.138	1.251	1.331
310.000	0.480	0.577	0.699	0.790	0.958	1.078	1.155	1.260	1.335
320.000	0.669	0.723	0.792	0.844	0.949	1.024	1.075	1.137	1.180
330.000	0.928	0.938	0.951	0.959	0.982	0.998	1.010	1.019	1.028
340.000	1.195	1.169	1.135	1.102	1.046	1.004	0.979	0.941	0.916
350.000	1.284	1.236	1.169	1.111	1.003	0.923	0.871	0.804	0.757
360.000	1.252	1.189	1.102	1.026	0.883	0.778	0.712	0.622	0.560
370.000	1.011	0.952	0.871	0.797	0.663	0.563	0.500	0.414	0.356
380.000	0.823	0.773	0.703	0.637	0.521	0.435	0.379	0.303	0.253
390.000	0.759	0.714	0.654	0.594	0.492	0.415	0.366	0.299	0.255
400.000	0.747	0.706	0.654	0.600	0.509	0.440	0.397	0.336	0.296
410.000	0.704	0.669	0.629	0.585	0.513	0.461	0.426	0.377	0.345
420.000	0.644	0.619	0.591	0.560	0.510	0.474	0.449	0.414	0.391
430.000	0.583	0.567	0.552	0.533	0.503	0.483	0.470	0.447	0.433
440.000	0.503	0.498	0.496	0.491	0.486	0.483	0.481	0.473	0.469
450.000	0.399	0.405	0.418	0.429	0.453	0.471	0.482	0.492	0.500
460.000	0.284	0.304	0.333	0.362	0.415	0.457	0.482	0.511	0.532
470.000	0.181	0.215	0.258	0.303	0.383	0.446	0.484	0.529	0.562
480.000	0.107	0.149	0.204	0.259	0.358	0.436	0.481	0.538	0.580
490.000	0.061	0.107	0.168	0.227	0.333	0.416	0.466	0.528	0.573
500.000	0.035	0.081	0.141	0.200	0.301	0.381	0.431	0.491	0.535
510.000	0.023	0.063	0.117	0.169	0.259	0.330	0.374	0.427	0.466
520.000	0.016	0.048	0.092	0.134	0.206	0.267	0.301	0.342	0.374
530.000	0.010	0.034	0.066	0.098	0.150	0.197	0.222	0.250	0.274
540.000	0.007	0.022	0.044	0.066	0.101	0.133	0.151	0.169	0.184
550.000	0.004	0.014	0.028	0.041	0.064	0.085	0.096	0.105	0.115
560.000	0.003	0.008	0.018	0.025	0.038	0.053	0.060	0.063	0.069
570.000	0.003	0.005	0.011	0.014	0.023	0.034	0.037	0.037	0.040
580.000	0.003	0.003	0.006	0.009	0.014	0.023	0.024	0.022	0.024
590.000	0.002	0.002	0.004	0.006	0.009	0.017	0.017	0.014	0.016
600.000	0.001	0.001	0.003	0.004	0.006	0.014	0.013	0.010	0.012



APÉNDICE IX

HOJA DE ENTRADA SQUAD

METOXI

DATA SET dia/mes/año

DICTIONARY:

LIG1=PP;PROT=H;HYDX=OH:

END:

SPECIES:

H(1)PP(1);9.0;VB;VE:

END:

OTHER:

PP;VE:

END:

DATA:

240.0 600.0 10.0

LOGB

PRIN

CARD

NNLS

PLOT 1

CRT

100

1.0

SPECTRA:

```

00.0000000000.0000000000.0001052000.0000000012.480 1.0
 0.6815 0.5532 0.6135 0.7313 0.8895 1.1005 1.2518 1.2264
 1.0704 0.9379 0.8461 0.7076 0.5179 0.3226 0.2171 0.2132
 0.2524 0.3010 0.3482 0.3929 0.4341 0.4730 0.5155 0.5554
 0.5789 0.5753 0.5381 0.4683 0.3733 0.2704 0.1780 0.1073
 0.0598 0.0312 0.0151 0.0070 0.0027
00.0000000000.0000000000.0001052000.0000000011.990 1.0
 0.6943 0.6010 0.6671 0.7524 0.8794 1.0565 1.1879 1.1678
 1.0363 0.9298 0.8634 0.7419 0.5640 0.3686 0.2577 0.2483
 0.2834 0.3257 0.3658 0.4039 0.4369 0.4667 0.4988 0.5292
 0.5460 0.5392 0.5030 0.4371 0.3482 0.2517 0.1654 0.0993
 0.0552 0.0284 0.0135 0.0056 0.0020
00.0000000000.0000000000.0001052000.0000000011.620 1.0
 0.7155 0.6817 0.7572 0.7873 0.8599 0.9805 1.0790 1.0704
 0.9774 0.9163 0.8889 0.7957 0.6397 0.4438 0.3263 0.3091
 0.3362 0.3673 0.3957 0.4214 0.4411 0.4552 0.4698 0.4845
 0.4905 0.4788 0.4440 0.3850 0.3066 0.2218 0.1456 0.0870
 0.0482 0.0245 0.0119 0.0048 0.0015
00.0000000000.0000000000.0001052000.0000000011.330 1.0
 0.7386 0.7679 0.8534 0.8252 0.8399 0.8985 0.9611 0.9637
 0.9147 0.9002 0.9172 0.8548 0.7226 0.5264 0.4001 0.3734
 0.3928 0.4114 0.4268 0.4402 0.4464 0.4431 0.4393 0.4366
 0.4305 0.4138 0.3804 0.3284 0.2607 0.1882 0.1235 0.0741
 0.0410 0.0207 0.0097 0.0036 0.0008
00.0000000000.0000000000.0001052000.0000000011.230 1.0
 0.7513 0.8109 0.9008 0.8448 0.8322 0.8616 0.9079 0.9155
 0.8863 0.8943 0.9313 0.8824 0.7616 0.5654 0.4358 0.4043
 0.4203 0.4335 0.4427 0.4505 0.4495 0.4385 0.4251 0.4138
 0.4016 0.3821 0.3497 0.3009 0.2385 0.1721 0.1127 0.0676
 0.0372 0.0192 0.0090 0.0036 0.0009
00.0000000000.0000000000.0001052000.0000000011.130 1.0
 0.7627 0.8530 0.9482 0.8638 0.8229 0.8236 0.8520 0.8660
 0.8574 0.8880 0.9464 0.9128 0.8030 0.6064 0.4724 0.4373
 0.4491 0.4569 0.4593 0.4605 0.4524 0.4330 0.4112 0.3928
 0.3757 0.3544 0.3225 0.2770 0.2194 0.1582 0.1039 0.0623
 0.0345 0.0174 0.0079 0.0029 0.0008
00.0000000000.0000000000.0001052000.0000000011.030 1.0
 0.7741 0.8854 0.9843 0.8803 0.8203 0.8007 0.8177 0.8343
 0.8392 0.8872 0.9596 0.9368 0.8340 0.6369 0.5001 0.4613
 0.4700 0.4734 0.4716 0.4688 0.4558 0.4307 0.4024 0.3775
 0.3559 0.3323 0.3007 0.2578 0.2038 0.1471 0.0968 0.0582
 0.0325 0.0168 0.0083 0.0036 0.0014

```



APÉNDICE X

HOJA DE SALIDA SQUAD

```

SS  QQQ U U AAA DDDD
S S  Q Q U U A A D D
S   Q Q U U A A D D
SS  Q Q U U AAAAA D D
S   Q Q U U A A D D
S   Q Q U U A A D D
S S  QQQ U U A A D D
SS  QQQQ UUU A A DDDD
Q
    
```

VERSION ADAPTADA Y COMPILADA POR
 ADRIANA MORALES PEREZ Y CARLOS ANDRES GALAN VIDAL
 DE LA FES-CUAUTITLAN UNAM
 Y POR MARIA TERESA RAMIREZ SILVA Y ALBERTO ROJAS HERNANDEZ
 DE LA UAM-IZTAPALAPA
 MEXICO, 1992

METOXI

DATA SET dia/mes/a=0

DICTIONARY...

METAL1 METAL2 LIGAND1 LIGAND2 PROTON HYDROXO

ABSENT ABSENT PP ABSENT H OH

SPECIES FORMULA LOG BETA F OR V MOL.ABS.

1 H(1)PP(1),..... 9.0000 VARY VARY

NUMBER OF METALS = 0 NUMBER OF LIGANDS = 1 NUMBER OF COMPLEXES = 1

NUMBER OFCONSTANTS TO BE VARIED = 1

NUMBER OF SETS OF MOLAR ABSORTIVITIESTO BE FOUND = 2

THE FOLLOWING MOL.ABS. OF THE COMPONENT(S) WILL BE VARIED,
 I.E... PP

THE MOL. ABS. OF ALL OTHER COMPONENTS WILL BE FIXED

THE FOLLOWING SPECIES AND/OR COMPLEXES HAVEFIXED (ZERO OR READ IN) MOL. ABS.

THE FOLLOWING PRINT-OUT AND CALCULATION OPTIONS ARE IN EFFECT:-

LOGARITHMIC STABILITY CONSTANTS WILL BE REFINED

FULL INPUT DATA WILL BE PRINTED OUT

FINAL MOLAR ABSORTIVITIES AND ALL SPECIES CONCENTRATIONS WILL BE PUNCHED ON CARDS

MOLAR ABSORTIVITIES WILL BE CALCULATED USING THE NON-NEGATIVE LINEAR LEAST SQUARES ALGORITHM

EACH SPECTRUM WILL BE DISPLAYED AS A PRINTER PLOT

***BRONSTED CONSTANT WILL BE CALCULATED ***

NUMBER OF CYCLES DESIRED =100

TEMPERATURE IS 25.0DEGREE C

SPECTRAL REGION COVERED IS 240.0TO 600.0AT 10.0INTERVALS

THERE ARE NO KNOWN MOLAR ABSORTIVITIESFOR THIS SYSTEM.

COMPOSITION OF SOLUTIONS USED TO OBTAIN SPECTRA



SPECTRUM NUMBER	METAL 1	METAL 2	LIGAND 1	LIGAND 2	PH	PATHLENGTH
-----	-----MOLES PER LITER-----					(CMS.)
1	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	12.480	1.000
2	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	11.990	1.000
3	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	11.620	1.000
4	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	11.330	1.000
5	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	11.230	1.000
6	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	11.130	1.000
7	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	11.030	1.000
8	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	10.930	1.000
9	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	10.730	1.000
10	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	10.430	1.000
11	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	10.070	1.000
12	0.0000D+00	0.0000D+00	1.0520D-04	0.0000D+00	9.620	1.000

BASELINE CORRECTION NOT APPLIED

1 *****INTERMEDIATE CALCULATIONS*****

ESTOY EN SOLVE
ESTOY EN SOLVE
ESTOY EN SOLVE

USER-SUPPLIED INITIAL ESTIMATES HAVE BEENREPLACED

ESTOY EN SOLVE
ESTOY EN SOLVE
ESTOY EN SOLVE

HESSIAN MATRIX APPROXIMATION
2.256633D+00
ELEMENTS OF CONSTANT VECTOR
1.305159D+00
HESSIAN(INVERTED)
4.431381D-01

CORRELATION MATRIX
.100000D+01

THE STANDARD DEVIATION IN THE ABSORBANCE DATA WITH THE INPUT CONSTANTS IS 5.3563D-02

ESTOY EN SOLVE

THE STANDARD DEVIATION IN THE ABSORBANCE DATA IS 8.5169D-03
10.9284 .0057 SHIFT= .5784FORH(1)PP(1).....

1CYCLE(C) CALCULATED

ESTOY EN SOLVE
ESTOY EN SOLVE
ESTOY EN SOLVE

HESSIAN MATRIX APPROXIMATION
3.047590D+00
ELEMENTS OF CONSTANT VECTOR
2.406377D-01
HESSIAN(INVERTED)
3.281281D-01

CORRELATION MATRIX
.100000D+01
ESTOY EN SOLVE

THE STANDARD DEVIATION IN THE ABSORBANCE DATA IS 4.2838D-03
11.0073 .0025 SHIFT= .0790FORH(1)PP(1).....

2CYCLE(C) CALCULATED

ESTOY EN SOLVE



ESTOY EN SOLVE
ESTOY EN SOLVE

HESSIAN MATRIX APPROXIMATION
3.107800D+00
ELEMENTS OF CONSTANT VECTOR
9.807263D-03
HESSIAN(INVERTED)
3.217711D-01

CORRELATION MATRIX
.100000D+01
ESTOY EN SOLVE

THE STANDARD DEVIATION IN THE ABSORBANCE DATA IS 4.2736D-03
11.0105 .0024 SHIFT= .0032FORH(1)PP(1),.....

3CYCLE(C) CALCULATED
ESTOY EN SOLVE
ESTOY EN SOLVE
ESTOY EN SOLVE

HESSIAN MATRIX APPROXIMATION
3.110575D+00
ELEMENTS OF CONSTANT VECTOR
3.340076D-04
HESSIAN(INVERTED)
3.214839D-01

CORRELATION MATRIX
.100000D+01
ESTOY EN SOLVE

THE STANDARD DEVIATION IN THE ABSORBANCE DATA IS 4.2736D-03
11.0106 .0024 SHIFT= .0001FORH(1)PP(1),.....

4CYCLE(C) CALCULATED

*** CONVERGENCE ACHIEVED IN 4CYCLES ***

STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 1=3.3670E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 2=1.1695E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 3=3.5100E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 4=1.9818E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 5=3.6658E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 6=4.4689E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 7=3.3539E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 8=2.2843E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 9=2.6677E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 10=8.3762E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 11=1.0448E-03
STAND.DEV.OF FIT FOR SPECTRUM NUMBER 12=5.4779E-03

SUM OF SQUARES OF(OBSVD.-CALC.) = 6.7394D-03
ESTOY EN SOLVE
1 CONCENTRATION MATRIX Q(NUMPH,NSPECIES)

FREEMTL1 FREEMTL2 FREEPP FREELIG2
SOLN, 1 0.0000E+00 0.0000E+00 1.0175E-04 0.0000E+00
SOLN, 2 0.0000E+00 0.0000E+00 9.5216E-05 0.0000E+00
SOLN, 3 0.0000E+00 0.0000E+00 8.4443E-05 0.0000E+00
SOLN, 4 0.0000E+00 0.0000E+00 7.1116E-05 0.0000E+00
SOLN, 5 0.0000E+00 0.0000E+00 6.5612E-05 0.0000E+00
SOLN, 6 0.0000E+00 0.0000E+00 5.9786E-05 0.0000E+00
SOLN, 7 0.0000E+00 0.0000E+00 5.3775E-05 0.0000E+00



SOLN, 8 0.0000E+00 0.0000E+00 4.7734E-05 0.0000E+00
 SOLN, 9 0.0000E+00 0.0000E+00 3.6175E-05 0.0000E+00
 SOLN, 10 0.0000E+00 0.0000E+00 2.1885E-05 0.0000E+00
 SOLN, 11 0.0000E+00 0.0000E+00 1.0821E-05 0.0000E+00
 SOLN, 12 0.0000E+00 0.0000E+00 4.1125E-06 0.0000E+00

NSPECIES 1
 SOLN. 1 3.4523E-06
 SOLN. 2 9.9839E-06
 SOLN. 3 2.0757E-05
 SOLN. 4 3.4084E-05
 SOLN. 5 3.9588E-05
 SOLN. 6 4.5414E-05
 SOLN. 7 5.1425E-05
 SOLN. 8 5.7466E-05
 SOLN. 9 6.9025E-05
 SOLN. 10 8.3315E-05
 SOLN. 11 9.4379E-05
 SOLN. 12 1.0109E-04

MOLAR ABSORTIVITIES OF INDIVIDUAL SPECIESCALCULATED BY PROGRAM

USING NON-NEGATIVE LINEAR LEAST SQUARESALGORITHM.

HEADING 1REFERS TO THE SPECIES H(1)PP(1).....

HEADING 2REFERS TO THE SPECIES PP

WAVELENGTH	1	2
240.00	8.3614D+03	6.4091D+03
250.00	1.2008D+04	5.0621D+03
260.00	1.3356D+04	5.6167D+03
270.00	9.9575D+03	6.8587D+03
280.00	7.0176D+03	8.4852D+03
290.00	4.3343D+03	1.0614D+04
300.00	3.0189D+03	1.2131D+04
310.00	3.6500D+03	1.1863D+04
320.00	5.4389D+03	1.0298D+04
330.00	7.8373D+03	8.9389D+03
340.00	1.0281D+04	7.9874D+03
350.00	1.1305D+04	6.6097D+03
360.00	1.1289D+04	4.7512D+03
370.00	9.3903D+03	2.8999D+03
380.00	7.7558D+03	1.9108D+03
390.00	7.0164D+03	1.8910D+03
400.00	6.7713D+03	2.2827D+03
410.00	6.3172D+03	2.7705D+03
420.00	5.7774D+03	3.2462D+03
430.00	5.2410D+03	3.6958D+03
440.00	4.5412D+03	4.1148D+03
450.00	3.6149D+03	4.5196D+03
460.00	2.5980D+03	4.9565D+03
470.00	1.6760D+03	5.3672D+03
480.00	9.8648D+02	5.6149D+03
490.00	5.5217D+02	5.5895D+03
500.00	3.0778D+02	5.2360D+03
510.00	1.8282D+02	4.5604D+03
520.00	1.1575D+02	3.6360D+03
530.00	7.7660D+01	2.6304D+03
540.00	5.3703D+01	1.7275D+03
550.00	3.7334D+01	1.0360D+03
560.00	2.6258D+01	5.7353D+02
570.00	1.5129D+01	2.9424D+02
580.00	1.0625D+01	1.3982D+02
590.00	6.2149D+00	5.8258D+01
600.00	3.0987D+00	1.9788D+01



STANDARD DEVN.OF CALCULATED MOLAR ABSORTIVITIES

WAVELENGTH	1	2
240.00	8.3439D+00	7.9339D+00
250.00	3.0350D+01	2.8858D+01
260.00	3.4215D+01	3.2533D+01
270.00	1.4127D+01	1.3432D+01
280.00	1.4772D+01	1.4046D+01
290.00	3.7767D+01	3.5911D+01
300.00	5.1379D+01	4.8854D+01
310.00	4.7381D+01	4.5053D+01
320.00	2.9311D+01	2.7870D+01
330.00	1.3371D+01	1.2714D+01
340.00	1.4171D+01	1.3474D+01
350.00	2.3010D+01	2.1879D+01
360.00	3.3050D+01	3.1426D+01
370.00	3.2577D+01	3.0976D+01
380.00	2.9321D+01	2.7880D+01
390.00	2.6287D+01	2.4996D+01
400.00	2.3986D+01	2.2807D+01
410.00	1.9094D+01	1.8155D+01
420.00	1.4697D+01	1.3975D+01
430.00	9.1149D+00	8.6669D+00
440.00	6.4477D+00	6.1309D+00
450.00	9.6538D+00	9.1794D+00
460.00	1.6525D+01	1.5712D+01
470.00	2.3478D+01	2.2325D+01
480.00	2.9041D+01	2.7614D+01
490.00	3.2214D+01	3.0631D+01
500.00	3.1319D+01	2.9780D+01
510.00	2.8202D+01	2.6816D+01
520.00	2.2763D+01	2.1644D+01
530.00	1.6649D+01	1.5831D+01
540.00	1.1335D+01	1.0778D+01
550.00	7.8769D+00	7.4898D+00
560.00	5.2864D+00	5.0266D+00
570.00	3.9924D+00	3.7962D+00
580.00	3.3125D+00	3.1498D+00
590.00	3.4705D+00	3.3000D+00
600.00	3.2831D+00	3.1217D+00

1 PRINTER PLOT OF ALL MOLAR ABSORTIVITIES
 CHARACTER1 IS USED TO REPRESENT THESPECIES PP
 CHARACTER1 IS USED TO REPRESENT THESPECIES H(1)PP(1).....
 1 ***** WAVELENGTH(NM) *****