

**"ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DE INDICADORES
ÁCIDO - BASE DE LA FAMILIA DE LAS
SULFONFTALEÍNAS, EN MEDIO ACUOSO"**

TESIS QUE PRESENTA:

Patricia Balderas Hernández

**PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

Julio de 2004

ASESOR:

Dra. María Teresa Ramírez Silva



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS

**"ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DE INDICADORES
ÁCIDO - BASE DE LA FAMILIA DE LAS
SULFONFTALEÍNAS, EN MEDIO ACUOSO"**

TESIS QUE PRESENTA:

Patricia Balderas Hernández

**PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

Julio de 2004


ASÉSOR.

Dra. María Teresa Ramírez Silva

A Vivian y Coque

Este trabajo fue desarrollado en el Área de Química Analítica del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, por la beca de Doctorado que se me otorgó para la realización de este trabajo.

Agradecimientos

Agradezco de gran manera a la Dra. María Teresa Ramírez Silva, por haber dirigido esta tesis, así como por todo el apoyo y ayuda que siempre he recibido de ella. Toda mi admiración y gratitud.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Marcelo Galván del Área de Físicoquímica Teórica, del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, por su apoyo, paciencia y gran ayuda en la realización de los cálculos teóricos presentados en este trabajo.

Mi más profundo agradecimiento a los Doctores:

Mario Alberto Romero Romo

Arturo Rojo Domínguez

Carlos Andrés Galán Vidal

Alma Luisa Revilla Vazquez

Por su amabilidad al aceptar formar parte del jurado de esta tesis, así como, por el tiempo dedicado a la revisión, discusión y corrección de la misma. Gracias por todas sus aportaciones para este trabajo.

Agradezco a Alberto Rojas Hernández el brindarme su apoyo y sabiduría en el momento que la he necesitado. Gracias.

Mi mayor agradecimiento para Dios,
quien me ha permitido vivir
esta gran experiencia.

A mi pequeña Vivian
que con su sencillez
me enseña más de lo que se puede
encontrar en los libros.

A Coque por su amor y apoyo
en todo momento.

A mi mamá Evangelina Hernández
y a mi papá Lucio Balderas porque
me han dado todo.

A mis hermanos Lucio y Vero,
así como a mis cuñados Lulú y Toño
por su gran ayuda y cariño.

A mis compañeros del laboratorio de
Química Analítica, por su amistad, apoyo y
compañía.

ÍNDICE



Índice

Tema	Página
Índice.	i
Introducción.	1
Capítulo I. Antecedentes.	5
1.1. Sulfonftaleínas	5
1.2. Determinación de constantes de acidez. Estudios previos	8
1.3. Programas computacionales para el cálculo de datos termodinámicos.	10
1.3.1. SQUAD	11
1.4. Química Teórica.	14
1.4.1. Mecánica molecular	14
1.4.2. Dinámica molecular	17
1.4.2.1. CVFF	19
1.4.3. Métodos Mecánico–Cuánticos.	22
Objetivos	25

PARTE I. METODOS EXPERIMENTALES.

Capítulo II. Metodología experimental	27
2.1. Reactivos	29
2.2. Equipo	29
2.2.1. Espectrofotometría UV-VIS	29
2.2.2. Voltamperometría cíclica	29
2.2.3. Disco rotatorio	30
2.3. Parte Experimental	
2.3.1. Estudios espectrofotométricos.	31
2.3.1.1. Estudios de absorbancia en función del tiempo	31
2.3.1.2. Espectros de absorción	31
2.3.1.3. Cálculo de las constantes de acidez y de complejación	33
2.3.1.4. Diagramas de Distribución de Especies	34
2.3.2. Voltamperometría cíclica	30
2.3.2.1. Azul de timol.	35
2.3.2.2. Rojo de fenol.	36
2.3.3. Disco rotatorio.	37
 <i>Análisis y discusión de resultados experimentales.</i>	 39
 Capítulo III. Rojo de fenol	 41
3.1. Estudio espectrofotométrico	41

3.1.1. Determinación de las constantes de acidez	43
3.2. Estudio electroquímico	45
3.2.1. Voltamperometría cíclica	45
3.2.1.1. Descripción de las curvas intensidad - potencial	45
3.2.1.2. Estudio a diferentes velocidades de barrido	46
3.2.1.3. Estudio del potencial y la corriente de pico en función de la velocidad	49
3.2.2. Disco rotatorio	55
3.2.2.1. Cálculo del coeficiente de difusión	55
3.3. Conclusiones de capítulo	61
Capítulo IV. Azul de bromotimol	63
4.1. Estudio espectrofotométrico del sistema ABrT – H ₂ O	63
4.1.1. Variaciones de absorbancia en función del tiempo	63
4.1.2. Espectros de absorción	65
4.1.3. Cálculo de las constantes de acidez	68
4.1.4. Simulación de los espectros de absorción	69
4.2. Conclusiones de capítulo	72
Capítulo V. Naranja de Xilenol	73
5.1. Estudio espectrofotométrico del sistema NX – H ₂ O	73
5.1.1. Variaciones de absorbancia en función del tiempo	73

5.1.2. Espectros de absorción	74
5.1.3. Cálculo de las constantes de acidez	78
5.1.4. Simulación de los espectros de absorción	80
5.2. Conclusiones de capítulo	83
Capítulo VI. Azul de metiltimol	85
6.1 Estudio espectrofotométrico del sistema AMT – H ₂ O	85
6.1.1. Variaciones de absorbancia en función del tiempo	85
6.1.2. Espectros de absorción	87
6.1.3. Cálculo de las constantes de acidez	90
6.1.4. Simulación de los espectros de absorción	92
6.2 Estudio espectrofotométrico del sistema AMT –mercurio (II) – H ₂ O	94
6.2.1. Espectros de absorción	94
6.2.2. Cálculo de las constantes de complejación	97
6.2.3. Simulación de los espectros de absorción	99
6.3. Conclusiones de capítulo	102
Capítulo VII. Azul de Timol	105
7.1. Estudio del sistema AT –mercurio (II) – H ₂ O	105
7.1.1. Estudio espectrofotométrico	105
7.1.1.1. Espectros de absorción	105
7.1.1.2. Cálculo de las constantes de complejación	109
7.1.2. Estudios electroquímicos	113
7.1.2.1. Voltamperometría cíclica	113

7.1.2.1.1. Mercurio (II)	114
7.1.2.1.2. AT	114
7.1.2.1.3. Determinación del complejo Hg(II) – AT	116
7.2. Estudio espectrofotométrico del sistema AT –plomo (II) – H ₂ O	119
7.3. Estudio espectrofotométrico del sistema AT –cadmio (II) – H ₂ O	123
7.4. Conclusiones del capítulo	129
Capítulo VIII. Sustituyentes y efecto en el pKa	131

PARTE II QUÍMICA TEÓRICA

Capítulo IX. Metodología de Química Teórica	135
9.1. Primera parte: Evidencia de formación del dímero	
H ₄ L ₂ de azul de timol en medio acuoso	135
9.1.1. Para el monómero H ₃ L ⁺	135
9.1.2. Para el monómero H ₂ L	136
9.1.3. Para el dímero H ₄ L ₂	136
9.1.3.1. Solvatación del dímero	137
9.2. Segunda parte. Determinación de las estructuras	
conformacionales de las sulfonftaleínas	137
9.2.1. Optimización de la geometría	137

Análisis y discusión de Química Teórica

Capítulo X. Evidencia teórica del dímero de azul de timol	139
10.1. Antecedentes	139
10.2. Dímero de AT (H_4L_2) en el vacío	139
10.2.1. Monómeros	141
10.2.1.1. Monómero H_3L^+	141
10.2.1.2. Monómero H_2L	146
10.2.2. Dímero H_4L_2	147
10.2.2.1. Tipos de interacción	147
10.2.2.1.1. Interacciones covalentes	147
10.2.2.1.2. Puentes de hidrógeno	147
10.2.2.2. Estudio del mínimo de energía	148
10.2.2.3. Efectos de la solvatación	150
10.3. Conclusiones de capítulo	154
Capítulo XI. Dureza química en las sulfonftaleínas	155
11.1. Dureza y blandura	155
11.2. Dureza en las sulfonftaleínas	158
11.3. Metales	166
11.4. Complejos metal –indicador	161
11.5. Conclusiones de capítulo	164
Capítulo XII. Estructuras conformacionales de algunas	
Sulfonftaleínas	165
12.1. Estructuras espaciales	165

12.1.1. Rojo de fenol	166
12.1.2. Rojo de cresol	168
12.1.3. Azul de timol	170
12.1.4. Rojo de clorofenol	173
12.1.5. Azul de bromofenol	175
12.1.6. Azul de bromoclorofenol	176
12.1.7. Verde de bromocresol	178
12.1.8. Púrpura de bromocresol	179
12.1.9. Azul de bromoxilenol	181
12.1.10. Azul de bromotimol	182
12.1.11. Naranja de xilenol	184
12.1.12. Azul de metiltimol	186
12.2. Conclusiones de capítulo	186
Capítulo XIII. Conclusiones generales.	189
Capítulo XIV. Proyecciones del trabajo.	191
Anexos.	
Anexo 1. Valores de constantes de equilibrio para algunas sulfonftaleínas .	193
Anexo 2. Algunas propiedades de las sulfonftaleínas.	199
Anexo 3. Corrección de los valores de pH.	211
Bibliografía.	213

INTRODUCCIÓN



Introducción

El estudio de los indicadores ácido-base ha sido de gran interés dentro de la Química Analítica, ya que sus propiedades coloridas han sido utilizadas en una gran variedad de métodos con fines analíticos, resaltándose la detección del punto de equivalencia en reacciones de neutralización.

Las sulfonftaleínas, conforman una familia de indicadores del tipo ácido - base, las cuales han destacado, debido a que los indicadores miembros de esta familia, son de los más utilizados dentro de las determinaciones químicas.

En relación a la determinación de las constantes de acidez de las sulfonftaleínas, se ha reportado información al respecto [1 - 7], donde en muchos de los casos se presenta solamente, un valor de pKa para cada indicador.

En la actualidad, se ha ampliado el campo de las aplicaciones de estos indicadores, utilizándoseles en la fabricación de sensores para fibras ópticas [8,9], en metalurgia [10], en identificación de microorganismos [11], en biorreactores [12], en cromatografía [13], en determinación de principios activos para la industria farmacéutica [14,15] y en genética [16], entre otros usos.

Dadas las nuevas aplicaciones de las sulfonftaleínas, es necesario contar con una buena caracterización de estas especies, las cuales presentan gran complejidad, debido a la estructura orgánica que las compone.

Así, con el avance en los sistemas computacionales, se ha llegado a tener un adelanto en el ámbito de la química computacional, permitiendo la creación de programas para el análisis de sistemas químicos multicomponentes y multirreaccionantes en solución. Esto nos habilita a establecer equilibrios químicos antes no determinados (por no contar con estas herramientas).

Por lo tanto, utilizando los avances tecnológicos en el área computacional, en el presente trabajo de tesis se presenta un estudio para varios miembros de la familia de las sulfonftaleínas. La investigación realizada incluye una caracterización espectrofotométrica y potenciométrica a lo largo todo el intervalo de pH, así como la determinación de los valores de pKa utilizando el programa computacional SQUAD.

También se presenta la determinación de las constantes de formación de complejos para algunas sulfonftaleínas con metales de importancia ambiental: Hg (II), Cd (II) y Pb (II), utilizando para evidenciar las propiedades ligantes, métodos potenciométricos, espectrofotométricos, y de voltamperometría cíclica.

Al mismo tiempo, se presenta un interesante estudio, utilizando Química Teórica, donde se presenta la formación de dímeros de un indicador de la familia.

Conjuntamente se determinan las estructuras conformacionales para doce sulfonftaleínas, a nivel *ab initio* y se presenta una escala relativa de dureza química para estas moléculas.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES



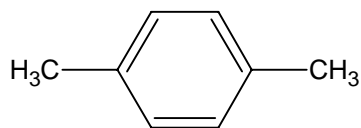
Capítulo I

Antecedentes

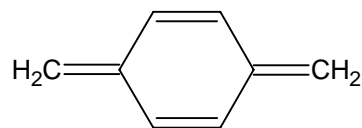
1.1. Sulfonftaleínas

Algunas sustancias naturales o sintéticas presentan colores que dependen del pH de la solución en las que están disueltas, y algunas de ellas se han usado durante siglos para indicar la acidez o alcalinidad del agua. En la química moderna, por esta propiedad, son sustancias importantes para detectar los puntos finales de las valoraciones ácido-base.

La mayoría de las sustancias orgánicas indicadoras son compuestos aromáticos, con dos o más anillos aromáticos unidos por uno o más átomos de carbono o nitrógeno. La reacción en solución implica un cambio de estructura, de la bencenoide a la quinoide, o viceversa, como se muestra a continuación:



BENCENOIDE



QUINOIDE

Por lo general, la estructura quinoide se asocia a la generación de color.

Las tres categorías más comunes de indicadores, respecto a la estructura y reacción son las ftaleínas, las sulfonftaleínas y los compuestos azónicos.

Los indicadores ácido - base sulfonftaleínas tienen en común la estructura que se presenta en la figura 1. [5]

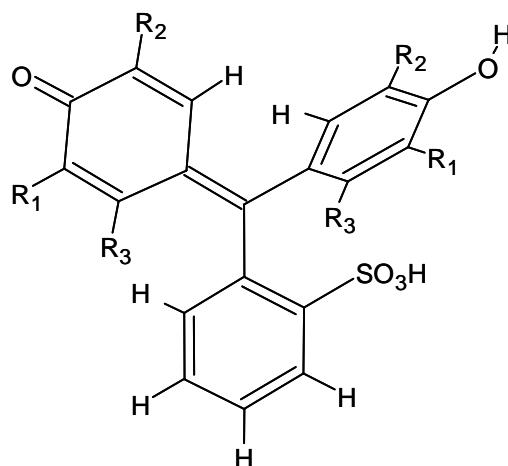


Figura1. Representación de la estructura general de los indicadores ácido - base sulfonftaleínas.

Algunos de los indicadores pertenecientes a esta familia se mencionan en la tabla 1.

Como se puede observar, los indicadores se pueden agrupar de acuerdo a sus sustituyentes; así, se pueden tener indicadores con sustituyentes alquílicos (rojo de fenol, rojo de cresol, azul de xilenol y azul de timol), con halógenos (púrpura de bromocresol, azul de bromoxilenol, azul de bromotimol, azul de bromofenol, verde de bromocresol, azul de bromoclorofenol, rojo de clorofenol y

3',3'',5',5''-Tetraiodofenolsulfonftaleína) o con nitrógenos (naranja de xilenol y azul de metiltimol).

Tabla 1. Radicales que conforman las estructuras de algunos indicadores ácido -base de la familia de las sulfonftaleínas (ver la figura 1).

COMPUESTO		R ₁	R ₂	R ₃
Rojo de fenol	RF	H	H	H
Rojo de cresol	RC	H	CH ₃	H
Azul de xilenol	AX	H	CH ₃	CH ₃
Azul de timol	AT	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
Púrpura de bromocresol	PBrC	Br	CH ₃	H
Azul de bromoxilenol	ABrX	Br	CH ₃	CH ₃
Azul de bromotimol	ABrT	Br	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
Azul de bromofenol	ABrF	Br	Br	H
Verde de bromocresol	VBrC	Br	Br	CH ₃
Azul de bromoclorofenol	ABrClF	Br	Cl	H
Rojo de clorofenol	RCIF	H	Cl	H
3',3'',5',5''-Tetraiodofenolsulfonftaleína	TIFS	I	I	H
Naranja de xilenol	NX	*	H	CH ₃
Azul de metiltimol	AMT	*	CH(CH ₃) ₂	CH ₃

* -CH₂N(CH₂CO₂H)₂

1.2. Determinación de las constantes de acidez. Estudios previos

Con respecto a la determinación de las constantes de equilibrio en medio acuoso, se puede resaltar el trabajo de Kolthoff y colaboradores, quienes determinaron las constantes de equilibrio utilizando la ley límite de Debye-Hückel [1,2,3], Nørgaard determinó los valores de pKa por EFA (evolving factor analysis) y por PLS (partial least-squares regression) [4], Casula y colaboradores utilizan un método potenciométrico valiéndose del programa PSEQUAD, y un método espectrofotométrico, valiéndose del programa SPECFIT [5].

En el anexo 1 en la tabla A1.1, se presentan algunos valores de pKa calculados para los indicadores, donde se puede señalar que en la mayoría de los casos se reporta un solo valor de pKa y que sólo Kolthoff determina dos valores de pKa para algunas sulfonftaleínas en medio acuoso, aunque él estudió a estas especies químicas no sólo en medio acuoso, sino también en metanol [1], etanol [2], acetonitrilo [3], dimetilsulfóxido [6] y en N,N-dimetilformamida [7]. En acetonitrilo, hace una observación importante, donde propone un modelo con tres valores de pKa en este medio (figura 2), y agrega que este modelo es similar al que se presenta en agua.

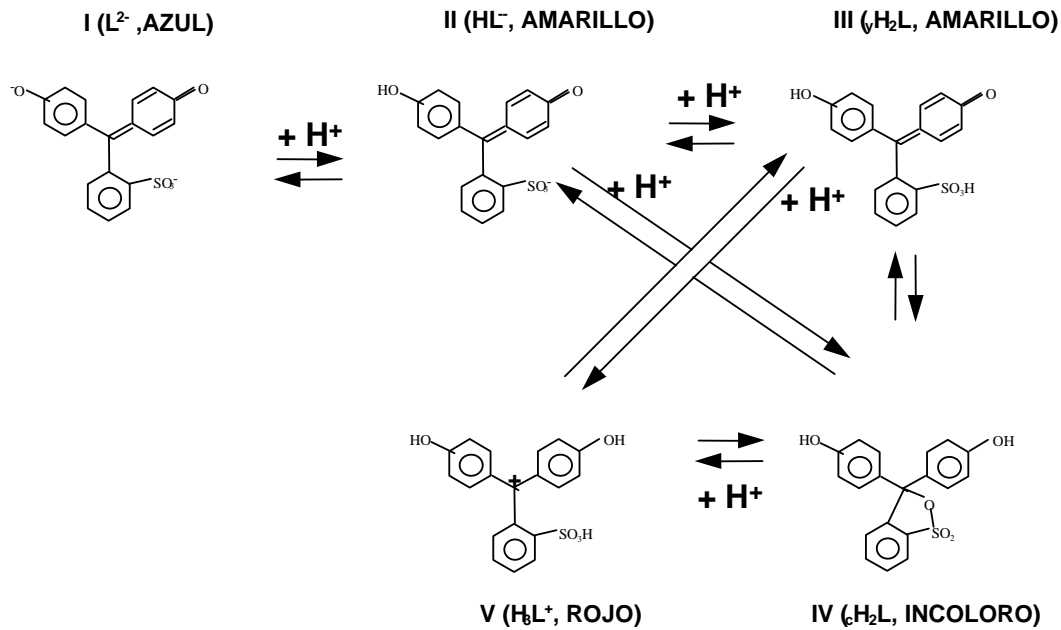


Figura 2. Modelo propuesto por Kolthof para sulfonftaleínas.

También es importante señalar que en los trabajos antes mencionados, no todos realizan el experimento en todo el intervalo de pH, ni mencionan la posibilidad de encontrar especies poliméricas.

Balderas determinó que el cálculo de los equilibrios de acidez del azul de timol no era tan sencillo [17] y en otra investigación [18], realiza un análisis más profundo que involucra métodos experimentales y teóricos y propone que para el azul de timol se tienen que considerar equilibrios de dimerización y homoconjugación (ver tabla 2) [19], para poder describir adecuadamente su comportamiento en solución acuosa, siendo estos los primeros trabajos que ponen en evidencia este comportamiento.

Con este antecedente se pone en evidencia que con los avances tecnológicos se pueden encontrar especies químicas y equilibrios químicos antes no determinados, con lo cual se contribuiría a una mejor descripción de los fenómenos en los que se involucran estos indicadores.

Tabla 2. Valores de $\log \beta$ determinados para el azul de timol en los programas computacionales SUPERQUAD y SQUAD.

Equilibrio	SUPERQUAD	SQUAD
	$\log \beta \pm \sigma$	$\log \beta \pm \sigma$
H + L = HL	8.918 ± 0.070	8.900
$2L + 3H = H_3L_2$	29.806 ± 0.133	30.730 ± 0.032
$2L + 4H = H_4L_2$	-	32.106 ± 0.033

1.3. Programas computacionales para el cálculo de datos termodinámicos

En lo que respecta al cálculo de datos termodinámicos, se han desarrollado paquetes computacionales que permiten calcular el número de especies absorbentes en el sistema tales como TRIANG [20] y SIBYLA [21]; así como para determinar varios parámetros termodinámicos (como son las constantes de equilibrio) como SQUAD [20] y SUPERQUAD [22, 23], por mencionar algunos programas. Una descripción general de lo que se alimenta al programa y lo que se observa a la salida del mismo, la podemos apreciar en la tabla 3.

Tabla 3. Descripción general de algunos programas computacionales.

PROGRAMA	DATOS	MÉTODO	SE OBTIENE
SQUAD	Espectrofotométricos y potenciométricos.	Minimización de la suma de residuales al cuadrado de las absorbancias calculadas y experimentales	Valores de las constantes de equilibrio, así como de los coeficientes de absorción para cada una de las especies químicas absorbentes.
SUPERQUAD	Potenciométricos.	Minimización de la suma de residuales al cuadrado de los potenciales de celda.	Valores de las constantes de equilibrio, así como los potenciales calculados por el programa.
CROAB	Espectrofotométricos.	Método de Levenberg.	Resolución de bandas en un espectro de absorción y área bajo la curva.
SIBYLA	Espectrofotométricos y potenciométricos.	Análisis de factores.	Número de factores que describen la información experimental.
TRIANG	Espectrofotométricos.	Comparación de los elementos entre la matriz de absorbancia y la matriz de error.	Número de especies que absorben radiación electromagnética.

1.3.1. SQUAD

SQUAD (Stability Quotients from Absorbance Data) [20 y 22] es un programa computacional fue escrito en Fortran y esta designado para calcular los mejores valores de constantes de estabilidad, de los modelos de equilibrio

propuestos, por la utilización de una aproximación de suma de cuadrados no lineal.

El programa es completamente general, tiene la capacidad de refinar constantes de estabilidad para complejos como $M_p M'_q L_r L'_s H_j$, donde $p, q, r, s \geq 0$ (j es positiva (para protones), negativa (para iones hidróxido)). Por esta razón este mismo programa, es muy usado para el estudio de equilibrios ácido-base y para ligandos que pueden ser ácidos o bases débiles; $M_m L_n$; mixtos de ligandos de metales; complejos protonados, ó hidroxocomplejos.

En el análisis de multicomponentes espectrales, la ley de Lambert-Beer y la ley de aditividad de absorbancias debe cumplirse. Los programas computacionales pueden manejar varios números de componentes, SQUAD, en particular maneja cinco (dos metales, dos ligandos, el protón y el hidroxilo). Si se tiene una especie con fórmula general $M_p L_q H_r$ y un modelo químico particular representado por n_c especies, la constante de estabilidad global puede ser expresada por la forma general:

$$\beta_{pqr} = [M_p L_q H_r] / ([M]^p [L]^q [H]^r) \quad (1)$$

Para un número i de soluciones medidas y un número k de longitudes de onda, la absorbancia A_{ik} se define por:

$$A_{ik} = \ell \sum_{j=1}^{n_c} \epsilon_{kj} c_j \quad (2)$$

donde ϵ_{kj} es la absorptividad molar de cada una de las especies $M_pL_qH_r$ a cada longitud de onda k , ℓ es la longitud del paso óptico, y c_j es la concentración de cada especie. SQUAD computa los valores de las constantes de formación global minimizando la suma de cuadrados que existe entre los valores de absorbancia observados y los valores de absorbancia calculados:

$$U = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^K (A_{i,k}^{\text{exp.}} - A_{i,k}^{\text{calc.}})^2 \quad (3)$$

donde $A_{i,k}^{\text{exp}}$ y $A_{i,k}^{\text{calc}}$ es la absorbancia experimental y la absorbancia calculada para cada especie a cada uno de los valores de longitud de onda.

SQUAD fue creado inicialmente, para procesamiento de datos de absorbancia para soluciones acuosas, pero se le han adicionado algunas modificaciones, que permiten el análisis de datos en cualquier otro tipo de solución.

Después de describir las herramientas necesarias para calcular las constantes termodinámicas, se necesita tener las estructuras conformacionales

para los diferentes indicadores en estudio, por lo cual una excelente opción es la química teórica computacional.

1.4. Química Teórica

En la actualidad, con el avance de la química computacional se pueden realizar estudios de la estructura de sustancias orgánicas, empleando métodos de mecánica molecular así como métodos mecánico - cuánticos.

1.4.1. Mecánica molecular

Los métodos de la mecánica molecular son ampliamente usados por los químicos, debido a que algunos de sus sistemas poseen gran tamaño, por lo que estos métodos son el único acercamiento teórico para el estudio de la estructura y de otras propiedades como la energía.

La expresión " mecánica molecular" es actualmente usada para definir una herramienta computacional desarrollada para dar estructuras y energías precisas de las moléculas. Y es un resultado natural de viejas ideas de enlaces entre átomos y moléculas, y de fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas entre átomos no enlazados.

Este método emplea las formulaciones fundamentales de la espectroscopía vibracional, algunas de las ideas básicas de este procedimiento fueron descritas

por el Dr. H. Andrews (1930). Una de estas ideas, es que los enlaces tienen ángulos y distancias naturales y la molécula tomará su geometría dependiendo de estas consideraciones. En suma, las interacciones estéricas son incluidas en la mecánica molecular usando funciones de potencial de van der Waals.

Si bien las ideas básicas de la mecánica molecular vienen desde 1930, intentos serios por utilizar este método se dieron hasta 1946. En este año hubo importantes contribuciones.

T. L. Hill propone que las interacciones de van der Waals junto con los estrechamientos y deformaciones de torcimientos de la molécula pueden ser usados para minimizar las energías estéricas y que esto puede conducir a información sobre la estructura y la energía de la molécula.

Simultánea e independientemente el grupo de Dostrovsky, Hughes e Ingold utilizaron el mismo esquema básico en un esfuerzo para mejorar el entendimiento de las velocidades de reacción S_N2 .

El tercer y más importante artículo es el de Mayer y Westheimer, quienes trabajaron en el problema concerniente a las velocidades relativas de racemización de algunos bifenilos halosustituidos ópticamente activos, mostrando que el método puede ser usado para racionalizar ciertas propiedades que involucran geometrías y energías de las moléculas.

Aunque los cálculos de Westheimer fueron importantes para mostrar, esta aproximación no fue ampliamente utilizada en un nivel práctico en 1940, porque las computadoras no eran todavía viables. Con el advenimiento de las computadoras durante la década de los años 50 y posteriores; los interesados por esta aproximación aumentaron, a tal grado de que la mecánica molecular actualmente es uno de los métodos estándar de la química estructural.

Con los tres trabajos mencionados anteriormente se proporcionaron las bases de los subsecuentes progresos en el método de la mecánica molecular.

En mecánica molecular, a diferencia de la mecánica cuántica, los electrones no son explícitamente incluidos en estos cálculos, esto es posible debido a la aproximación de Born-Oppenheimer, que postula que los estados electrónicos y nucleares pueden ser desacoplados y considerados por separado. [24]

Una molécula desde esta perspectiva es considerada como una colección de masas que están interaccionando vía fuerzas armónicas y anarmónicas, lo cual es análogo a un sistema compuesto de pesos unidos a resortes. Las funciones de energía son usadas para describir las interacciones entre los núcleos y cualquier desviación del modelo de la “geometría ideal molecular” corresponde a un incremento de la energía. [25]

El método para determinar la configuración más estable de la molécula en el espacio N dimensional consiste en explorar la superficie de energía potencial en busca de puntos estables en la superficie.

La minimización de una molécula se da en dos pasos. Primero, con una ecuación se describe la energía del sistema como una función de las coordenadas, la que tiene que definirse y evaluarse por la conformación proporcionada; las funciones objetivo se construyen y, en un segundo paso la conformación se ajusta para disminuir el valor de la función objetivo. Un mínimo puede ser encontrado después de un ajuste o tal vez requerir de miles de iteraciones, dependiendo de la naturaleza del algoritmo, la forma de la función objetivo, así como del tamaño de la molécula. [25]

1.4.2. Dinámica molecular

La Dinámica molecular resuelve las ecuaciones clásicas de movimiento de un sistema de N átomos, que se encuentran interaccionando de acuerdo a un campo de fuerzas de energía potencial. La simulación de la dinámica se usa actualmente en gran variedad de sistemas, como son moléculas biológicas y polímeros, además de que se pueden hacer estudios en diversos estados de agregación.

Durante la simulación de la dinámica un sistema puede tener cambios de conformación y *momentum* y se pueden explorar diferentes partes del espacio fase, accesibles a las moléculas.

En lo que respecta al algoritmo de integración, la dinámica molecular resuelve las ecuaciones de Newton de movimiento:

$$F_i(t) = m_i a_i(t) \quad (4)$$

Donde F_i es la fuerza, m_i es la masa y a_i es la aceleración del átomo i .

La fuerza del átomo i puede ser determinada directamente de la derivada de la energía potencial V con respecto a la coordenada r_i .

$$\frac{\delta V}{\delta r_i} = m_i \frac{\delta^2 r_i}{\delta r_i^2} \quad (5)$$

El algoritmo para integrar la ecuación de movimiento (ecuación (2)) utilizado en el programa computacional Discover [25] es el VLI (Verlet Leapfrog Integrator), dando $r(t)$, $v(t-\Delta t/2)$ y $a(t)$, las cuales son la posición, la velocidad y la aceleración respectivamente a tiempos t , $t-\Delta t/2$, y t , se calcula:

$$v(t+(1/2) \Delta t) = v(t-(1/2) \Delta t) + \Delta t a(t) \quad (6)$$

$$r(t+\Delta t) = r(t) + \Delta t v(t+(1/2) \Delta t) \quad (7)$$

$$a(t+\Delta t) = [f(t+\Delta t)]/m \quad (8)$$

donde $f(t+\Delta t)$ es evaluada de $-dV/dr$ a $r(t+\Delta t)$. [25]

De la simulación de la Dinámica Molecular se obtiene un gráfico de energía contra tiempo, del cual se escogen las estructuras que corresponden al mínimo o mínimos de energía probables.

1.4.2.1. El campo de fuerzas CVFF

Como se mencionó en la sección anterior, la dinámica molecular utiliza un campo de fuerzas para resolver las ecuaciones de movimiento.

El campo consistente de valencia CVFF (Consistent Valence Forcefield), se usa en el programa DISCOVER y con este campo de fuerzas se han obtenido parámetros para aminoácidos, agua y una gran variedad de grupos funcionales y moléculas orgánicas.

La forma analítica de la expresión de energía usada en CVFF es como se muestra en la figura 3.

$$\begin{aligned}
E_{pot} = & \sum_b D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}] + \sum_{\theta} H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\phi} H_{\phi} [1 + s \cos(n\phi)] \\
& \qquad \qquad \qquad (1) \qquad \qquad \qquad (2) \qquad \qquad \qquad (3) \\
& + \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
& \qquad \qquad \qquad (4) \qquad \qquad \qquad (5) \qquad \qquad \qquad (6) \\
& + \sum_b \sum_{\theta'} F_{b\theta'} (b - b_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{\phi} F_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{\chi} \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'} \chi\chi' \\
& \qquad \qquad \qquad (7) \qquad \qquad \qquad (8) \qquad \qquad \qquad (9) \\
& + \sum_{\varepsilon} \varepsilon [(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6] + \sum q_i q_j / \varepsilon r_{ij} \\
& \qquad \qquad \qquad (10) \qquad \qquad \qquad (11)
\end{aligned}$$

Figura 3. Forma analítica de la expresión de energía usada en CVFF.

La ecuación presentada en la figura 3, se encuentra esquematizada en la figura 4, donde los términos del 1 al 4 son comúnmente llamados términos diagonales del campo de fuerzas de valencia y representan la energía de deformación de longitud de enlace, ángulos de enlace, ángulos de torsión e interacciones fuera del plano, respectivamente.

Los términos 5 al 9 son los términos fuera de la diagonal y representan acoplamientos entre deformaciones de coordenadas internas. Los términos 10 y 11 describen las interacciones donde no hay enlace.

El término 10 representa las interacciones de van der Waals con una función de Lennard-Jones.

El término 11 es la representación Coulómbica de las interacciones electrostáticas. En CVFF los puentes de hidrógeno son una consecuencia de los parámetros electrostáticos y de van der Waals.

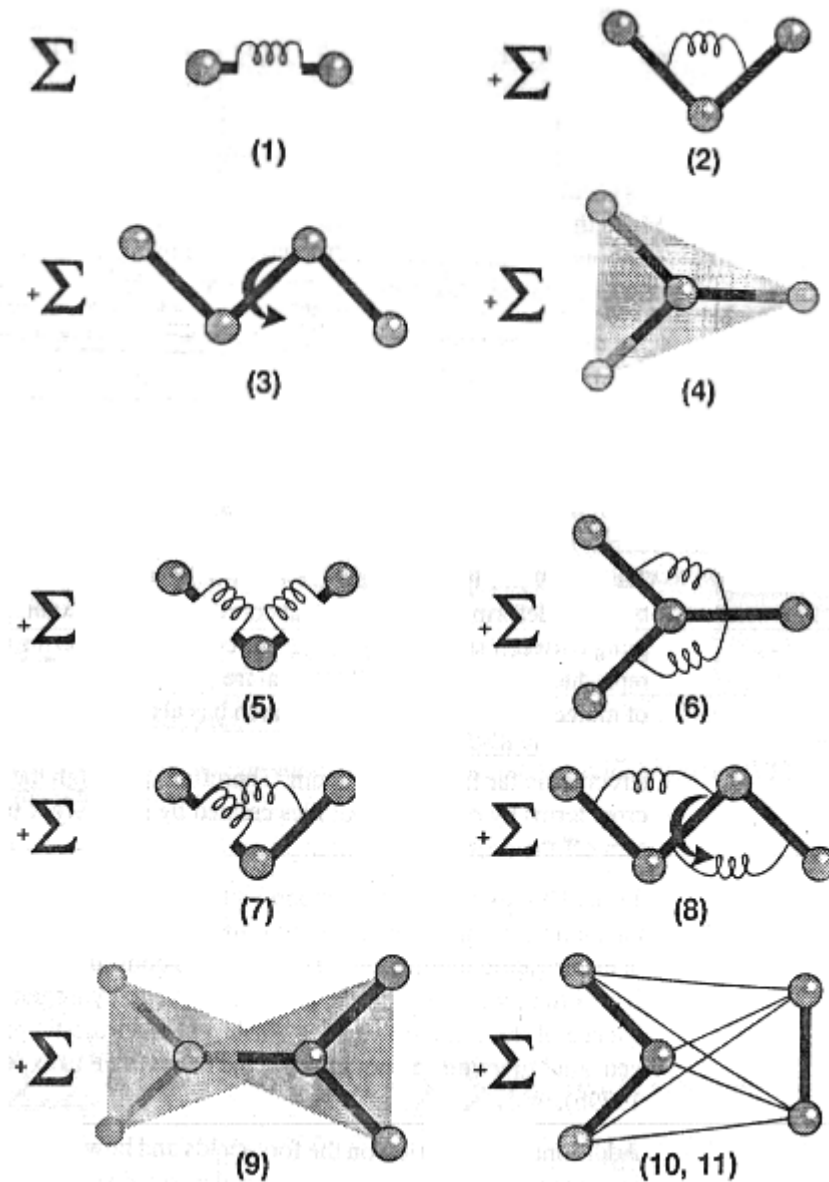


Figura 4. Ilustración gráfica de los términos en CVFF.

1.4.3. Métodos mecánico cuánticos

Los métodos mecánico cuánticos de tratamiento de las moléculas se clasifican en *ab initio* o semiempíricos.

Un cálculo *ab initio* utiliza el hamiltoniano molecular verdadero y no hace uso de datos empíricos en el cálculo. El método de Hartree-Fock es un método *ab initio* y la teoría está basada en el método variacional de la mecánica cuántica. Φ es una función normalizada antisimétrica de las coordenadas electrónicas donde el valor esperado de la energía correspondiente a esta función y puede obtenerse de la ecuación (9). [26, 27]

$$E' = \int \Phi^* H \Phi d\tau \quad (9)$$

donde la integración es sobre las coordenadas de todos los electrones y el asterisco denota al complejo conjugado. Si la Φ es la función de onda exacta Ψ para el estado basal, ésta podrá satisfacer la ecuación de Schrodinger (ecuación (10)).

$$H\Psi = E\Psi \quad (10)$$

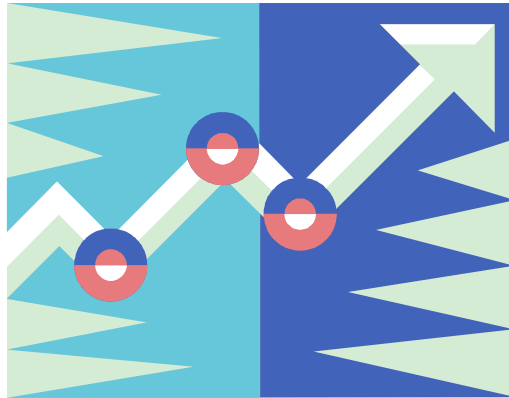
donde Ψ es normalizada y E' será entonces el valor exacto de la energía E lo cual se muestra en la ecuación (11).

$$E' = E \int \Psi^* \Psi d\tau \quad (11)$$

Un método semi-empírico utiliza un hamiltoniano más simple que el verdadero, utiliza datos empíricos para asignar valores a algunas de las integrales que aparecen en el cálculo.

En lo que respecta a las sulfonftaleínas, ningún autor reporta haber hecho cálculos teóricos de mecánica, dinámica molecular o *ab initio*, por lo que dada la importancia de estos sistemas, es importante contar con una descripción estructural que nos permita resolver algunos problemas, como puede ser la posibilidad de formación de complejos entre estos indicadores y algunos metales de interés, u obtener evidencia de la formación de especies polinucleares.

OBJETIVOS



Las nuevas aplicaciones de los indicadores ácido – base en el ámbito científico, precisan una buena descripción de la química de estas especies, y en algunos casos, de la forma estructural de las moléculas en cuestión, es por esto que utilizando los avances tecnológicos en el área de la química computacional y las herramientas de la química teórica se plantean los siguientes objetivos.

Objetivo general

Realizar un estudio de especiación sobre algunos indicadores de la familia de las sulfonftaleínas, por medio de la determinación del mejor modelo que describa su comportamiento en medio acuoso, utilizando diferentes métodos experimentales y de química teórica.

Objetivos particulares

- Determinar el comportamiento espectrofotométrico en medio acuoso, para algunas sulfonftaleínas en un intervalo amplio de pH, para obtener mayor información cada sistema químico y así realizar un estudio de especiación utilizando el programa computacional SQUAD.
- Determinar propiedades ligantes de algunas sulfonftaleínas con metales de importancia ambiental (Hg (II), Pb (II) y Cd (II)), a través del análisis de los espectros de absorción y del programa computacional SQUAD.

- Determinar por métodos de química teórica las estructuras conformacionales de varias sulfonftaleínas, y establecer una escala de durezas relativas para correlacionar los resultados encontrados experimentalmente, con los resultados de química teórica.

Parte I

Química

Experimental



CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



Capítulo II

Metodología experimental

2.1. Reactivos

Sulfonftaleínas. Las sulfonftaleínas empleadas en este trabajo, se indican en la tabla 1, donde se muestra la abreviatura utilizada y el tipo de trabajo realizado para cada una.

Tabla 1. Indicadores ácido – base del tipo de las sulfonftaleínas utilizadas en este trabajo.

#	<i>Indicador</i>			Trabajo	
				Experimental	Teórico
1	Rojo de fenol	RF	Merck	✓	✓
2	Rojo de cresol	RC	Merck	-	✓
3	Azul de timol ¹	AT	Merck	✓	✓
4	Rojo de clorofenol	RCIF	Merck	-	✓
5	Azul de bromofenol	ABrF	Merck	-	✓
6	Azul de bromoclorofenol	ABrClF	Merck	-	✓
7	Verde de bromocresol	VBrC	Merck	-	✓
8	Purpura de bromocresol	PBrC	Merck	-	✓
9	Azul de bromoxilenol	ABrX	Merck	-	✓
10	Azul de bromotimol	ABrT	Merck	✓	✓
11	Naranja de xilenol	NX	Merck	✓	✓
12	Azul de metiltimol	AMT	Merck	✓	✓

¹Se utilizó azul de timol recristalizado según la referencia [19].

La pureza de estos indicadores es del 98 al 99 %, la cual fue considerada en los cálculos para la preparación de las soluciones acuosas. El azul de timol fue purificado, debido a que todos los estudios previos a este trabajo [17 – 19] fueron realizados utilizando el indicador recristalizado y se determinó seguir trabajando de esta manera para utilizar el mismo reactivo.

Algunas características para cada uno de los indicadores en estudio se pueden observar en el anexo 2.

Metales. Los metales utilizados son los que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Metales utilizados en la experimentación.

Sal que contiene al Metal	Especie Química	Marca
HgCl ₂	Hg (II)	J. T. Baker
PbCl ₂	Pb (II)	Merck
Cd(CH ₃ CO ₂) ₂	Cd (II)	Merck

Otros. En la tabla 3 se tienen otros reactivos utilizados para la parte experimental.

Tabla 3. Reactivos que no son metales ni indicadores que se utilizaron en la parte experimental.

Reactivo	Especificación
NaOH	J. T. Baker
HClO ₄	Merck
Nitrógeno	Praxair (ultrapuro)
Agua desionizada	A 18 MΩ, obtenida en un desionizador U.S. Filter PURELAB Plus UV.

2.2. Equipo

2.2.1. Espectrofotometría UV-VIS

Las mediciones de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer series 1900, registrando los valores de pH para cada lectura de absorbancia con un potenciómetro Mettler Toledo MP230 (pH ± 0.001), con un electrodo combinado Corning G - P Combo w/RJ, corrigiendo las lecturas de pH como se muestra en el Anexo 3.

2.2.2. Voltamperometría cíclica

Se utilizó un potenciostato BAS 100 B/W, empleando un sistema de tres electrodos: Electrodo de trabajo: Electrodo de pasta de carbono [28], ó electrodo de platino (BAS) ó carbón vítreo (BAS); contra electrodo: Espiral de platino (BAS)

y electrodo de referencia: Electrodo de Ag/AgCl (BAS). Se mantuvo una atmósfera de nitrógeno y se utilizó como electrolito soporte HClO₄ 0.1 M

La pasta de carbono para el electrodo de trabajo se preparó con Grafito Alfa AESAR de Johnson Matthey, (el cual es un polvo de carbón de 1 micrón y de alta pureza 99.9995 %), y utilizando como aglomerante Nujol (Fluka Chemical 69808 aceite mineral para espectroscopía IR).

2.2.3. Disco rotatorio

Para esta técnica se utilizó una unidad controladora de electrodo de disco rotatorio BAS, empleando diferentes electrodos: platino, carbón vítreo y pasta de carbono.

2.3. Parte Experimental

En todos los casos, se mantuvo la temperatura de las soluciones en estudio a $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, utilizando un Controlador de Temperatura Polystat Cole Palmer 12101-10, provisto de un sistema de recirculación de agua y una celda enchaquetada. Además, se mantuvo una atmósfera de nitrógeno, pasando el gas dentro de la celda enchaquetada.

2.3.1. Estudios espectrofotométricos

2.3.1.1. Estudios de absorbancia en función del tiempo.

Se realizaron mediciones de absorbancia a cada uno de los indicadores en estudio a una concentración 2×10^{-5} M imponiendo diferentes valores de pH: a) un pH cercano a cero, y b) un pH cercano a trece, en un intervalo de longitud de onda de 200 a 700 nm por intervalos de tiempo de dos minutos hasta completar media hora². Con el fin de monitorear el cambio de absorbancia en función del tiempo y evidenciar la estabilidad de las especies en la solución.

2.3.1.2. Espectros de absorción.

Se registraron los espectros de absorción utilizando una concentración, cercana a 2×10^{-5} M³, la cual en la mayoría de los casos nos proporciona una apropiada lectura de absorbancia (valores de 0.2 y 0.8). Para los casos en que se utilizó un metal, se trabajó con la relación 1 : 1, para poder determinar en primer lugar a los complejos en esta relación.

Se realizaron básicamente cuatro estudios:

a) Al indicador solo. Este estudio se realizó a RF, ABrT, NX, AMT y AT

² A excepción del naranja de xilenol para el cual se tienen lecturas cada cinco minutos, por dos horas.

³ La concentración específica para cada indicador se reporta en el capítulo dedicado al mismo.

- b) Al indicador y Hg (II) a una relación molar 1 : 1. Estudio realizado a AMT y a AT
- c) Al indicador y Pb (II) a una relación molar 1 :1. Estudio realizado a AT
- d) Al indicador y Cd (II) a una relación molar 1 :1. Estudio realizado a AT

Para cada caso se obtuvieron los espectros de absorción en un intervalo de 200 a 700 nm, a diferentes valores de pH, desde $\text{pH} \approx 0.50$ hasta $\text{pH} \approx 13.00$, cada 0.25 unidades⁴, utilizando la siguiente metodología para cambiar el pH:

a) Se prepararon dos soluciones de indicador solo o con metal cada una respetando la concentración de 2×10^{-5} M para cada uno (según el caso a), b), c) ó d)), una de esta soluciones a $\text{pH} \approx 0.50$ (ajustando el valor del pH con ácido perclórico⁵) y otra a $\text{pH} \approx 13.00$ (ajustando el valor del pH con NaOH).

b) Se colocó en el sistema⁶ la solución de $\text{pH} \approx 13.00$, se transfirió una muestra de la solución a la celda del espectrofotómetro y se registraron las absorbancias, así como el pH de la solución en el sistema; se regresó la muestra leída y se le fue adicionando al sistema volúmenes pequeños de la solución de $\text{pH} \approx 0.50$ para cambiar el pH y así tener cada uno de los valores de pH requeridos, hasta llegar a un pH cercano de 0.50.

⁴ Para AMT y NX sólo se registraron los valores cada 0.50 unidades de pH, debido a que se tenía que cambiar la solución cada media hora.

⁵ Se utilizó ácido perclórico, ya que los iones cloruro del ácido clorhídrico forma complejos con los metales.

⁶ Celda enchaquetada, con atmósfera de nitrógeno y temperatura controlada.

2.3.1.3. Cálculo de las constantes de acidez y de complejación.

Los datos de absorbancia, los valores de las concentraciones de las especies y datos de pH obtenidos, se alimentaron al programa computacional SQUAD (en el formato que se observa en la figura 1), proponiendo diferentes modelos considerando la estructura del indicador, la información de los espectros, y en su caso, las especies del metal en medio acuoso, para calcular las constantes de acidez del indicador o las constantes de complejación entre el indicador y el metal en estudio, según el caso.

```

160103_4 - Bloc de no
Archivo Edición Formato Herramientas Ayuda
Azul de timol
16/01/03
DICTIONARY:
MTLL=AT; PROT=H; HYDX=OH:
END:
SPECIES:
AT(1)H(1);8.621;VB;VE:
AT(1)H(2);12.671;VB;VE:
AT(1)H(3);14.021;VB;VE:
END:
OTHER:
AT;VE:
END:
DATA:
230.0 700.0 10.0
LOGB
PRINT
CARD
NNLS
PLOT 1
CRT
200
1.0
SPECTRA:
00.0000200000.0000000000.0000000000.00000000 1.0640 1.0
0.3130 0.2675 0.3260 0.3404 0.2896 0.1943 0.0600 0.0405
0.0452 0.0506 0.0547 0.0622 0.0773 0.1054 0.1420 0.1737
0.1881 0.1841 0.1693 0.1514 0.1344 0.1188 0.1047 0.0951
0.0944 0.1075 0.1393 0.1942 0.2705 0.3651 0.4697 0.5476
0.5453 0.4496 0.3023 0.1668 0.0722 0.0172 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0029
00.0000200000.0000000000.0000000000.00000000 1.5410 1.0
0.3017 0.2709 0.3336 0.3455 0.2940 0.2025 0.0918 0.0769
0.0827 0.0890 0.0926 0.0959 0.1026 0.1188 0.1435 0.1681
0.1876 0.1953 0.1963 0.1934 0.1868 0.1771 0.1631 0.1473
0.1335 0.1269 0.1316 0.1509 0.1853 0.2329 0.2884 0.3298
0.3241 0.2639 0.1729 0.0892 0.0306 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0042

```

Figura 1. Archivo de entrada para el programa SQUAD.

El programa nos proporciona los valores refinados de las constantes y sus respectivas desviaciones estándar (σ), el valor de la suma de residuales al cuadrado (U), y el valor de las desviaciones de las absorbancias (σ_A).

Un parámetro que se utiliza para decidir cual es la mejor convergencia entre las diferentes estrategias es la suma de residuales al cuadrado (U), pero para poder comparar entre varias estrategias, en las cuales se utilizó diferente número de datos alimentados al programa (n), se utiliza la raíz cuadrada de la relación entre la U y n ($(U/n)^{1/2}$).

* Todas las determinaciones de las constantes fueron realizadas a fuerza iónica variable.

2.3.1.4. Diagramas de distribución de especies.

Después de determinar las constantes de equilibrio, se obtuvieron los diagramas de distribución de especies con MEDUSA [29], ya que por medio de éstos se puede observar en qué intervalos de pH pueden predominar las especies y por lo tanto, donde se pueden estudiar los complejos determinados.

2.3.2. Voltamperometría cíclica

2.3.2.1. Azul de timol

Hg²⁺ y AT

Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica a soluciones de HgCl₂ y AT 2×10^{-4} M por separado, obteniendo el barrido de potencial, en un intervalo de -1800 a 1500 mV en sentido catódico a pH = 3.7 y pH = 6.8.

Adiciones de HgCl₂

Se realizaron adiciones en intervalos de 0.5 mL de HgCl₂ 5×10^{-3} a 50 mL de solución de azul de timol 2×10^{-4} M, obteniendo para cada adición los barridos de potencial en sentido catódico, partiendo del potencial de corriente nula, en un intervalo de potencial de $(-1800$ a $1500)$ mV

Adiciones de AT

Se realizaron adiciones de una solución de AT 1.87×10^{-4} M a 25 mL de HgCl₂ 5×10^{-3} M, obteniendo para cada adición los barridos de potencial en sentido catódico, partiendo del potencial de corriente nula, en un intervalo de potencial de $(-1800$ a $1500)$ mV.

En todo los casos se utilizó como electrolito soporte HClO_4 0.1 M

2.3.2.2. Rojo de fenol

2.3.2.2.1. Determinación del comportamiento voltamperométrico en diferentes sustratos.

Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (10 - 1000 mV/s) utilizando diferentes sustratos: pasta de carbono, platino, carbón vítreo. El barrido de potencial siempre partiendo del potencial de corriente nula; el pH en el sistema fue de 4.9.

2.3.2.2.2. Estudio variando el pH.

Se prepararon soluciones del indicador a diferentes valores de pH = 0.0, 2.1 4.9 (pH de disolución), y 10 y se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s, utilizando como sustrato el electrodo de pasta de carbono.

Las soluciones del indicador fueron preparadas utilizando HCl ó NaOH según se requería.

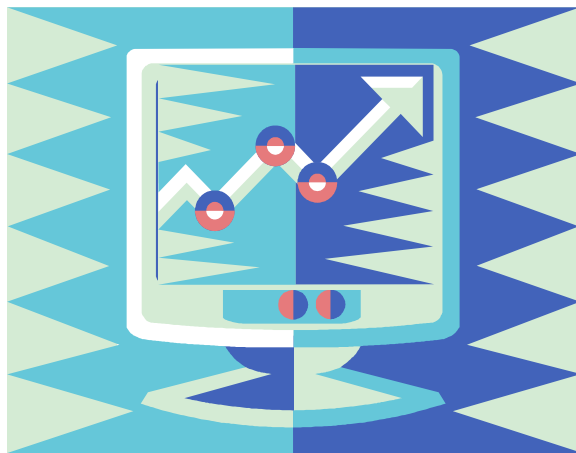
En todos los casos se utilizó como electrolito soporte KCl a una concentración de 0.1 M.

2.3.3. Disco rotatorio.

Esta técnica se utilizó solamente en el rojo de fenol.

Se utilizó rojo de fenol a una concentración 8.8×10^{-4} M en medio acuoso. Se empleó como electrolito soporte KCl a una concentración 0.1 M, las velocidades de rotación se exploraron desde 50 hasta 1000 rpm. El barrido de potencial fue de 10 mV/s.

RESULTADOS EXPERIMENTALES. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN



Resultados y discusión

Para esta parte, se presentan los resultados para los indicadores estudiados cada uno en un capítulo por separado, debido a que cada indicador presenta una gran complejidad.

Los indicadores para los cuales se presenta el análisis son los siguientes.

El **rojo de fenol** (capítulo 3), quien estructuralmente es el indicador más pequeño de la familia, para el cual se presenta un estudio espectrofotométrico y un estudio del comportamiento electroquímico en diferentes sustratos y a diferentes valores de pH.

El **azul de bromotimol** (capítulo 4) y el **naranja de xilenol** (capítulo 5) para los cuales se describe su comportamiento espectrofotométrico y se determinan sus constantes de acidez en solución acuosa.

Para el **azul de metiltimol** (capítulo 6) se hacen dos estudios espectrofotométricos: solo con indicador y con indicador y Hg (II) en solución acuosa, determinando las constantes de acidez y de complejación respectivamente.

El **azul de timol** (capítulo 7) para el cual se determinan las constantes de complejación determinadas con varios metales de interés ambiental (Hg (II), Cd (II) y Pb (II)), por medio de datos espectrofotométricos. Además se presenta un estudio voltamperométrico para evidenciar la formación de complejos con Hg (II).

Y finalmente en el capítulo 8 (**Efecto del sustituyente en el valor de \log de β**) se presentan algunas comparaciones entre los valores de las constantes calculadas y el sustituyente que presenta cada uno de los indicadores estudiados (ver figura y tabla1 del capítulo 1).

CAPÍTULO III

ROJO DE FENOL



Capítulo III

Rojo de fenol

El rojo de fenol es el indicador más sencillo (en relación a la estructura) de la familia de las sulfonftaleínas, razón por la cual se presenta en primer lugar.

3.1. Estudio espectrofotométrico del sistema RF- H₂O

En lo que respecta al comportamiento espectrofotométrico del rojo de fenol [30], ha sido determinada la estabilidad de la lectura espectrofotométrica a lo largo de 180 minutos; las lecturas de absorbancia se determinaron para valores de pH = 0.00 a $\lambda_{\max} = 505.5 \text{ nm}$, pH = 4.97 a $\lambda_{\max} = 433.5 \text{ nm}$ y para pH = 13.00 a $\lambda_{\max} = 558.0 \text{ nm}$, obteniendo valores de $\Delta A(0-180 \text{ min.})$ de 0.002, 0.006 y 0.042, respectivamente. En la figura 1 se puede apreciar la estabilidad de la absorbancia en función del tiempo. Como las variaciones no son tan grandes, se puede decir que se puede confiar en los valores determinados.

Al obtener los espectros de absorción para valores de pH (desde 0.0 hasta 13.0 cada 0.25 unidades de pH) se obtuvo el gráfico que se muestra en la figura 2, donde se observan tres máximos absolutos y al menos dos puntos isobésticos. Esto es importante ya que los puntos isobésticos pueden indicar que existe un equilibrio químico entre dos especies.

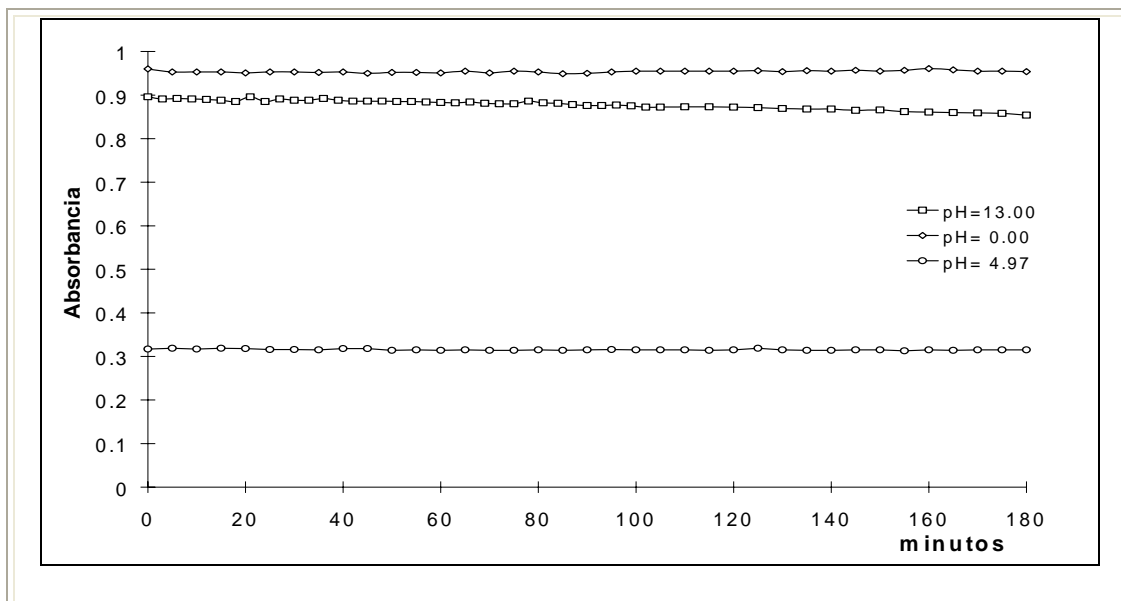


Figura 1. Estudio de estabilidad para el rojo de fenol (1.44×10^{-5} M), a pH = 13.00, pH = 0.00 y a pH = 4.97 (pH de disolución del indicador en agua desionizada).

En la figura 3 se presenta el espectrograma del RF, el cual es una representación en tres dimensiones, en el que se puede observar las variables determinadas para este experimento, pH, longitud de onda y absorbancia.

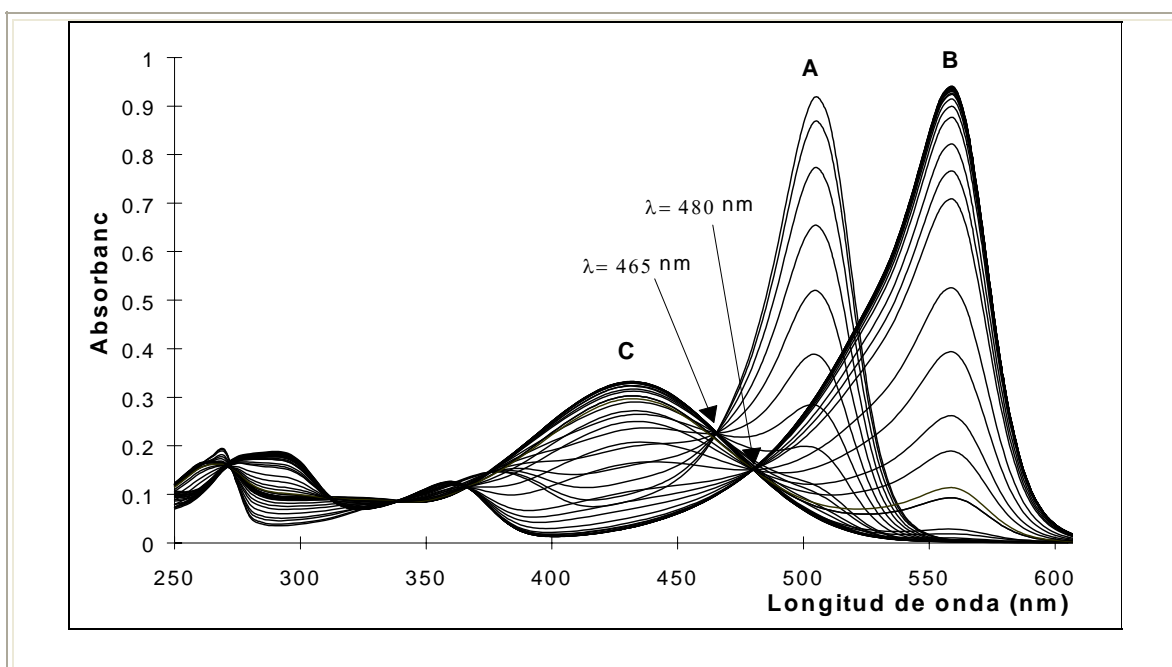


Figura 2. Espectro de absorción del RF (1.44×10^{-5} M) a diferentes valores de pH. A) Corresponde a la banda principal de absorción de la especie ácida. B) Corresponde a la banda principal de absorción de la especie básica. C) Corresponde a la banda principal de absorción del anfólito.

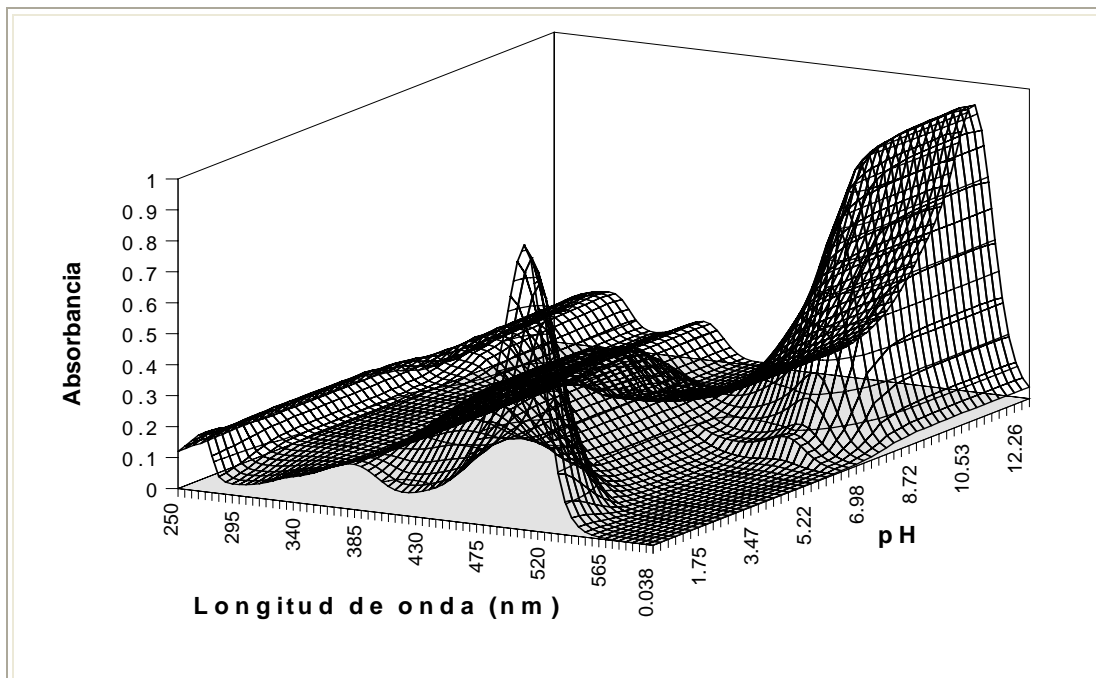


Figura 3. Espectrograma del rojo de fenol ($1.44 \times 10^{-5}M$) en el intervalo de pH de 0.00 a 13.00.

3.1.1 Determinación de las constantes de acidez.

Con los datos de la figura 3 se refinaron las constantes de acidez para RF, por medio del programa computacional SQUAD, obteniendo que el mejor modelo refina los siguientes valores de $pK_{a1} = 1.082 \pm 0.004$ y $pK_{a2} = 7.698 \pm 0.013$.

Con lo que respecta a los valores de pK_{a2} anteriormente reportados para el rojo de fenol en medio acuoso (tabla A1.1 del anexo1) 7.70 y 7.42 ± 0.01 , se puede observar que las diferencias son pequeñas, mientras que el pK_{a1} no se ha encontrado alguna referencia para compararlo.

Una vez obtenidos los valores de las constantes de acidez, se realizó el gráfico de los coeficientes de absortividad molar determinados por SQUAD. (figura 4), encontrándose que la información determinada es coherente con los espectros de absorción mostrados en la figura 2.

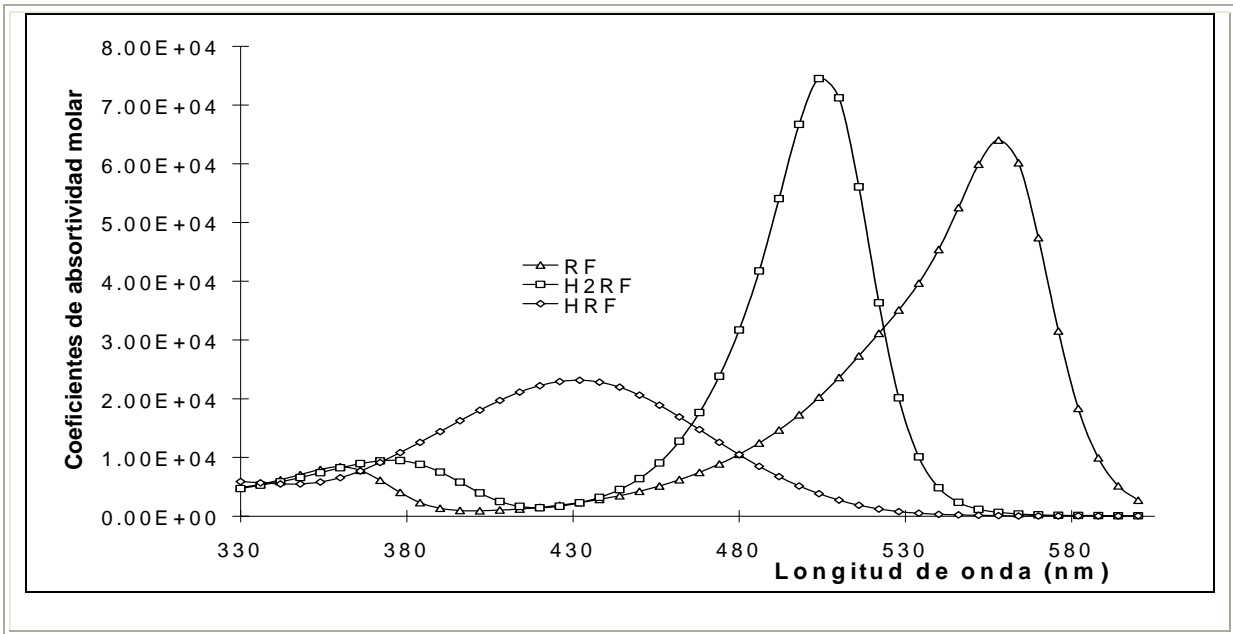


Figura 4. Coeficientes de absorptividad molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) calculados por SQUAD para el rojo de fenol ($1.44 \times 10^{-5} M$) en medio acuoso. H_2RF representa a la forma ácida diprotonada del indicador, HRF al anfolito y RF a la forma básica del indicador.

De acuerdo con la figura 4 el RF presenta en función del pH diferentes formas (H_2RF , HRF, RF) y de acuerdo a las constantes reportadas con anterioridad y al elaborar el Diagrama de Distribución de Especies para este sistema (figura 5) se puede observar en qué condiciones de pH predomina cada una de las especies del indicador en estudio.

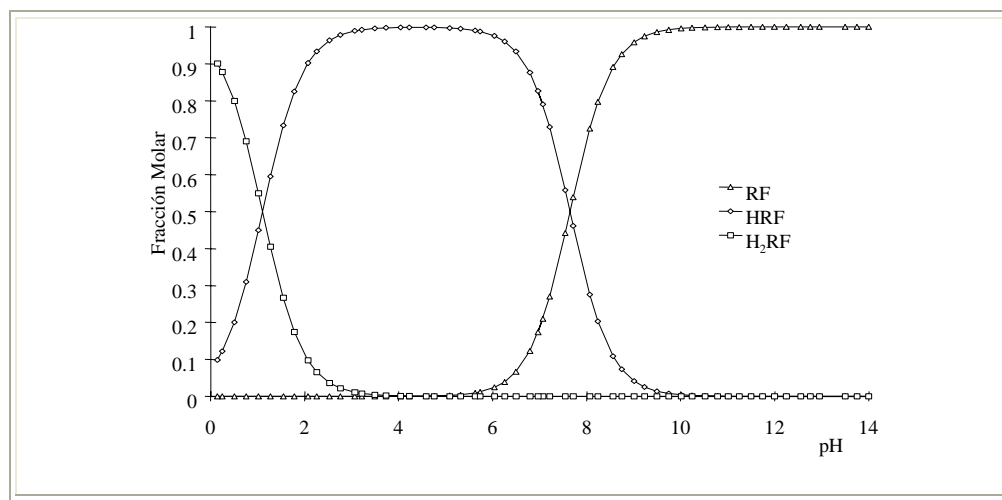


Figura 5. Diagrama de distribución de especies en función del pH para las especies químicas del rojo de fenol (H_2RF , HRF y RF).

3.2. Estudio electroquímico

Ya descrita la parte del equilibrio químico, se presenta un estudio de voltamperometría cíclica y disco rotatorio sobre diferentes sustratos: platino, carbón vítreo y pasta de carbono, para observar el efecto del sustrato en estos indicadores.

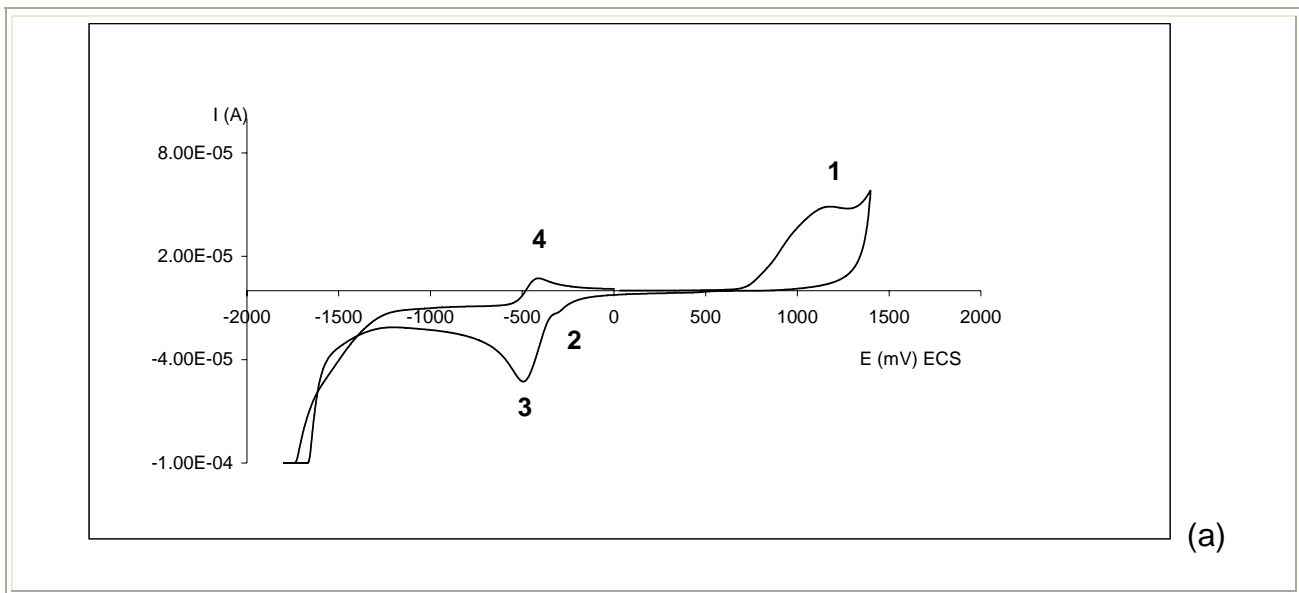
Además, se muestra un estudio del efecto del pH sobre los potenciales de pico catódico y anódico. Y finalmente se determina la variación de la intensidad y el potencial en función de la velocidad de barrido de potencial y el valor del coeficiente de difusión, con el fin de describir algunas características electroquímicas para este indicador.

3.2.1. Voltamperometría cíclica

3.2.1.1 Descripción de las curvas intensidad – potencial

Este estudio se realizó empleando los diferentes sustratos, en la Figura 6 (a) podemos observar el comportamiento voltamperométrico del RF $8.8 \times 10^{-4}M$ en un intervalo amplio de potencial (1300 – 1800) en un electrodo de pasta de carbono. En la figura 6a. se presenta el voltamperograma del RF iniciando en el potencial de corriente nula hacia potenciales positivos como se puede observar en la figura 6 (a) un potencial de 1200 mV se presenta una oxidación que puede ser asociada a la oxidación del grupo enol a ceto, al invertir el barrido de potencial se observan dos picos de reducción uno

en -310 mV y el otro en -507 mV, el primero podría decirse que es debido a la adsorción de la especie oxidada y el segundo a la formación de un radical en la molécula, al volver a invertir el barrido de potencial se observa un pico más de oxidación en un potencial de -410 V. En la figura 6 (b) se presente el voltamperograma de RF iniciando el barrido de potencial en el potencial de corriente nula hacia potenciales negativos, como se observa en la figura se presentan dos picos de reducción uno en -507 mV y otro en -1370 mV, este último puede asociarse a una segunda reducción de la molécula o a la reducción del producto obtenido en la reducción del pico 3.



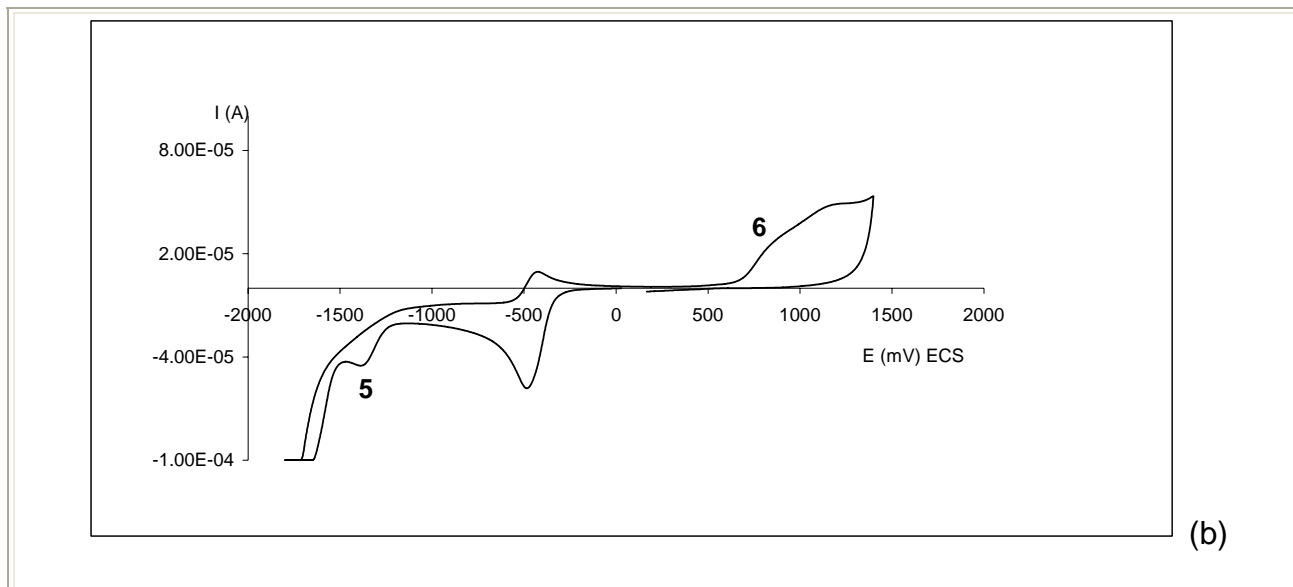


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos para rojo de fenol 8.8×10^{-4} M, en pasta de carbono a una velocidad de barrido de potencial de 100 mV/s, a) Inicio de barrido a potenciales positivos. b) Inicio de barrido a potenciales negativos.

Para analizar el comportamiento electroquímico del pico 3 y proponer un mecanismo se realiza el estudio de velocidad considerando sólo el intervalo en donde se encuentra el pico 3 y se realiza en tres diferentes sustratos, platino, carbón vítreo y pasta de carbono.

3.2.1.2. Estudio Voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido

En la figura 7 se presenta un gráfico de la respuesta voltamperométrica en a) pasta, b) carbón vítreo y c) platino. En esta figura se observa como para estos tres sustratos va aumentando la corriente en cada uno de los picos, conforme aumenta la velocidad de barrido y que la respuesta en carbón vítreo y en pasta es muy parecida, debido a su naturaleza similar.

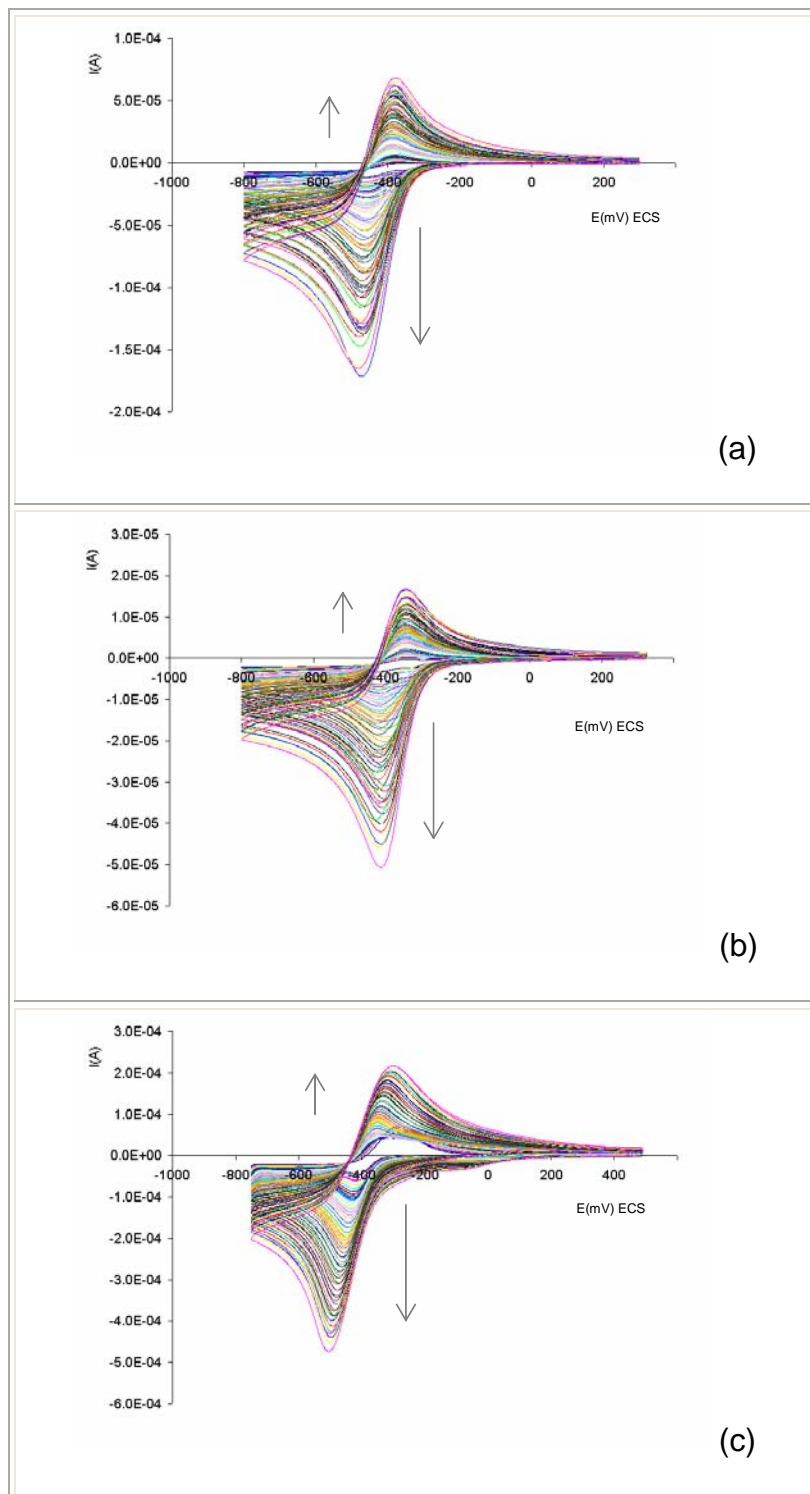
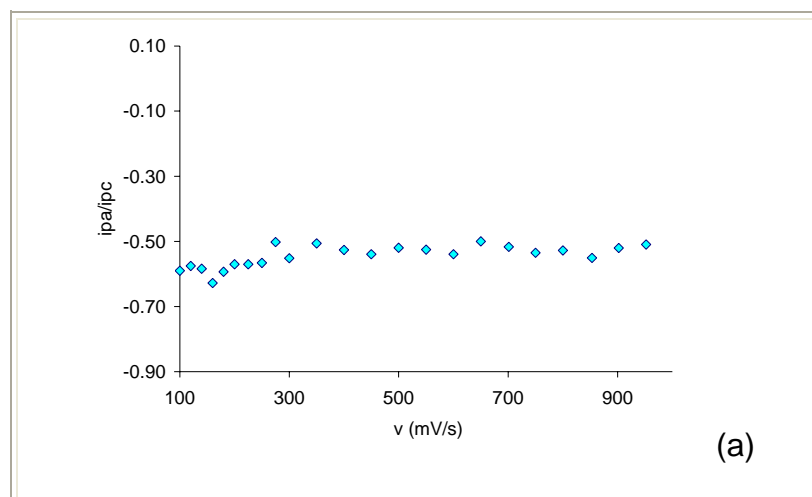


Figura 7. Voltamperometría cíclica de rojo de fenol (8.8×10^{-4} M) a diferentes velocidades de barrido de potencial en sentido catódico (10 a 1000 mV/s), para a) pasta, b) carbón vítreo y c) platino.

Con el fin de corroborar, los parámetros que permiten evidenciar el tipo de la reacción, se realiza un estudio de la variación de corriente de pico y el potencial en función de la velocidad de barrido de potencial.

3.2.1.3. Estudio del potencial y la corriente de pico en función de la velocidad

En la figura 8 se observa la relación entre la intensidad de pico anódico (i_{pa}) y la intensidad de pico catódico (i_{pc}), se puede notar que los valores de i_{pa}/i_{pc} , varían ligeramente alrededor de -0.6 V para pasta y carbón vítreo y de -0.8 para platino, lo cual es evidencia de que se recupera más de la especie electroactiva en platino, esto se puede deber a fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo.



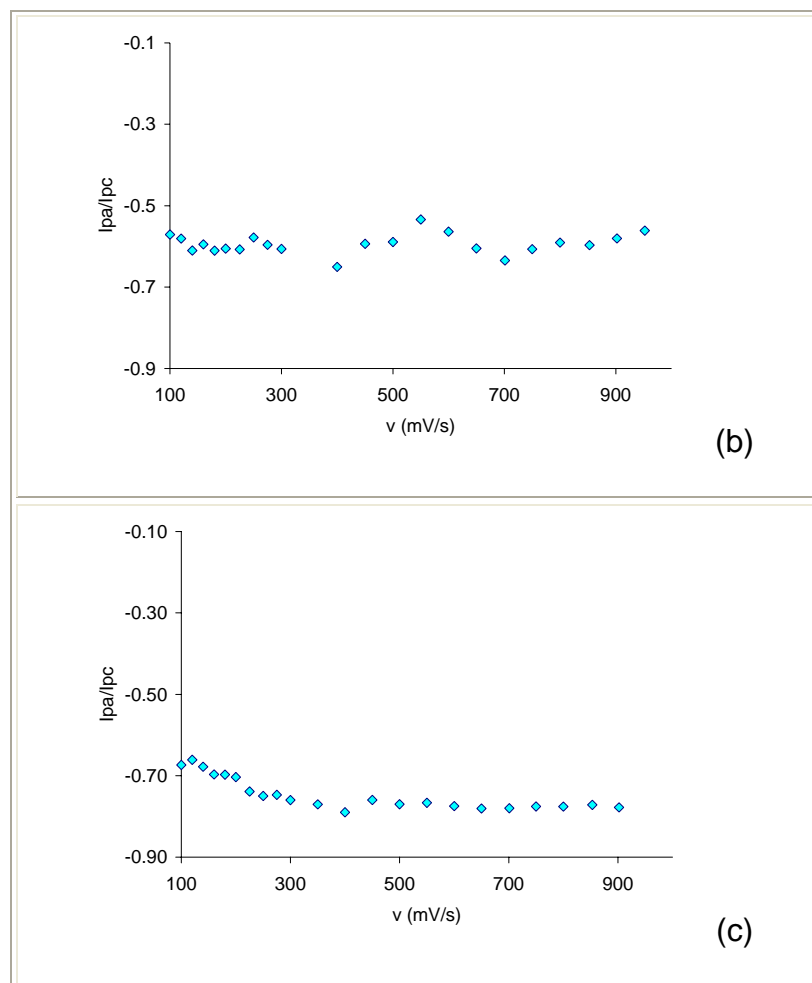


Figura 8. Gráfico de i_{pc}/i_{pa} (corriente de pico catódica/corriente de pico anódica en función de $v^{(1/2)}$) para rojo de fenol 8.8×10^{-4} M en a) pasta de carbono, b) carbón vítreo y c) platino en un intervalo de velocidades de barrido de potencial de 100 a 900 mV/s..

En la figura 9 se puede observar cómo cambia la forma de la curva voltamperométrica a la misma velocidad, en los diferentes substratos estudiados y se pueden apreciar básicamente tres picos, los cuales se encuentran marcados en la figura, además se observa como están desplazados los potenciales de pico, así como de una variación grande en la intensidad de corriente debido al cambio de superficie electroactiva. Pero lo más importante es que el pico 1 se observa sólo a velocidades pequeñas, como en esta figura (25 mV/s), y se puede asociar a una adsorción, por la

razón de que a velocidades muy bajas se puede dar tiempo que las moléculas se puedan adsorber.

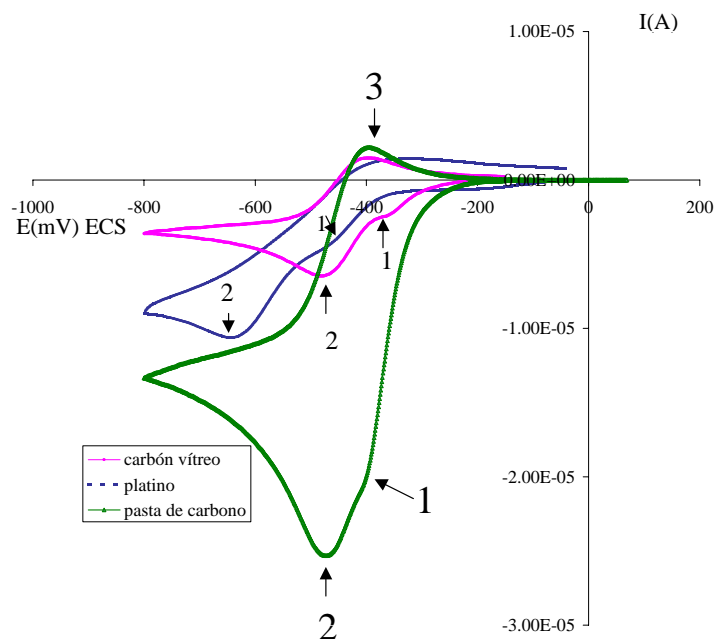


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos para rojo de fenol 8.8×10^{-4} M en tres diferentes substratos a una velocidad de 25 mV/s, barrido de potencial en sentido catódico.

En la figura 10 se pueden observar el comportamiento de la función voltamperométrica para los tres substratos. Como se puede observar en la figura, presenta una ligera disminución conforme aumenta la velocidad de barrido, este comportamiento se asocia a una reacción química posterior acoplada a la transferencia de carga

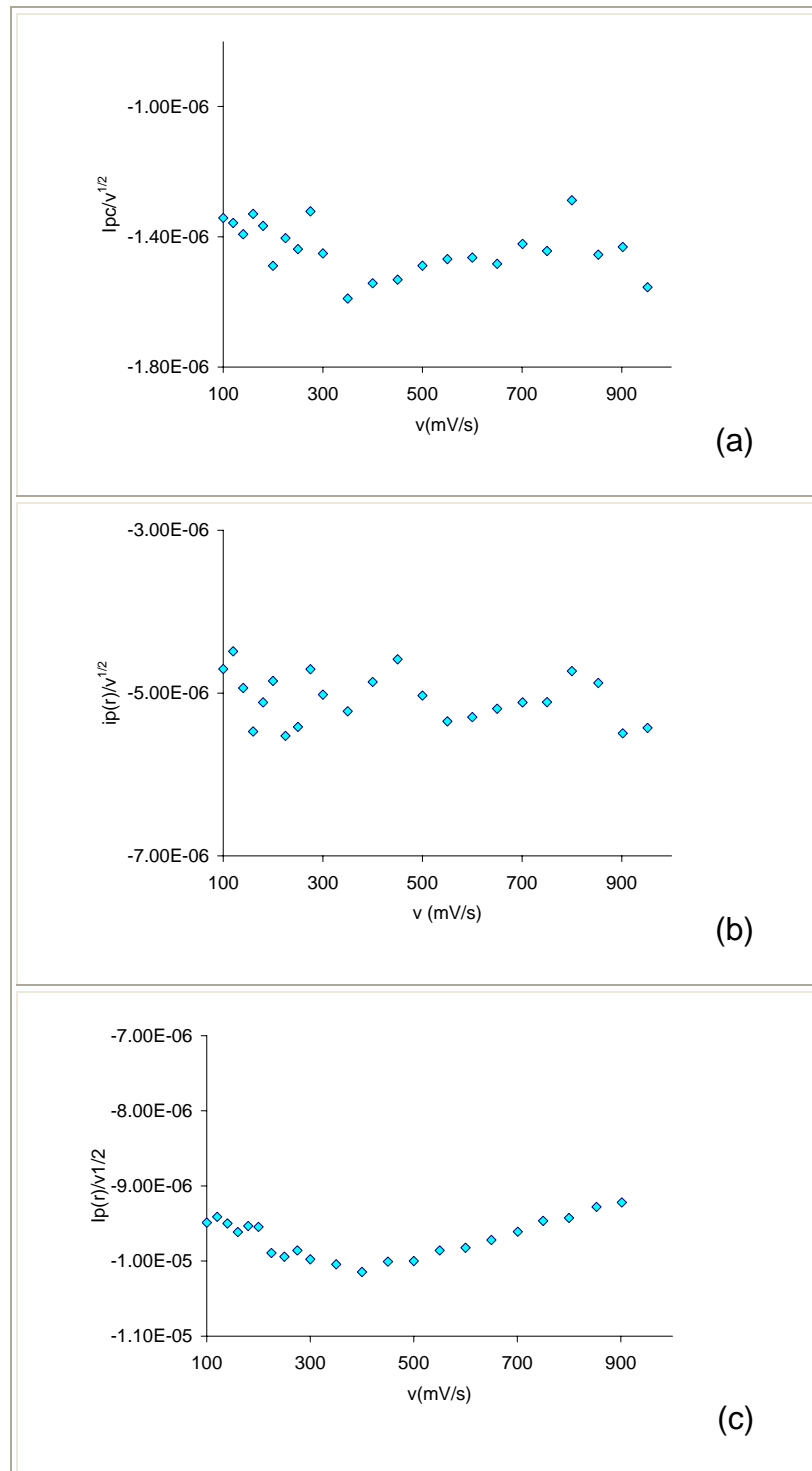


Figura 10. Gráfico de intensidad de corriente en función de $v^{1/2}$, para rojo de fenol 8.8×10^{-4} M en a) pasta de carbono, b) carbón vítreo y c) platino en un intervalo de velocidades de barrido de potencial de 10 a 1000 mV/s.

Con respecto a la variación del potencial de pico para diferentes valores de velocidad de barrido de potencial, se tiene que el potencial va desplazándose hacia potenciales negativos en todos los casos, conforme aumenta $v^{(1/2)}$, incluso en platino se tiene un comportamiento lineal, como se observa en la figura 11.

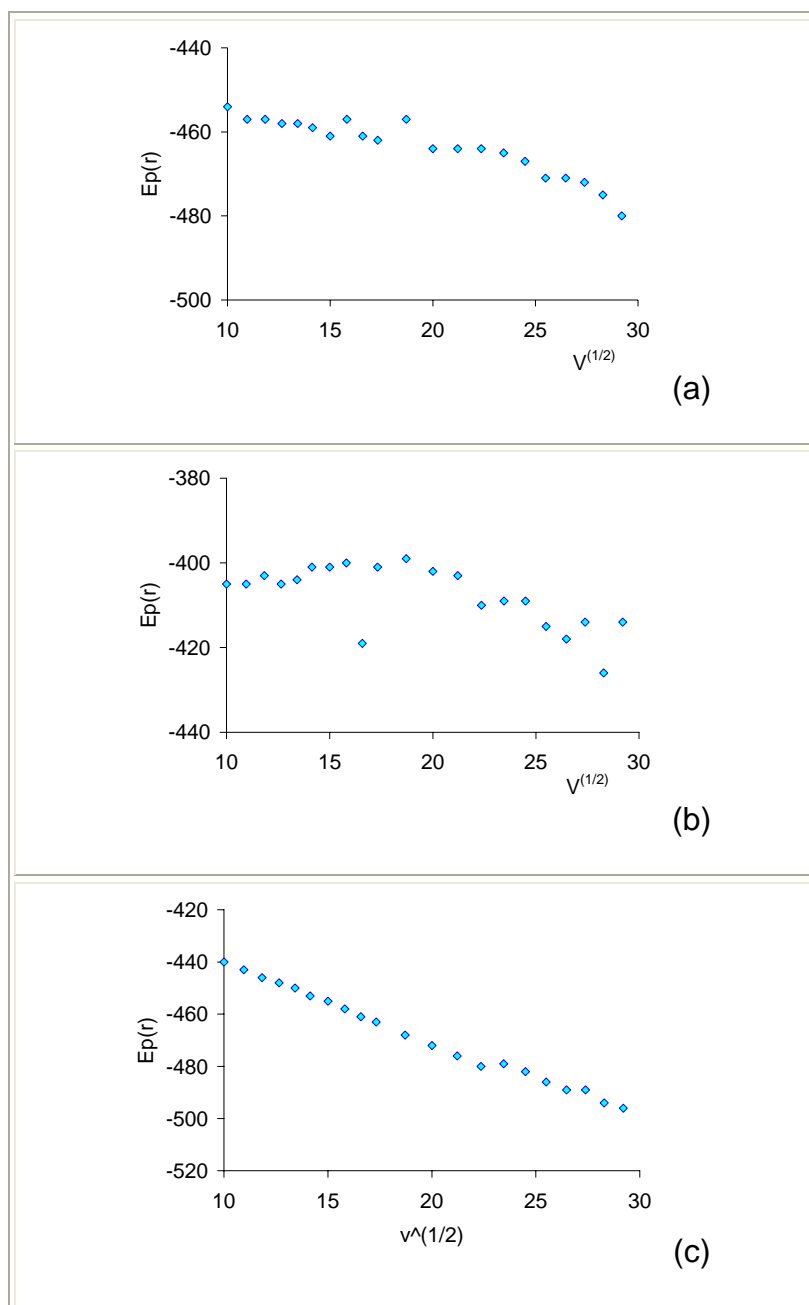
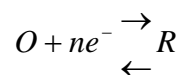


Figura 11. Valores de potencial de pico $E_p(r)$ de reducción en función de $v^{1/2}$, para rojo de fenol $8.8 \times 10^{-4} M$ en a) pasta de carbono, b) carbón vítreo y c) platino en un intervalo de velocidades de barrido de potencial de 10 a 1000 mV/s.

Este comportamiento también corrobora la reacción química posterior.



que corresponde a una reacción electroquímica seguida de una reacción química. Los resultados obtenidos cumplen los criterios propuestos por R. Greff¹. Considerando los resultados obtenidos se propone el siguiente mecanismo de reacción

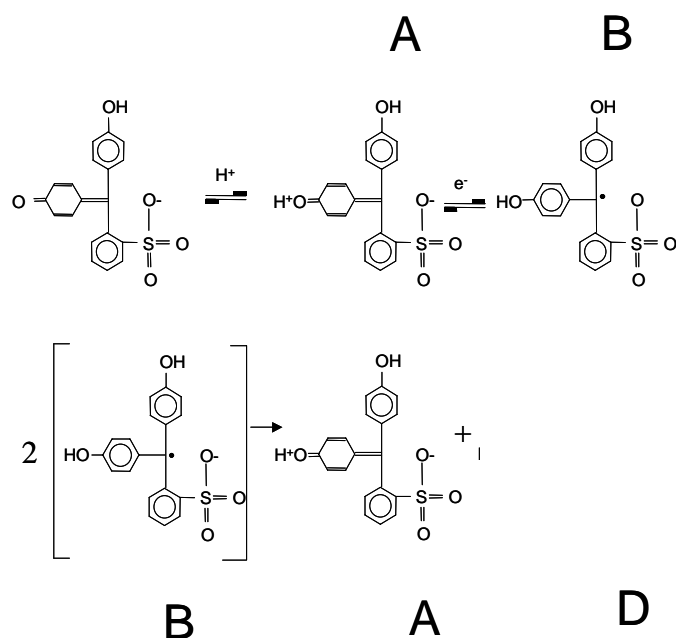


Figura 12. Posible mecanismo de reacción para la reducción del RF

¹ R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher & J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry. Edit. Ellis Horwood limited, Great Britain, 1985, pág. 195.

Como se muestra en la figura 12, en un inicio, puede haber un intercambio de H^+ con el medio, para posteriormente llevarse a cabo la reducción de la especie A a la especie B que es un radical libre, el cual dismuta y da como productos la especie A y la especie D. Se propone la formación del radical debido a que cuando se lleva a cabo el barrido de potencial a diferentes velocidades, es necesario aumentar mucho la velocidad para ver el pico de oxidación y además es congruente con el análisis de velocidad de barrido, esta especie D no se pone en evidencia cuando se lleva el barrido de potencial a sentido positivo.

3.2.2. Disco rotatorio

3.2.2.1. Cálculo del coeficiente de difusión.

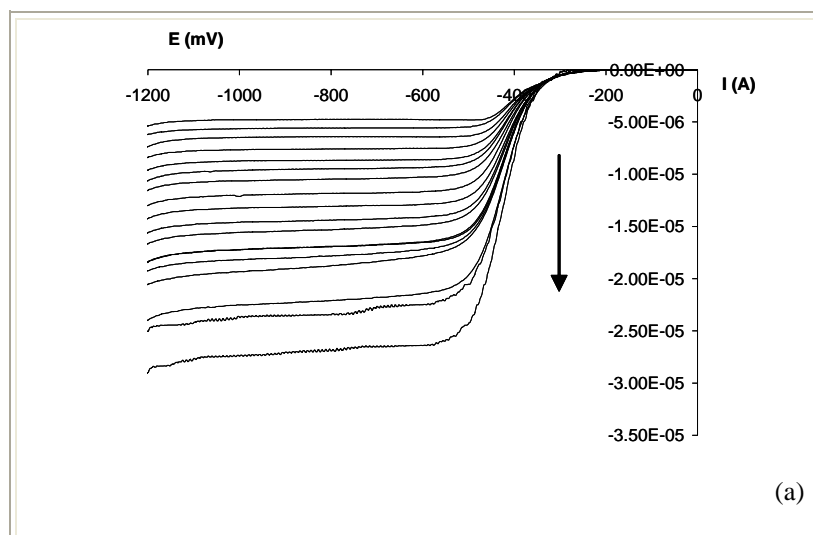
Para realizar el cálculo de la constante de velocidad de la reacción química es necesario conocer el coeficiente de difusión de la especie química, para ello se realiza el estudio de cálculo de coeficiente de difusión mediante la técnica de disco rotatorio que es la más utilizada en estos métodos.

En la figura 13 se muestra el comportamiento electroquímico típico para el RF en disco rotatorio de pasta de carbono, carbón vítreo y platino, en la figura se puede observar una sola onda a las diferentes velocidades de rotación, a partir de aquí se realizó el gráfico 14 donde se muestra la variación de la corriente límite en función de la velocidad de rotación a la un medio.

Para calcular el coeficiente de difusión se realizó la regresión lineal de i_L en función de la $\omega^{(1/2)}$ y de acuerdo a la ecuación (1) de Levich:

$$I_L = 0.62(nF)C^\circ \omega^{1/2} D^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (1)$$

donde I_L es la densidad de corriente, n es el número de electrones, F es la constante de Faraday, C° es la concentración de la especie en la solución, ω es la velocidad de rotación angular y ν es la viscosidad cinemática ($0.00875\text{cm}^2/\text{s}$).



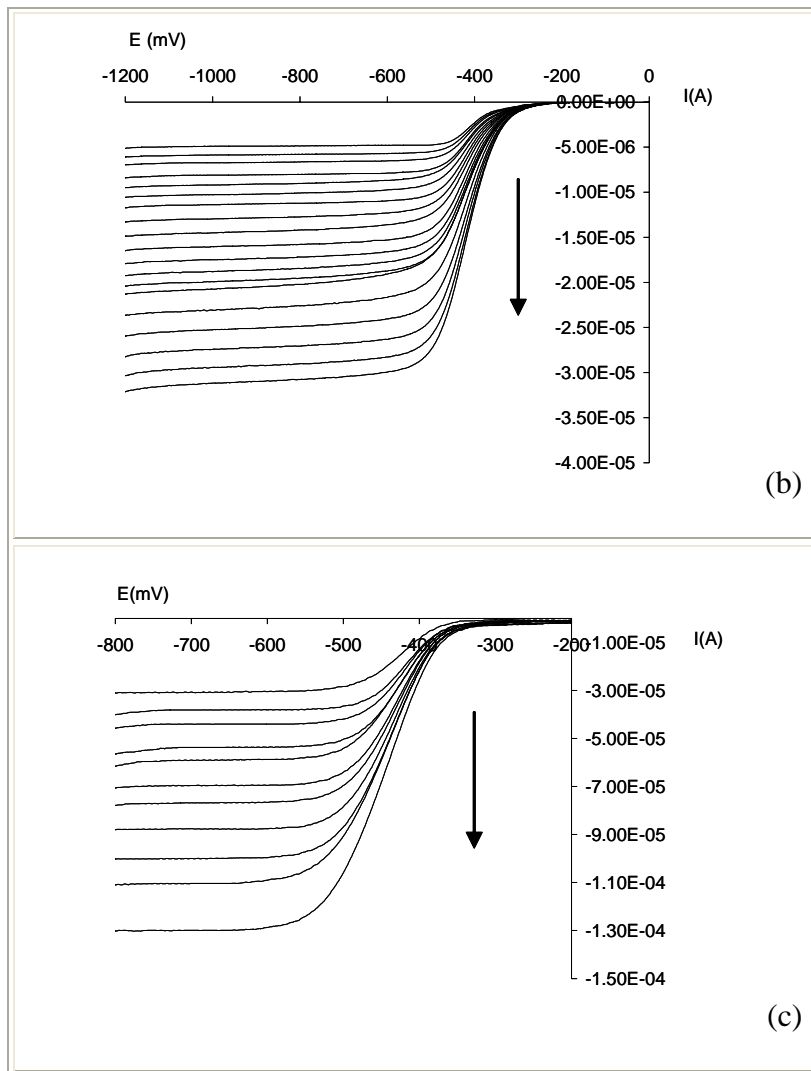


Figura 13. Voltamperogramas en disco rotatorio de y a) pasta de carbono, b) carbón vítreo y c) platino, para la reducción de RF 8.8×10^{-4} M, a diferentes velocidades de rotación (50 – 2500 rpm). El sentido de la flecha indica el aumento en la velocidad de rotación.

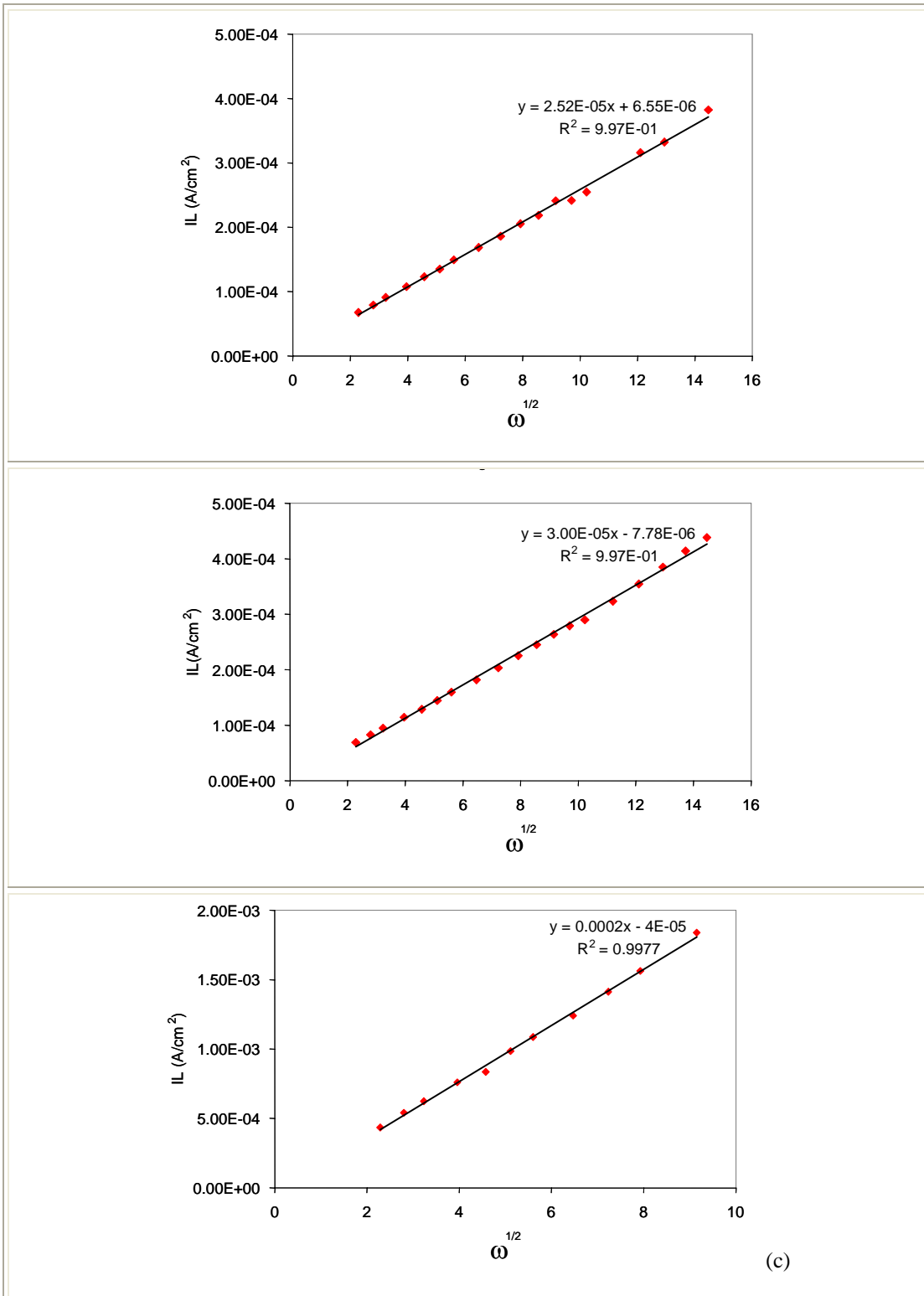


Figura 14. Gráfico de IL (densidad de corriente) en función de la velocidad de rotación angular a la un medio ($\omega^{1/2}$), para a) pasta de carbono, b) carbón vítreo y c) platino.

Del valor de la pendiente de las curvas de la figura 14 se determina el valor del coeficiente de difusión, por lo que se tienen las ecuaciones de linealidad que corresponden a pasta de carbono, carbón vítreo y platino respectivamente y presentan todas una $r^2 > 0.99$. Sin embargo, como puede observarse en la figura 14 las pendientes obtenidas difieren significativamente, por lo que la variación esperada en el coeficiente de difusión será grande.

Después de realizar los cálculos se obtienen los valores de coeficientes de difusión mostrados en la tabla 1, los coeficientes de difusión encontrados para los tres sustratos son estadísticamente diferentes, aunque los correspondientes a carbón vítreo y pasta de carbono son más similares que los obtenidos para platino que tienen una diferencia aproximadamente de una década estas diferencias se pueden deber a que no se utilizó el área real, sino el área geométrica, para el cálculo del coeficiente o por el efecto de la adsorción de la especie química en este tipo de sustratos, debido a los resultados obtenidos no se pueden utilizar estos valores para el cálculo de la constante de velocidad, y es por ello que para resolver este problema se plantea realizar el cálculo del coeficiente de difusión por otro método.

Tabla 1. Valores del coeficiente de difusión del RF determinado en tres diferentes sustratos.

Substrato	Coeficiente de difusión (D) (cm² s⁻¹)
Carbón vítreo	1.47 x 10 ⁻⁶
Pasta de carbono	1.13 x 10 ⁻⁶
Platino	7.28 x 10 ⁻⁵

3.3. Conclusiones de capítulo

Ya determinado el comportamiento espectrofotométrico para el RF, se describe su comportamiento electroquímico en solución acuosa, el cual cambia dependiendo del sustrato que se utilice, lográndose evidenciar algunos procesos mejor con un electrodo que con otro, pero en general en los tres sustratos se puede realizar el estudio de indicadores de este tipo, obteniendo resultados similares.

Y finalmente se ha calculado el coeficiente de difusión el cual es diferente en los sustratos utilizados, en este sentido, es conveniente determinar el área real, para verificar si el valor del coeficiente de difusión se homogeniza o eliminar el efecto de adsorción utilizando otro sustrato, o realizar la determinación del coeficiente de difusión con otro método.

CAPÍTULO IV
AZUL DE BROMOTIMOL



Capítulo IV

Azul de bromotimol

4.1. Estudio espectrofotométrico del sistema ABrT – H₂O

4.1.1. Variaciones de absorbancia en función del tiempo

En la figura 1 se tienen los espectros de absorción y las variaciones de absorbancia respecto al tiempo para los diferentes valores de pH estudiado, donde se puede observar que a pesar de que se tienen variaciones apreciables en el espectro de absorción, al realizar la gráfica de absorbancia en función del tiempo y calcular los porcentajes de variación (los cuales se pueden observar en la tabla 1), la ésta es pequeña, en la mayoría de los casos, menor al 5 %, pero lo que se debe tener en consideración, es que se tiene una mayor variación de la absorbancia a longitudes de onda cercanas a la zona del UV en los valores de pH básicos, obteniendo incluso, una variación a los 300 nm de 17 % en un pH = 13.7. Debido a lo anterior, para obtener los espectros de absorción que se ocupan en el cálculo de las constantes de acidez se tomó la consideración de renovar las soluciones empleadas de ABrT cada 30 minutos y en la zona básica no se llegó a valores mayores de pH de 12.5.

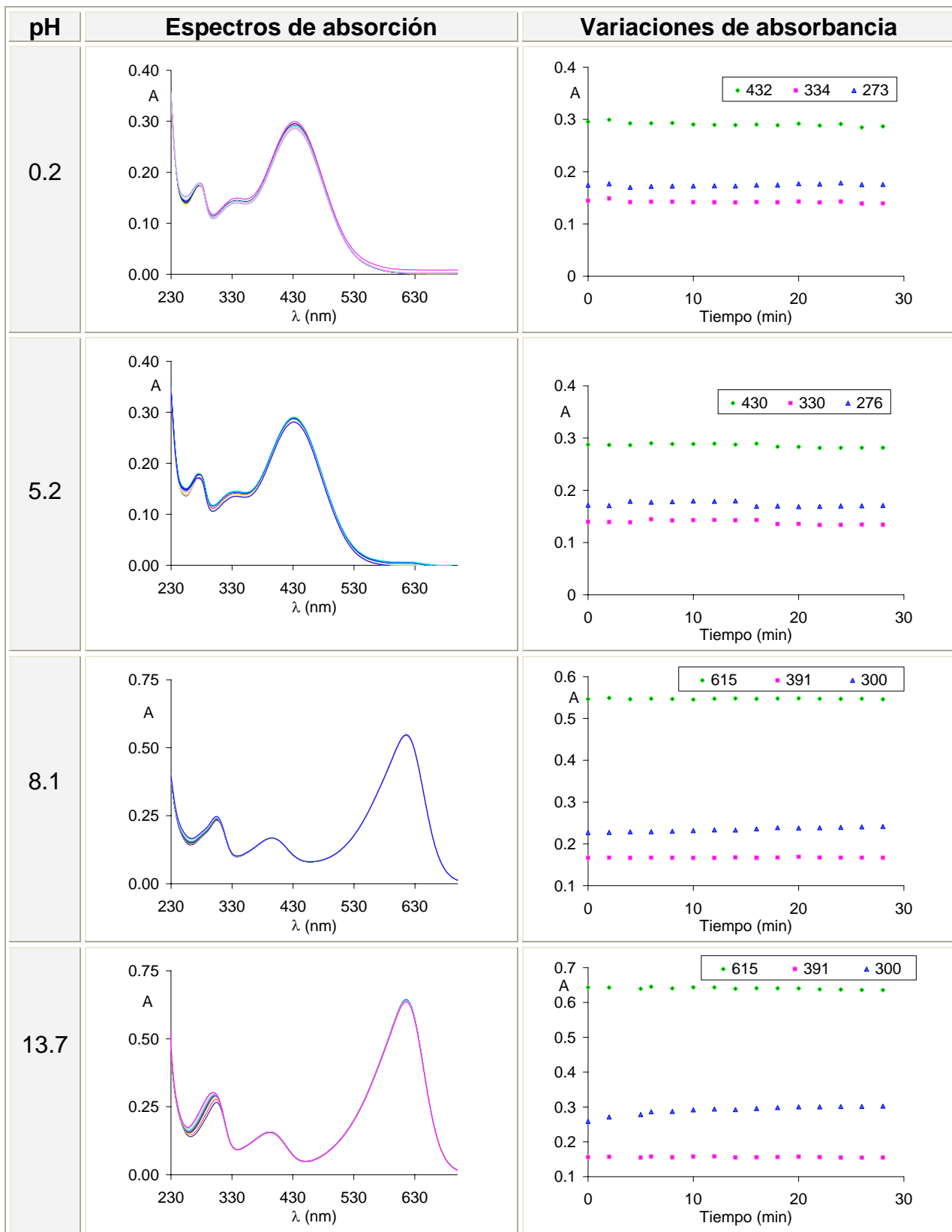


Figura 1. Espectros de absorción y variaciones de absorbancia en función del tiempo a diferentes valores de longitud de onda para azul de bromotimol 2×10^{-5} M, a diferentes valores de pH.

Tabla 1. Máximos de absorción de los espectros de la figura 1 y % de variación de absorbancia para cada uno de ellos.

pH	Máximos de absorción (nm)	% de variación de absorbancia	pH	Máximos de absorción (nm)	% de variación de absorbancia
0.2	432	3.9	8.1	615	0.1
	334	4.1		391	0.5
	273	0.6		300	7.7
5.2	430	2.5	13.7	615	1.2
	330	4.1		391	7.0
	276	0.2		300	17.0

4.1.2. Espectros de absorción

En la figura 2 se pueden observar todos los espectros de absorción para el ABrT a los diferentes valores de pH estudiados, donde se tienen básicamente 5 bandas de absorción y varios puntos isobécticos, lo cual nos permite intuir que existe una gran complejidad de especies y equilibrios involucrados en este sistema.

Para un mejor análisis de los espectros, éstos se examinan por partes en la figura 3 (a), (b) y (c), donde se puede distinguir cómo cambia el espectro en cada zona. En (a) que el cambio más apreciable es en la banda de 270 nm; en (b) se observa la mayor variación en los espectros y además se presentan dos puntos isobécticos y en (c) también se observan cambios, no tan drásticos como en (b) pero hay dos puntos isobécticos. En la tabla 2 se puede apreciar esta información

así como los valores de los máximos de absorción y puntos isobécticos de las demás zonas estudiadas. De esta información podemos analizar que se puede determinar más de un valor de pKa para el azul de bromotimol.

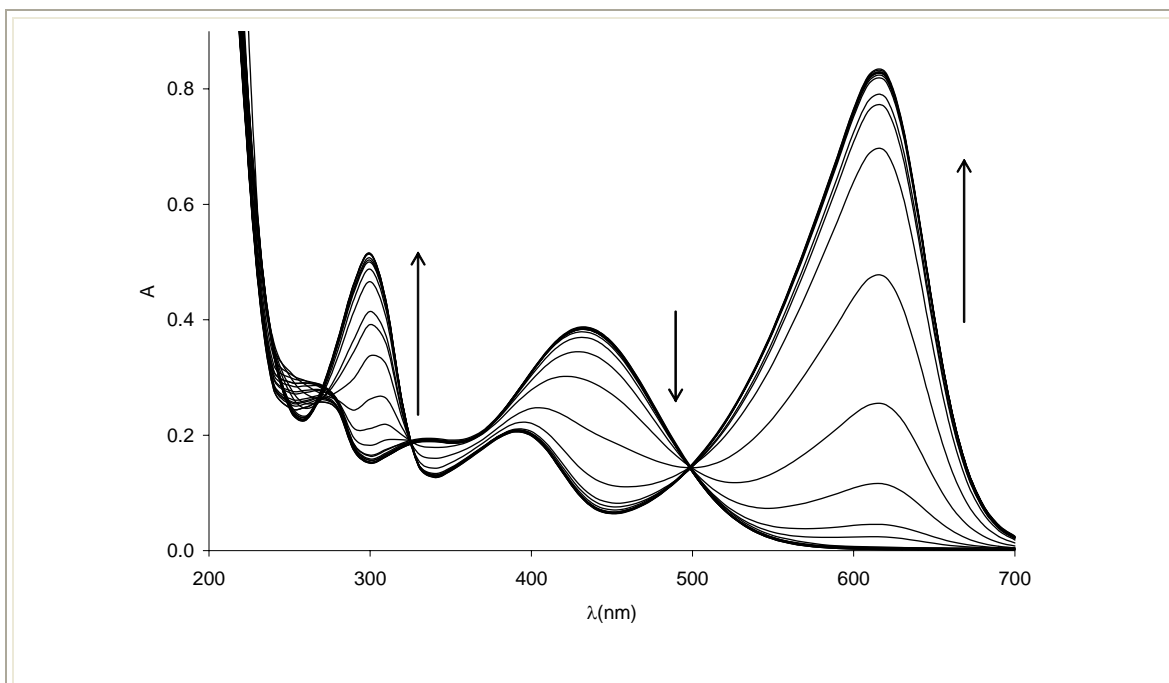


Figura 2. Espectros de absorción para azul de bromotimol 2×10^{-5} M a diferentes valores de pH. El sentido de las flecha muestra el comportamiento de la banda conforme aumenta el valor del pH.

Tabla 2. Máximos de absorbancia y puntos isobécticos en diferentes regiones de pH para el ABrT.

Región de pH estudiada	Máximos de absorción (nm)	Puntos isobécticos
0.5 a 4.0	270, 340, 430	0
5.0 a 7.0	270, 310, 430, 620	2
7.5 a 12.5	300, 390, 620	2

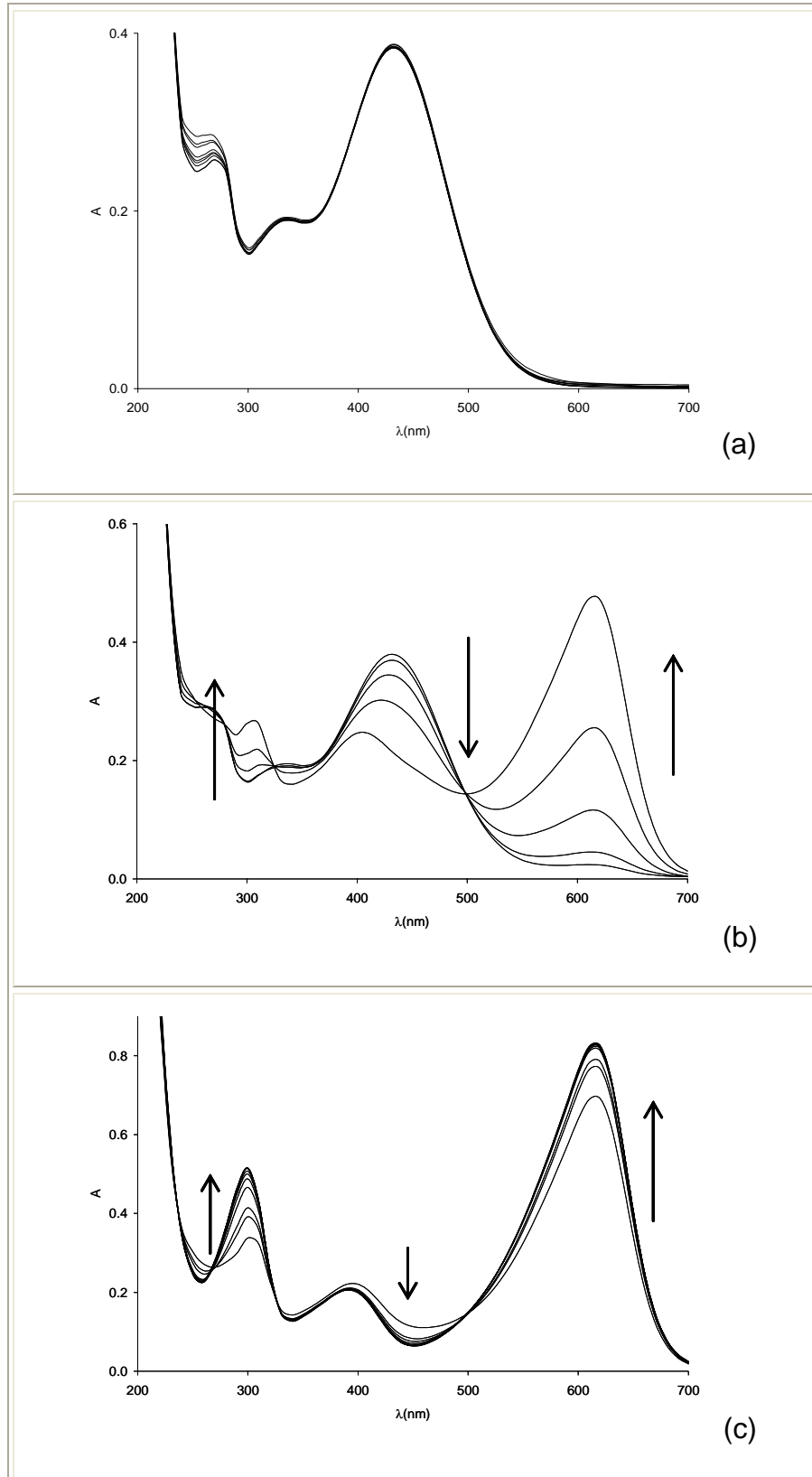


Figura 3. Espectros de absorción para el azul de bromotimol 2×10^{-5} M, por regiones de pH (a) 0.5 - 4, (b) 5 - 7 y (c) 7.5 - 12.5.

En la figura 4 se muestra el espectrograma del ABrT para una mejor visualización del comportamiento general. Donde se pueden observar las bandas de una manera mejor, ya que se muestra como cambian progresivamente en función del pH.

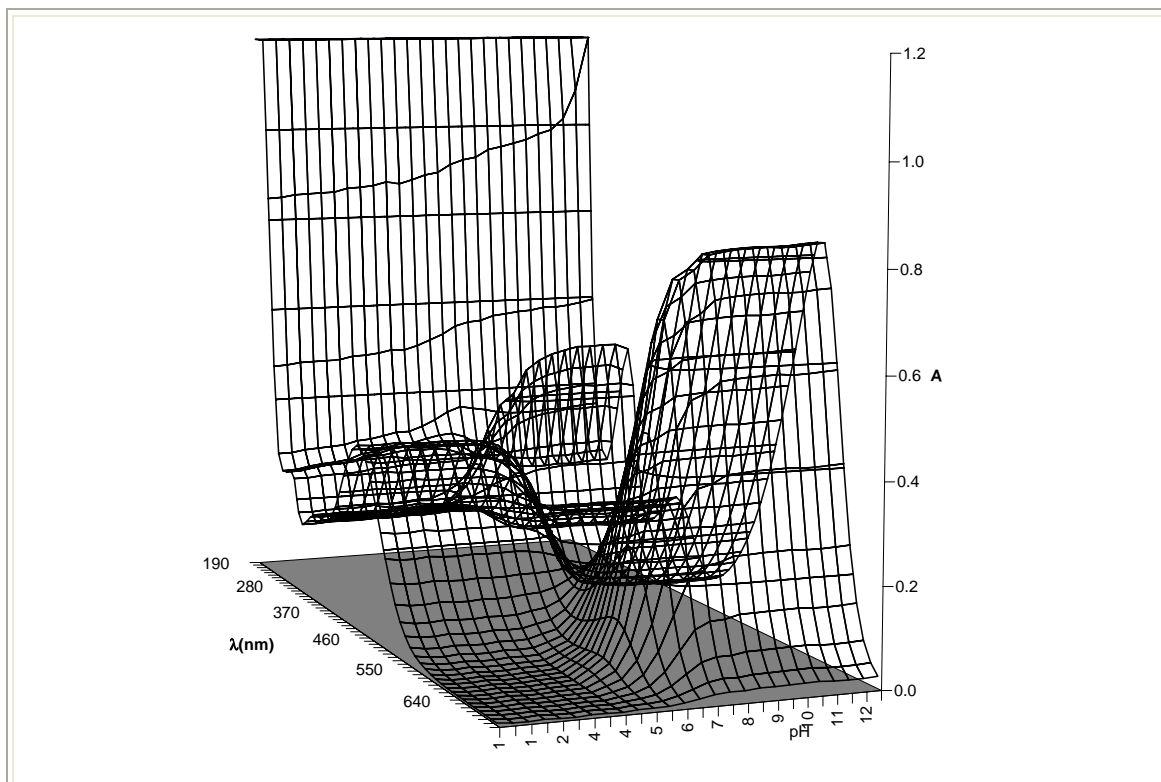


Figura 4. Espectrograma del azul de bromotimol 2×10^{-5} M a los diferentes valores de pH y longitud de onda.

4.1.3. Cálculo de las constantes de acidez

Con los datos que se presentan en la figura 4 se alimenta el programa SQUAD, obteniendo como mejor modelo el que se presenta en la tabla 3, donde se muestran los dos valores de pKa para el indicador, uno en 6.758 y otro en

8.311, y si se observa detenidamente, estos valores se encuentran en las zonas donde hay varios puntos isobéuticos (figura 3 (b) y (c)).

Tabla 3. Mejor modelo refinado por SQUAD para el azul de bromotimol 2×10^{-5} M

EQUILIBRIO	SQUAD		
	Log $\beta \pm \sigma$	$(U/n)^{(1/2)}$	σ_A
$2H + ABrT \leftrightarrow H_2ABrT$	$15.069 \pm .046$	4.6375×10^{-2}	6.5857×10^{-3}
$H + ABrT \leftrightarrow HABrT$	$8.311 \pm .044$		

Nota: U el valor de la suma de residuales al cuadrado, n es el número de espectros de absorción alimentados al programa y (σ_A) es el valor de las desviaciones de las absorbancias.

4.1.4. Simulación de los espectros de absorción

En la figura 5 y 6 se presentan la variación de concentraciones y los coeficientes de absorptividad calculados por SQUAD para los diferentes valores de pH en estudio, utilizando el modelo descrito en la tabla 3. En la figura 6, se pueden apreciar las barras de error, las cuales nos indican que se tiene un margen de error muy pequeño y por lo tanto se puede confiar en estos valores.

Una observación importante es que SQUAD está asignando casi el mismo comportamiento, de los coeficientes a las especies HABrT y ABrT, pero es importante señalar que estas dos especies presentan una misma coloración en la solución (azul) y aún así a los valores de pH de estudio, se presenta un cambio en

la zona del espectro de donde exactamente SQUAD esta marcando la diferencia entre los coeficientes de absorptividad de ambas especies.

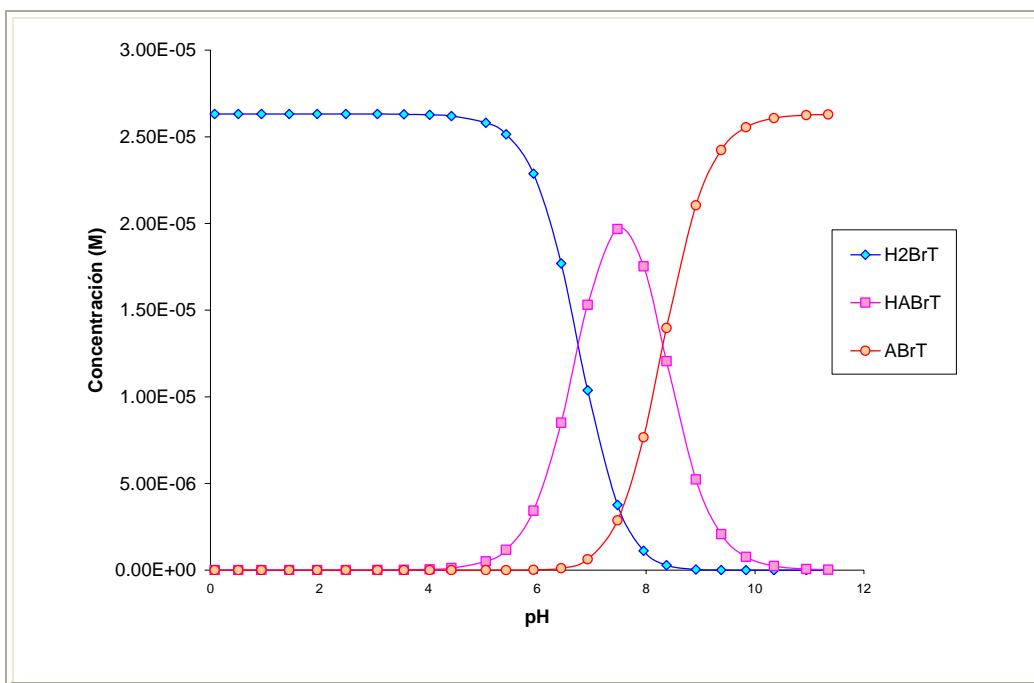


Figura 5. Variación de las concentraciones para las diferentes especies de azul de bromotimol en función de pH.

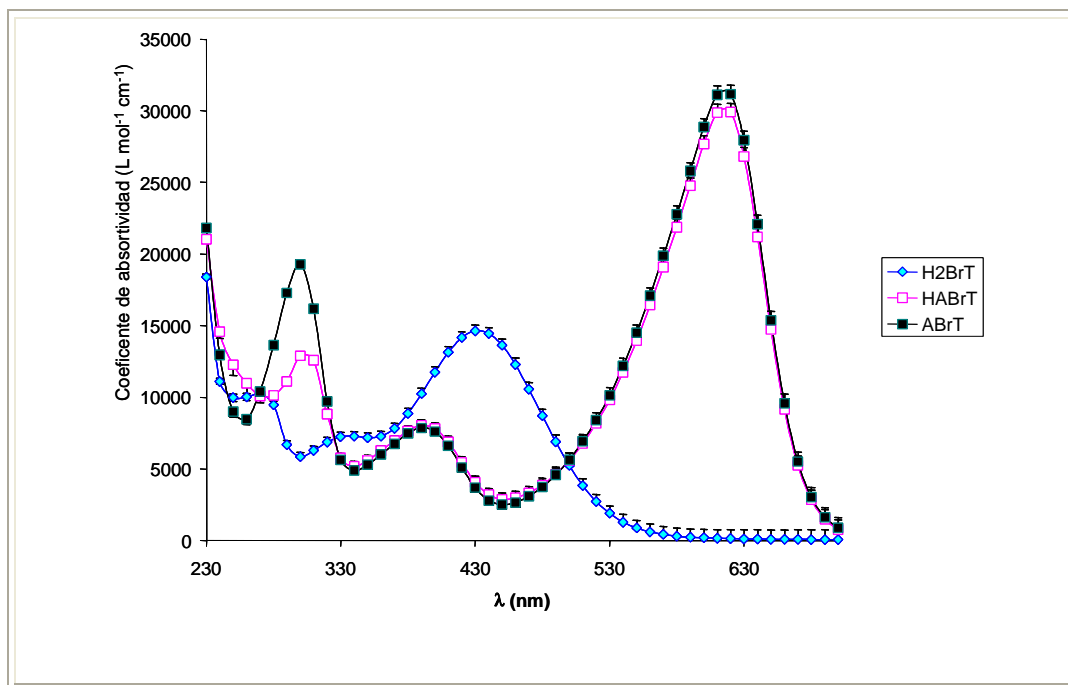


Figura 6. Coeficientes de absorptividad para las diferentes especies de azul de bromotimol a las diferentes longitudes de onda en estudio.

Utilizando los valores de las concentraciones de las especies reportadas en la figura 5 y los coeficientes de la figura 6 se construyeron los espectros de absorción simulados a tres diferentes valores de pH, utilizando la ley de aditividad.

En la figura 7 se presenta la comparación de los espectros simulados y los espectros experimentales a los valores de pH de 1.444, 6.927 y 9.836, observándose una excelente correlación entre ellos, con lo que se puede concluir que el modelo propuesto describe apropiadamente la información experimental.

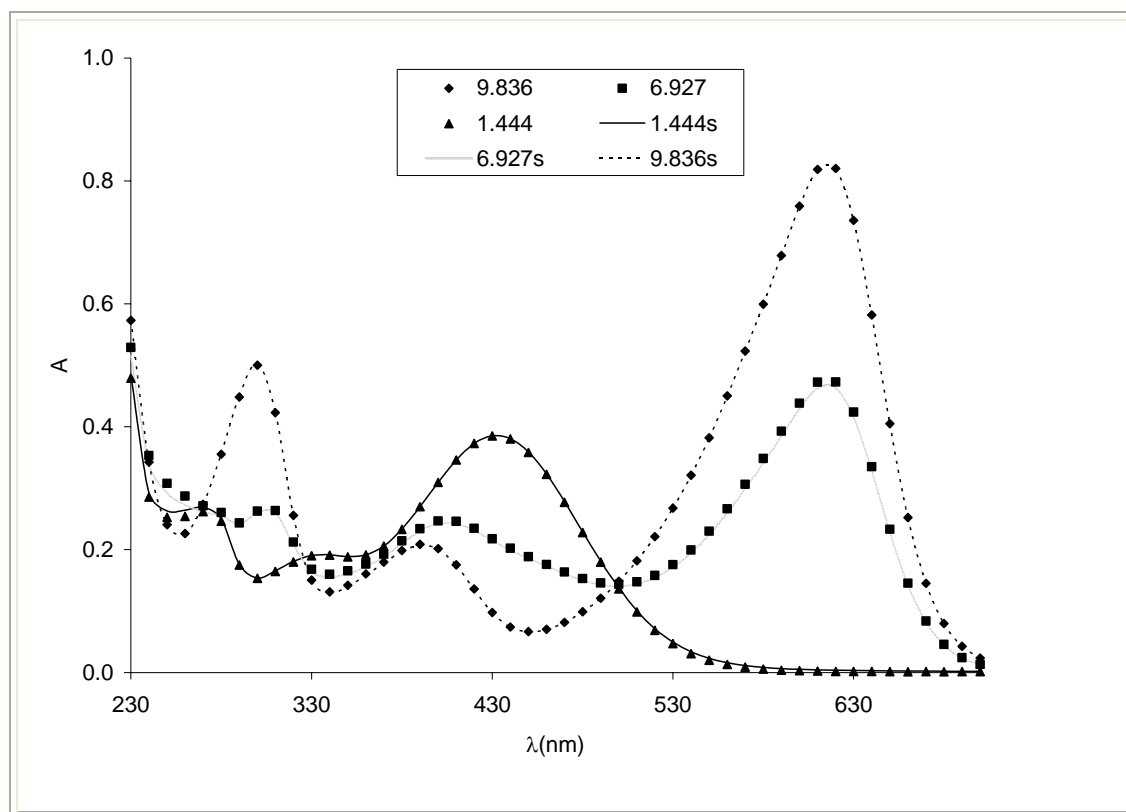


Figura 7. Espectros de absorción experimentales y simulados para el azul de bromotimol 2×10^{-5} M a tres diferentes valores de pH.

4.3. Conclusiones de capítulo.

Utilizando datos espectrofotométricos y el programa computacional SQUAD, se han calculado dos valores de \log de β para el ABrT siendo éstos de 15.069 ± 0.046 para el equilibrio $2\text{H} + \text{ABrT} \leftrightarrow \text{H}_2\text{ABrT}$ y 8.311 ± 0.044 para el equilibrio $\text{H} + \text{ABrT} \leftrightarrow \text{HABrT}$ y se han realizado simulaciones, determinando que los valores de las constantes determinadas describen apropiadamente la información experimental. Lo anterior es de gran importancia, debido a que en la literatura se reporta un solo valor.

CAPÍTULO V
NARANJA DE XILENOL



Capítulo V

Naranja de xilenol

El naranja de xilenol (NX) es uno de los indicadores más estudiados de la familia de las sulfonftaleínas, debido a que en su estructura (ver anexo 2), tiene grupos que de una manera más fácil permiten formar complejos con metales.

5.1. Estudio espectrofotométrico del sistema NX – H₂O

5.1.1. Variaciones de absorbancia en función del tiempo

Se realizaron estudios de absorbancia en función del tiempo para NX a valores de pH de 0.2 y 13.0.

En la figura 1 se pueden observar los espectros de absorción a los dos valores de pH estudiados para el NX, donde podemos indicar que se tiene poca variación en las bandas de absorción, y los valores de λ_{\max} se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Máximos de absorción de los espectros de la figura 2 y % de variación de absorbancia para cada uno de ellos.

pH	λ_{\max} (nm)	% de variación de absorbancia	
		60 min	30 min
0.2	436	0.2	0.1
	271	6.1	3.4
13.7	583	0.1	0.2
	370	1.1	0.1
	296	7.1	3.7

Al estudiar los resultados presentados en la figura 1 y tabla 1, se puede decir que las variaciones debidas al tiempo no son muy grandes (la mayoría menores al 2 %) por lo que se pueden trabajar los sistemas a los diferentes valores de pH, pero preparando soluciones cada 30 min.

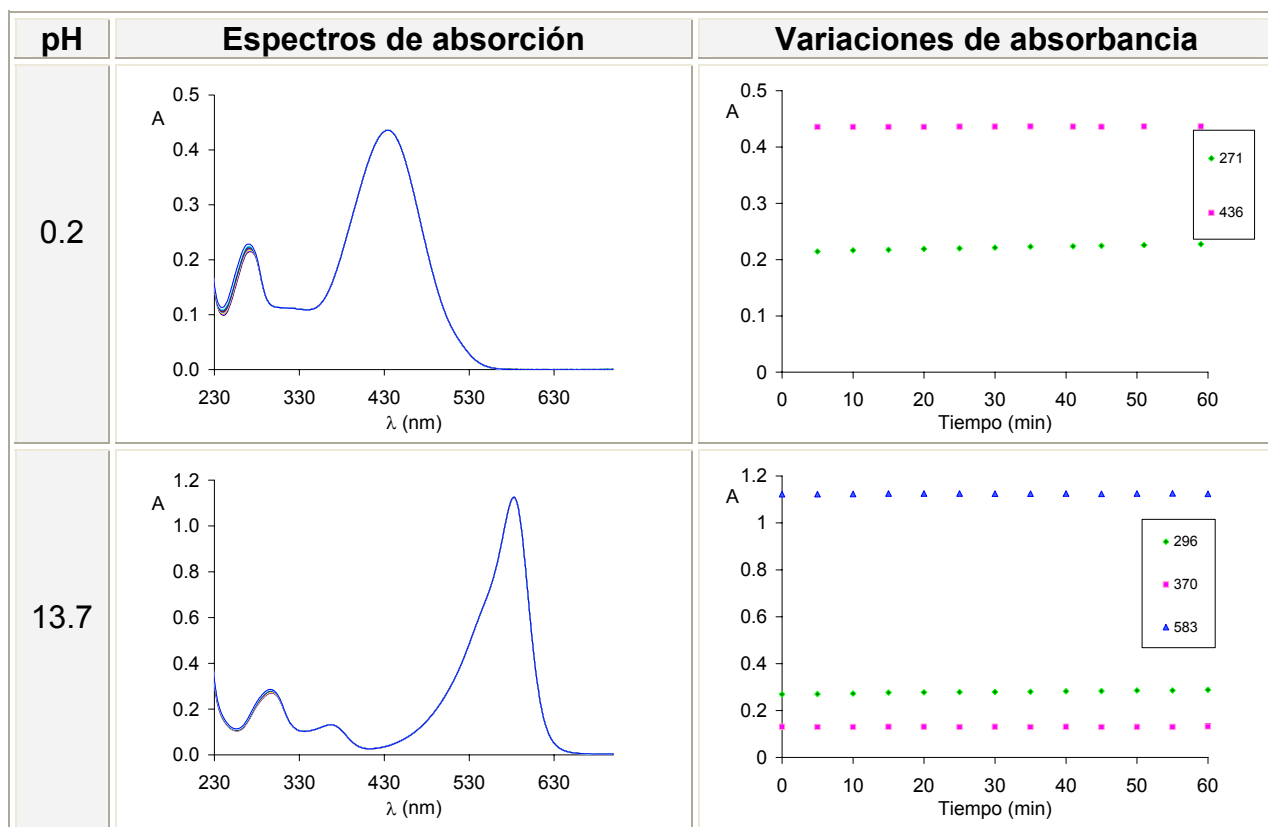


Figura 1. Espectros de absorción y variaciones de absorbancia en función del tiempo a diferentes valores de longitud de onda para naranja de xilenol 2×10^{-5} M a diferentes valores de pH.

5.1.2. Espectros de absorción

En la figura 2 se pueden observar los espectros de absorción a los diferentes valores de pH, donde podemos ver que se tienen 7 bandas de

absorción y varios puntos isobásticos de los cuales se aprecian sus valores máximos de longitud de onda en la tabla 2, observando en las bandas de absorción 3 y 4 un desplazamiento batocrómico del máximo. La tendencia es la misma que se ha observado en la familia de sulfonftaleínas, aunque se podría resaltar que una de las diferencias más visibles es en la banda que aparece a 580 nm, donde se observan varios puntos isobásticos, que no se habían observado en indicadores de la familia. Dada la complejidad del espectro de absorción se analiza por regiones de pH.

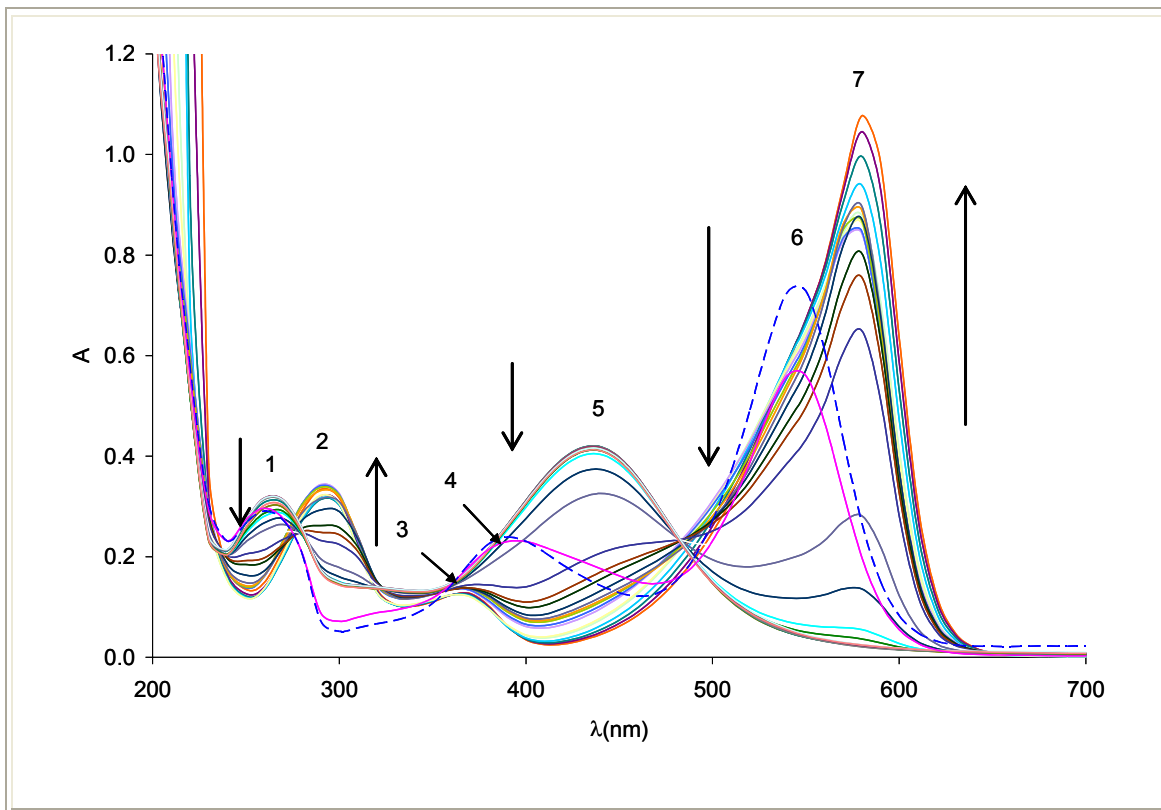


Figura 2. Espectros de absorción para naranja de xilenol 2×10^{-5} M a diferentes valores de pH.

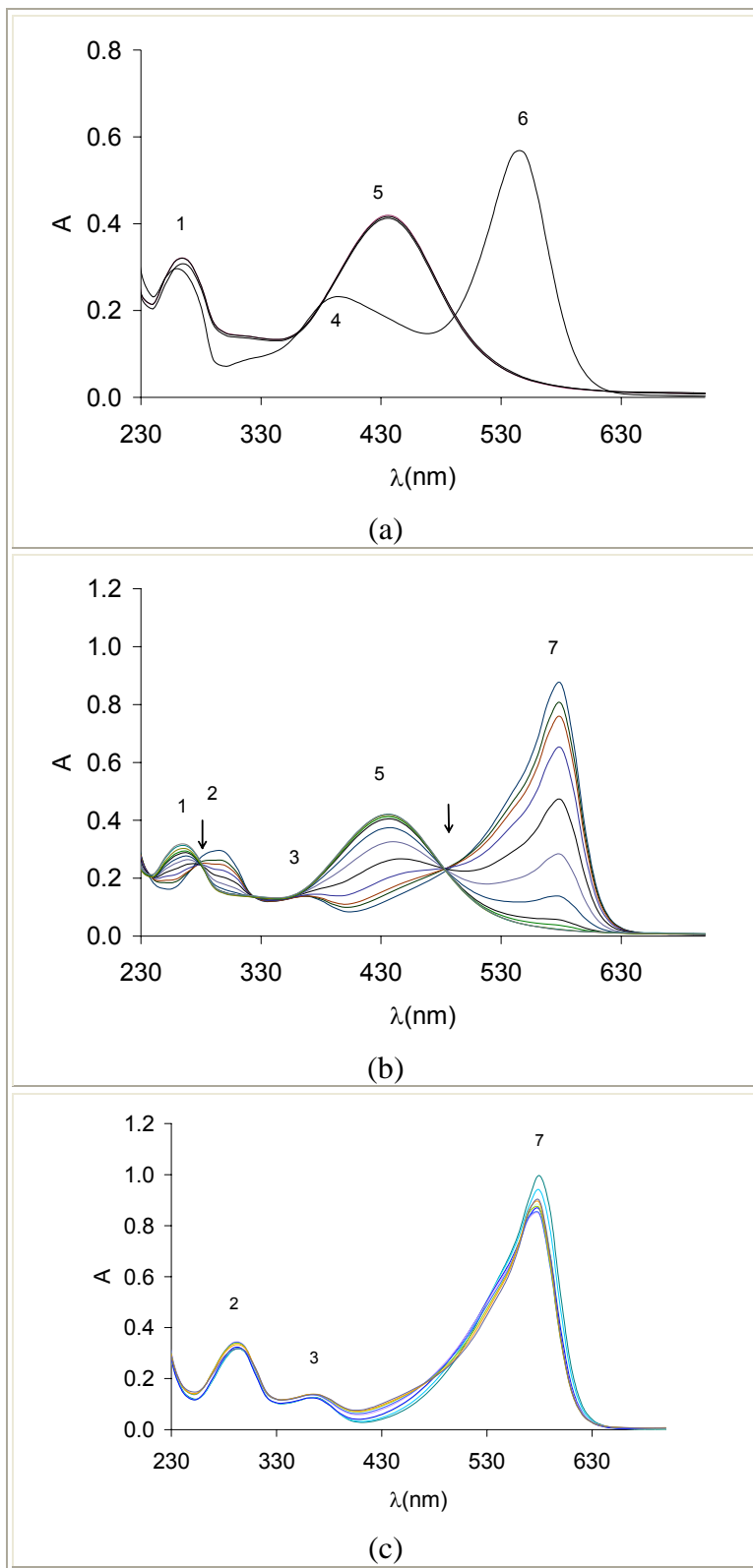


Figura 3. Espectros de absorción para naranja de xilenol 2×10^{-5} M. a valores de pH entre (a) (0.5 - 2.0), (b) (2.5 - 8.0) y (c) (8.5 - 12.5).

Tabla2. Valores de $\lambda_{(\max)}$ para cada una de las bandas del NX*.

Banda de absorción	$\lambda_{(\max)}$ (nm)
1	260
2	290 - 300
3	370
4	390 -400
5	440
6	550
7	580

*en la figura 2.

En la figura 3 se muestran los espectros de absorción por regiones de pH.

En la figura 3 (a), se observan dos puntos isobécticos, donde se tiene que aún acotando el pH se presentan tres valores máximos de absorbancia, en 270, 320 y 400 y 440 nm.

A valores de pH entre 2.5 y 8.0 se observan cinco bandas con valores máximos en 260, 290 370, 440 y 580 nm, además de una gran variación en la absorbancia y en esta región hay dos puntos isobécticos.

A valores de pH entre 8.5 y 12.5 se tienen al igual que en los casos anteriores tres bandas en 290, 370 y 580 nm. Y en esta zona no se pueden observar con claridad los puntos isobécticos.

En la figura 4 se muestra el espectrograma del NX para una mejor visualización del comportamiento general.

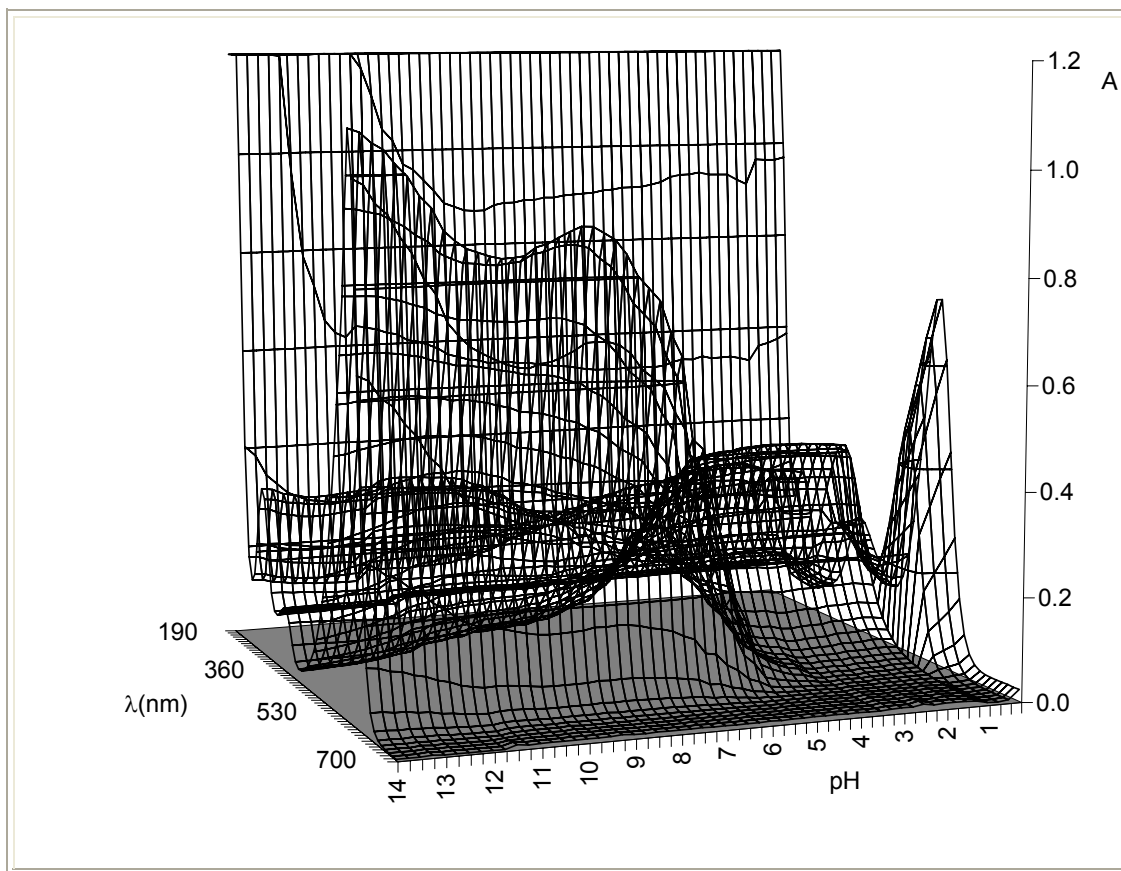


Figura 4. Espectrograma del naranja de xilenol 2×10^{-5} M a los diferentes valores de pH y longitud de onda.

5.1.3. Cálculo de las constantes de acidez

Con los datos que se presentan en la figura 4 se alimenta el programa SQUAD, obteniendo como mejor modelo el que se presenta en la tabla 3, el cual incluye cinco valores de \log de β para los equilibrios H_xNX .

Tabla 3. Mejor modelo refinado por SQUAD para el naranja de xilenol 2×10^{-5} M a fuerza iónica variable.

EQUILIBRIO	SQUAD		
	$\log \beta \pm \sigma$	$(U/n)^{(1/2)}$	σ_A
$H + NX \leftrightarrow HNX$	11.682 ± 0.044	1.2743×10^{-2}	1.3050×10^{-3}
$2H + NX \leftrightarrow H_2NX$	21.237 ± 0.044		
$3H + NX \leftrightarrow H_3NX$	29.102 ± 0.053		
$4H + NX \leftrightarrow H_4NX$	35.158 ± 0.062		
$5H + NX \leftrightarrow H_5NX$	40.120 ± 0.102		

Nota: U el valor de la suma de residuales al cuadrado, n es el número de espectros de absorción alimentados al programa y (σ_A) es el valor de las desviaciones de las absorbancias.

De la estructura de la molécula podemos observar que se pueden obtener hasta seis valores de pKa para el NX, pero en este caso con los datos obtenidos y el número de espectros que se le pueden alimentar a SQUAD solamente podemos refinar cinco valores para las constantes, esto podría ser debido a que los espectros de absorción se están proporcionando al programa sólo cada 0.5 unidades de pH.

Por lo que, de la tabla 3 se pueden obtener los siguientes valores de pKa para el NX, $pK_{a1} = 4.962 \pm 0.15$, $pK_{a2} = 6.056 \pm 0.105$, $pK_{a3} = 7.865 \pm 0.097$, $pK_{a4} = 9.556 \pm 0.088$ y $pK_{a5} = 11.682 \pm 0.044$.

Los valores reportados hasta entonces para el NX están descritos en la tabla A1.2, como se puede analizar hay mucha variación en los resultados. En

relación de la variación de los valores obtenidos en este trabajo, con los reportados, se puede argumentar la diferencia en fuerzas iónicas y técnicas utilizadas.

5.1.4. Simulación de los espectros de absorción

En la figura 5 y 6 se presentan las concentraciones y los coeficientes de absorptividad calculados por SQUAD para los diferentes valores de pH en estudio, utilizando el modelo descrito en la tabla 3. En la figura 6, se pueden apreciar las barras de error, las cuales nos indican que se tiene un margen de error pequeño y por lo tanto se puede confiar en estos valores. Una observación importante es que SQUAD está asignando casi el la misma forma de los coeficientes de las especies H_3NX , H_2NX , HNX y NX , pero es importante señalar que estas cuatro especies presentan una misma coloración en la solución (morado) mientras que las especie H_5NX presenta una coloración amarilla y H_4NX una coloración roja y aún así a los valores de pH de estudio, se presenta un cambio en la zona del espectro de donde exactamente SQUAD está marcando la diferencia entre los coeficientes de absorptividad de las especies.

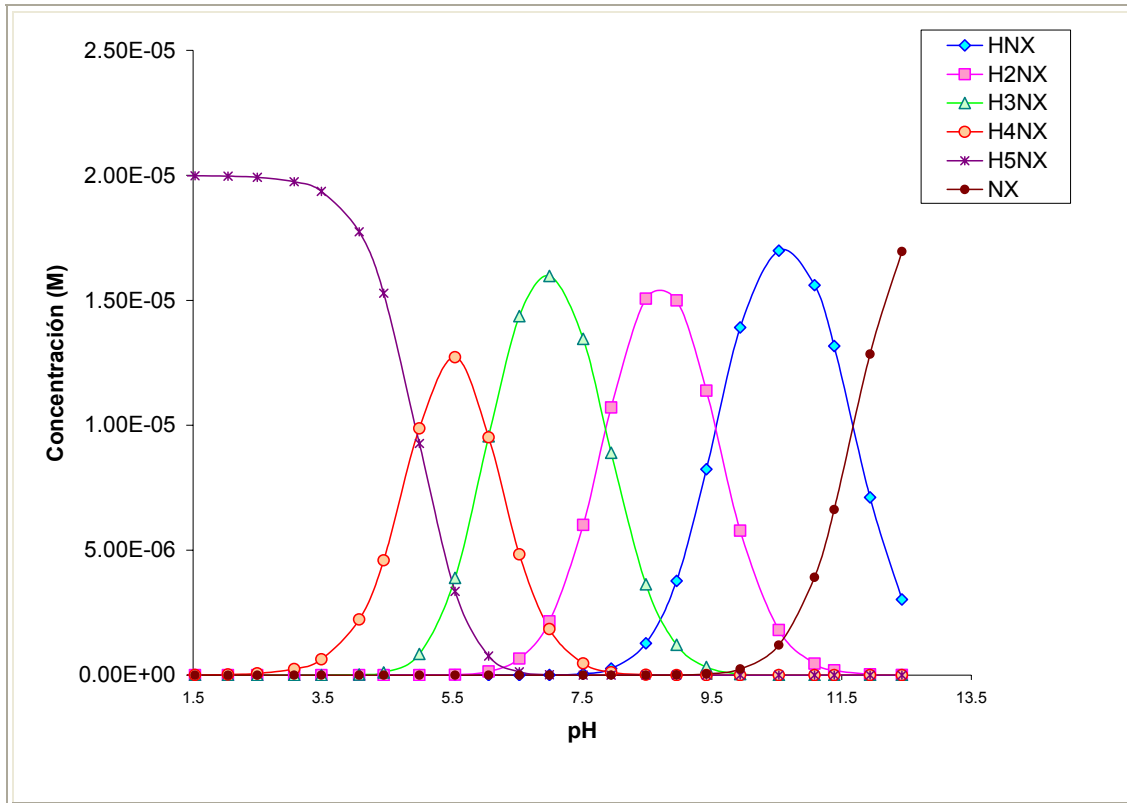


Figura 5. Variación de las concentraciones para las diferentes especies de naranja de xilenol en función de pH.

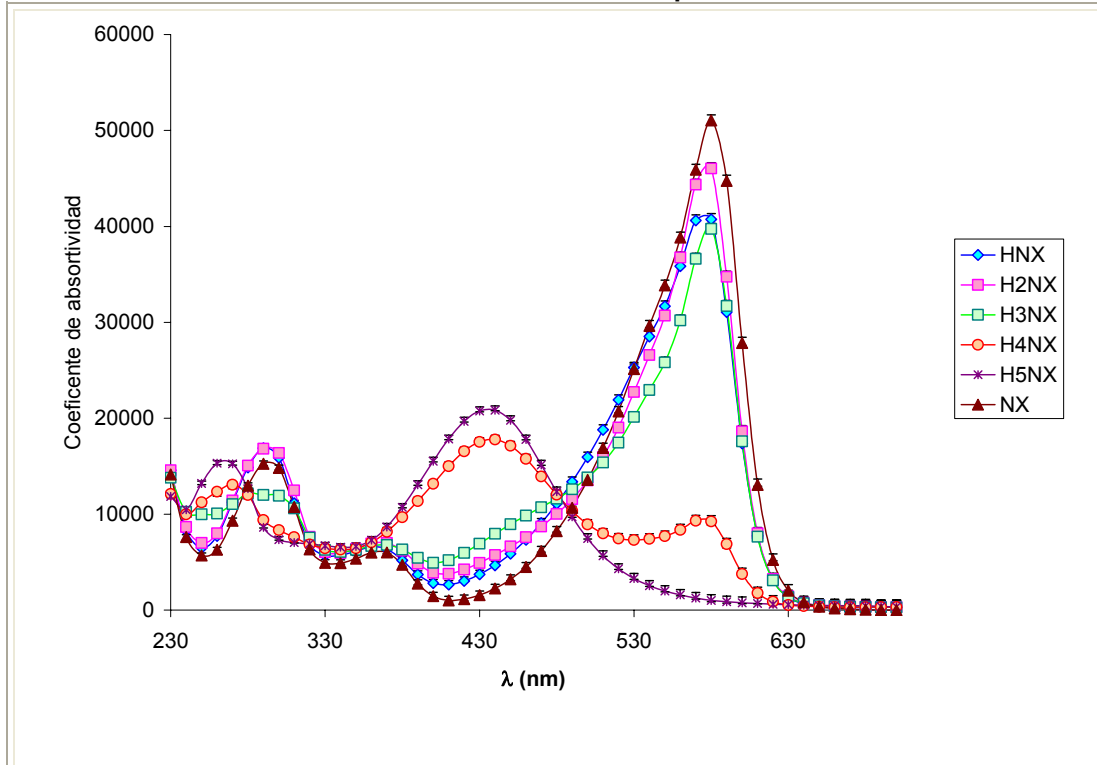


Figura 6. Coeficientes de absorptividad para las diferentes especies de naranja de xilenol a las diferentes longitudes de onda en estudio.

Con los datos de las figuras 5 y 6 se construyeron los espectros de absorción simulados a tres diferentes valores de pH. En la figura 7 se presenta la comparación de los espectros simulados y los espectros experimentales a los valores de pH de 9.93, 6.99 y 1.53, observándose una excelente correlación entre ellos, con lo que se puede concluir que el modelo propuesto describe apropiadamente la información experimental.

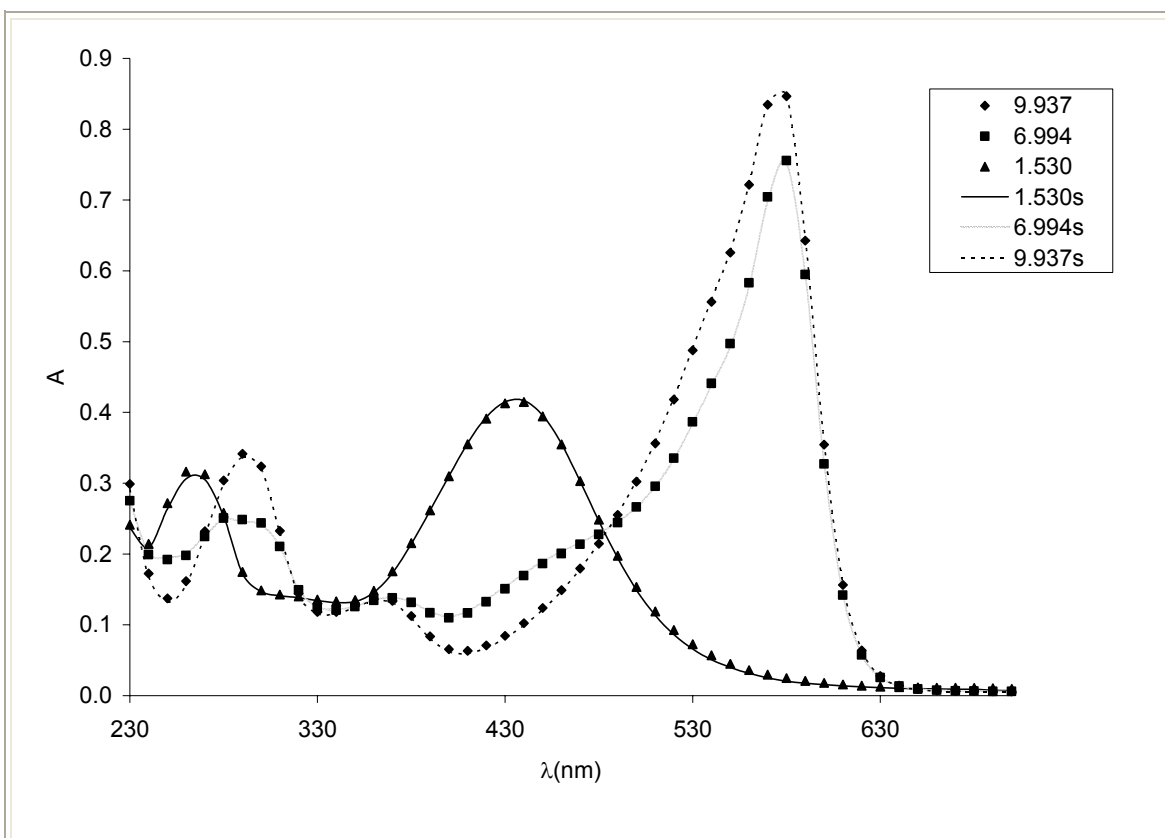


Figura 7. Espectros de absorción experimentales y simulados para el naranja de xilenol 2×10^{-5} M, en tres diferentes valores de pH.

5.2. Conclusiones de capítulo

Se ha determinado el comportamiento espectrofotométrico para el NX, en el cual existe una gran complejidad en los espectros de absorción. Se ha utilizado el programa computacional SQUAD y se han calculado cinco valores de log de β para el NX, utilizando: H_nNX : log de $\beta_5 = 40.12 \pm 0.10$, log de $\beta_4 = 35.158 \pm 0.062$, log de $\beta_3 = 29.102 \pm 0.053$, log de $\beta_2 = 21.237 \pm 0.044$, log de $\beta_1 = 11.682 \pm 0.044$. Verificándose que el modelo encontrado describe apropiadamente la información espectrofotométrica. Es muy importante el contar con esta información, ya que en trabajos posteriores a esta tesis se realizarán cálculos de las constantes de complejación del NX con metales, con este mismo método.

CAPÍTULO VI
AZUL DE METILTIMOL



Capítulo VI

Azul de metiltimol

El azul de metiltimol (AMT), es más usado que el NX, por su capacidad para atrapar metales, ya que, como se puede observar en las figuras del anexo 2, la única diferencia estructural entre el NX y el AMT son dos grupos isopropilo.

6.1. Estudio espectrofotométrico del sistema AMT – H₂O

6.1.1. Variaciones de absorbancia en función del tiempo

Al realizar los estudios de absorbancia en función del tiempo para azul de metiltimol se obtiene la información mostrada en la figura 1, donde, se tienen los espectros de absorción y las variaciones de absorbancia en función del tiempo para los valores de pH estudiados. Si se analiza esta información junto con la de la tabla 1, podemos decir que las variaciones debidas al tiempo no son muy grandes (la mayoría menores al 2%) por lo que se pueden trabajar los sistemas a los diferentes valores de pH, pero preparando soluciones cada 30 min.

También se puede notar en la tabla 2, que en varias bandas 2 y 4 se presenta un efecto batocrómico, debido posiblemente al efecto del pH que está influyendo en la estructura de la molécula

Tabla 1. Máximos de absorción de los espectros de la figura 1 y % de variación de absorbancia.

pH	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	% de variación de absorbancia (30 min)
0.2	442	0.2
	346	1.3
	270	7.1
13.9	614	0.3
	381	1.7
	300	6.9

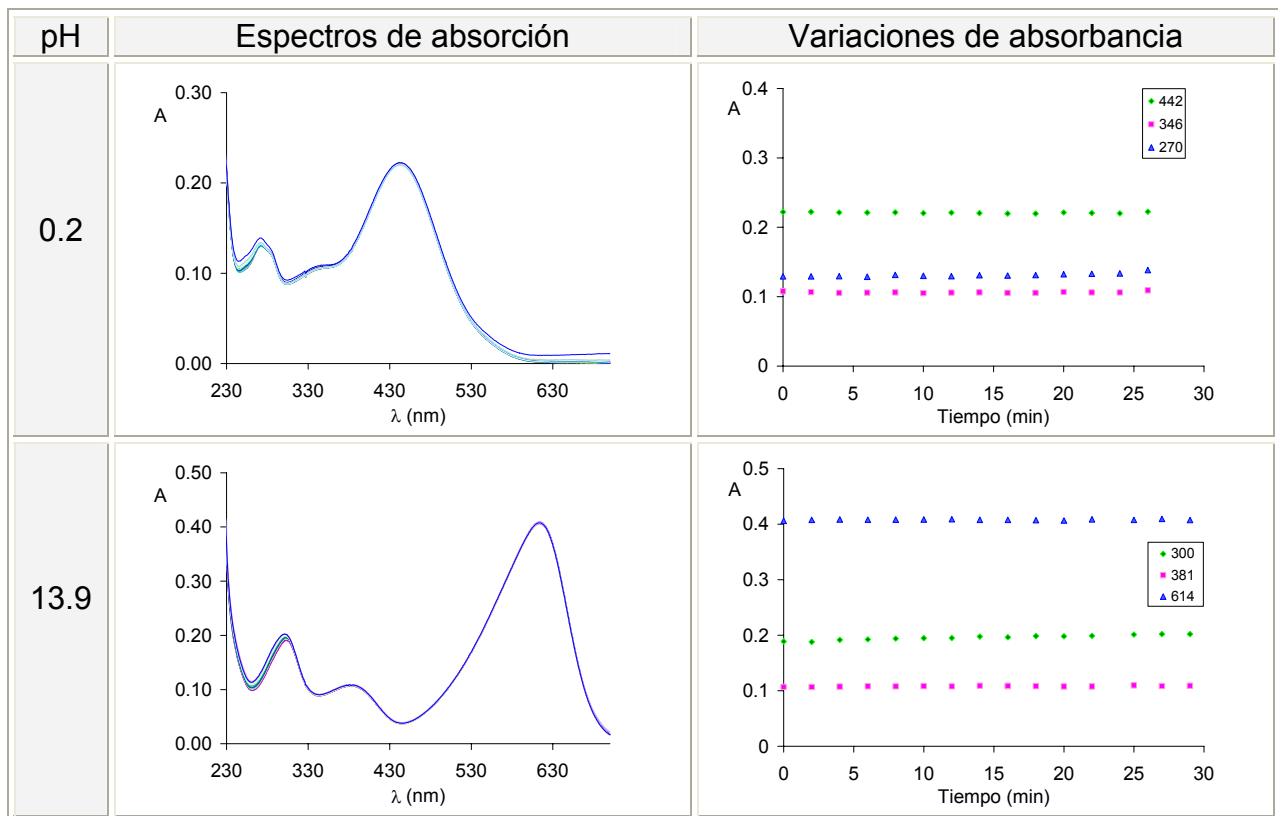


Figura 1. Espectros de absorción y variaciones de absorbancia en función del tiempo para azul de metiltimol a diferentes valores de longitud de onda y pH.

6.1.2. Espectros de absorción

En la figura 2 tienen los espectros de absorción a los diferentes valores de pH estudiados para el AMT, donde se tienen básicamente 7 bandas de absorción, al igual que con el NX. Los valores de λ_{\max} se presentan en la tabla 2.

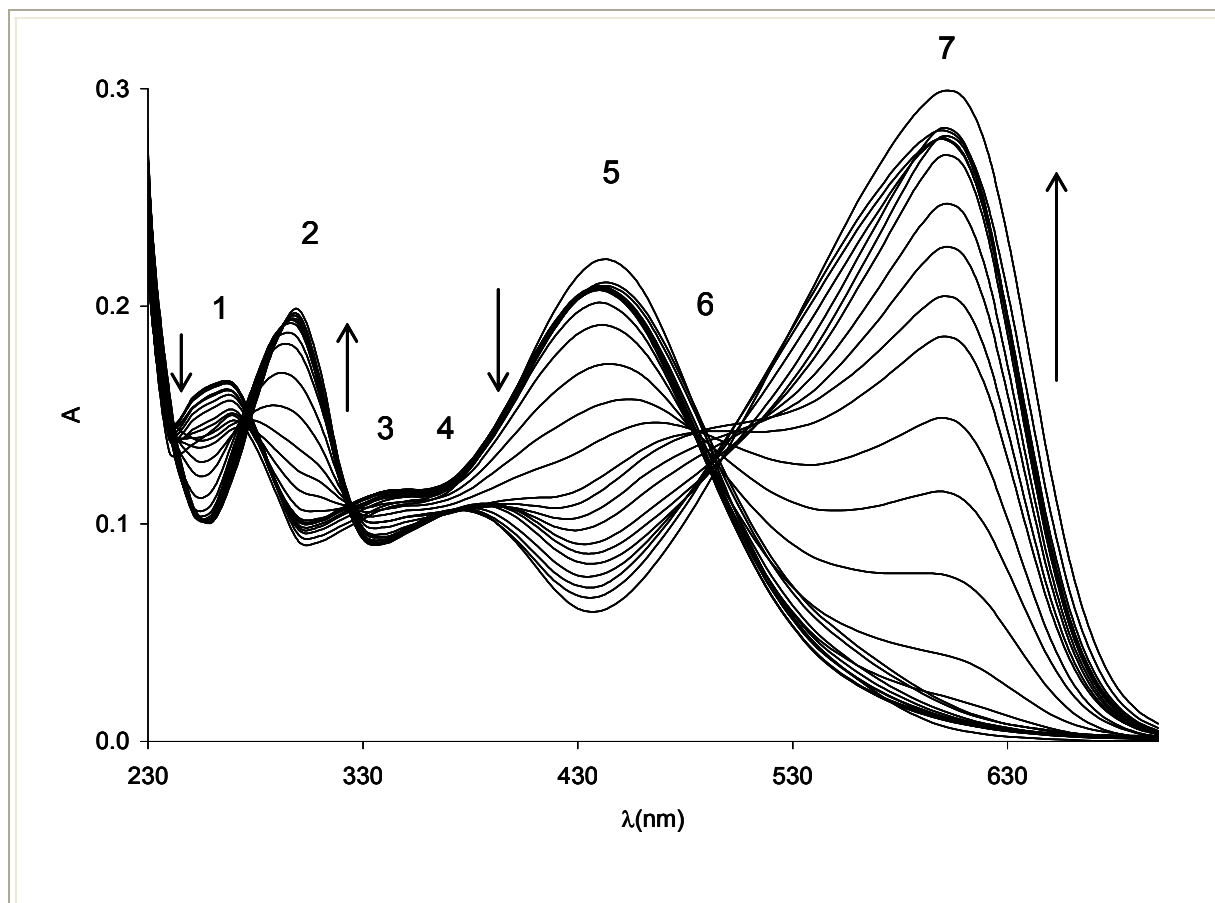


Figura 2. Espectros de absorción para azul de metiltimol 2×10^{-5} M a diferentes valores de pH.

Para un mejor análisis se muestra en la figura 3 los espectros de absorción por regiones de pH.

A valores menores de pH 5 se presentan tres valores máximos de absorbancia, en 270, 340 y 440 nm, observando pequeñas variaciones en la

absorbancia. A valores de pH entre 6 y 8 se pueden ver tres bandas con valores máximos en 290, 440 y 600 nm.

A valores de pH mayores a 8 se tienen al igual que en los casos anteriores tres bandas en 290, 380 y 600 nm. Es importante enfatizar que en la banda de 290 y de 380 se tiene poca variación en la absorbancia y además hay un corrimiento (batocrómico en la absorbancia de 10 nm (290 - 300) y (380 - 390). Además, en este intervalo de pH se encuentran tres puntos isobécticos.

Tabla2. Valores de λ_{\max} para cada una de las bandas azul de metiltimol.

Banda de absorción	$\lambda_{(\max)}$ (nm)
1	270
2	290 - 300
3	350
4	380 - 390
5	440
6	480
7	600

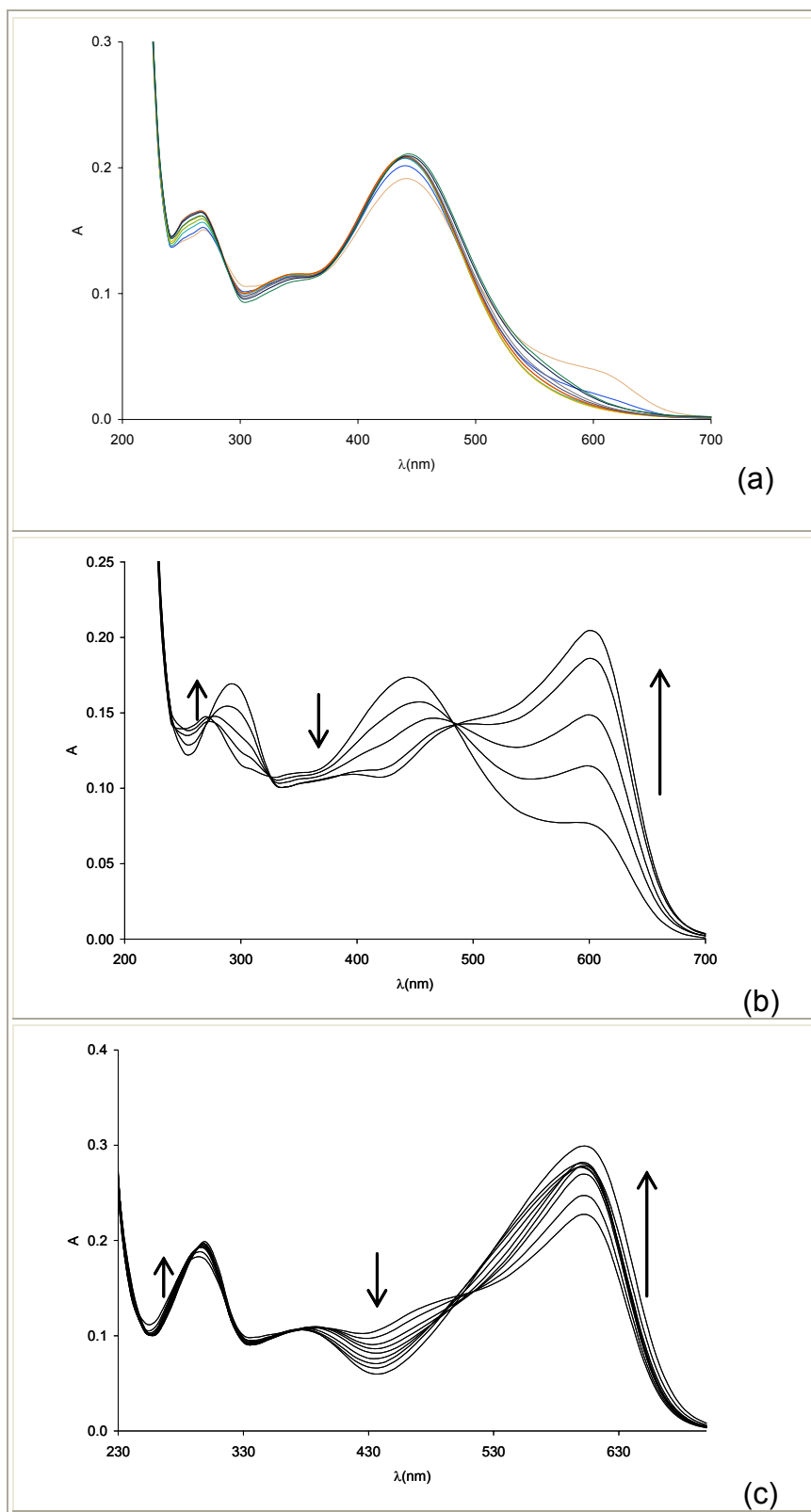


Figura 3. Espectros de absorción para el azul de metiltimol 2×10^{-5} M, por regiones de pH (a) 0 - 5, (b) 6 - 8 y (c) 8.5 - 13.

Para una visualización del comportamiento general se muestra el espectrograma del AMT (en la figura 4)., observando que las bandas vistas desde el lado de los valores de pH nos muestran más información sobre los puntos isobéuticos.

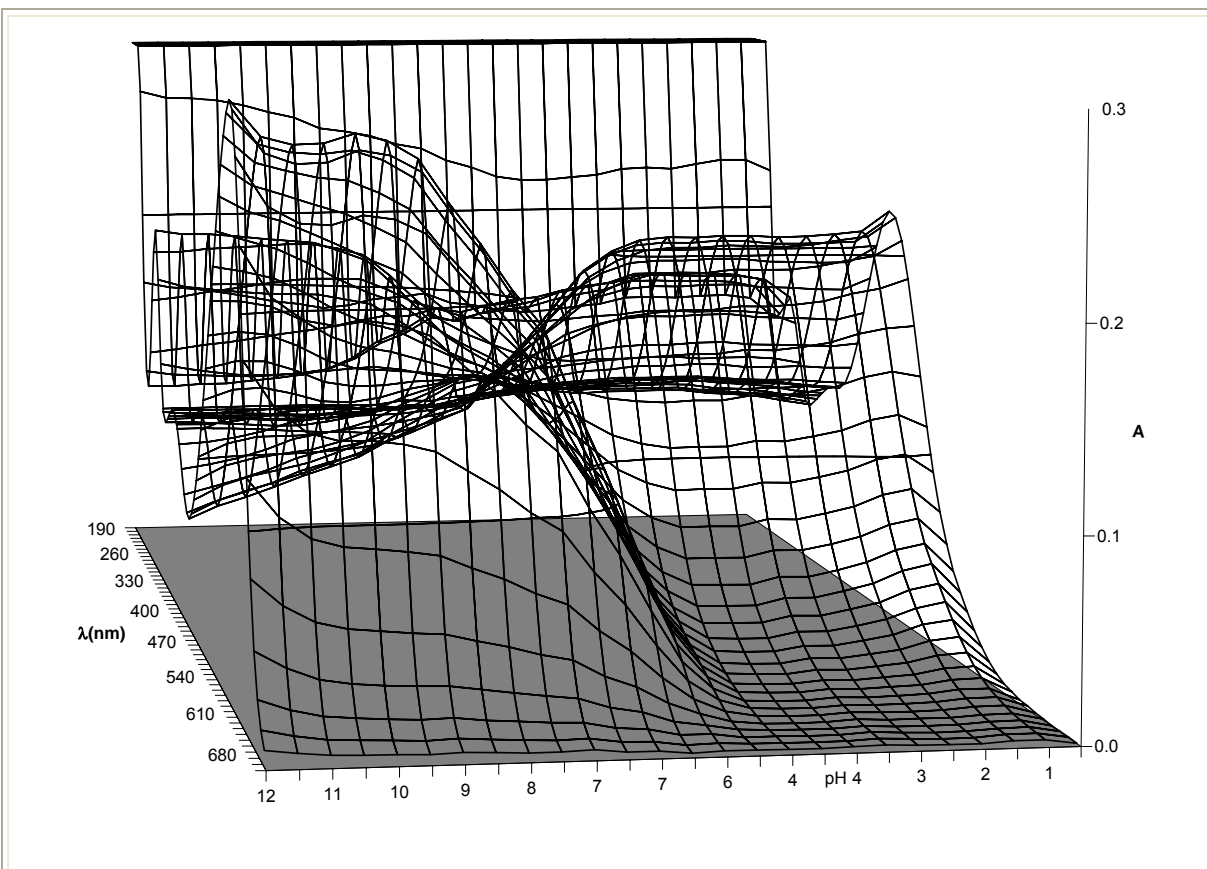


Figura 4. Espectrograma del azul de metiltimol 2×10^{-5} M a los diferentes valores de pH y longitud de onda.

6.1.3. Cálculo de las constantes de acidez

En la tabla 3 se presenta el mejor modelo calculado por SQUAD para los datos espectrofotométricos alimentados, el cual incluye cinco valores de log de β AMT.

Tabla 3. Mejor modelo refinado por SQUAD para el azul de metiltimol 2×10^{-5} M

EQUILIBRIO	SQUAD		
	Log $\beta \pm \sigma$	$(U/n)^{(1/2)}$	σ_A
H + AMT \leftrightarrow HAMT	12.974 \pm 0 .045	1.2302 \times 10 ⁻²	2.0500 \times 10 ⁻³
2H + AMT \leftrightarrow H ₂ AMT	23.785 \pm 0.057		
3H + AMT \leftrightarrow H ₃ AMT	32.257 \pm 0.057		
4H + AMT \leftrightarrow H ₄ AMT	38.567 \pm 0.058		
5H + AMT \leftrightarrow H ₅ AMT	42.035*		

* Esta constante se mantuvo fija durante la refinación del modelo.

Dado que la estructura del AMT (anexo 2) es muy parecida a la del NX (la diferencia es que el AMT tiene un isopropilo de más en cada uno de los anillos donde se encuentran los grupos ceto y enol), se esperaban tener constantes similares, hecho que se confirmó (ver tabla 3 del capítulo 5 para comparación).

Los valores de pKa para el AMT serían pKa₁ = 3.468, pKa₂ = 6.310, pKa₃ = 8.473, pKa₄ = 10.811 y pKa₅ = 12.974.

En la tabla A1.3 (anexo 1) se pueden observar los valores de log de K calculados por otros investigadores.

En relación a la comparación de los resultados obtenidos en este trabajo, se puede decir que algunos de estos valores son muy parecidos a algunos de los

determinados por otros autores y que las variaciones se pueden deber a la fuerza iónica y al método utilizado.

6.1.4. Simulación de los espectros de absorción

En la figura 5 y 6 se presentan los valores de las concentraciones para los diferentes valores de pH en estudio y los coeficientes de absorción calculados por SQUAD para las especies de AMT, utilizando el modelo descrito en la tabla 3.

En la figura 6 se muestran las barras de error para los coeficientes las cuales son calculadas en base a los valores de las desviaciones de los coeficientes proporcionadas por SQUAD, las cuales nos reflejan que se puede confiar en los valores calculados ya que no son muy grandes.

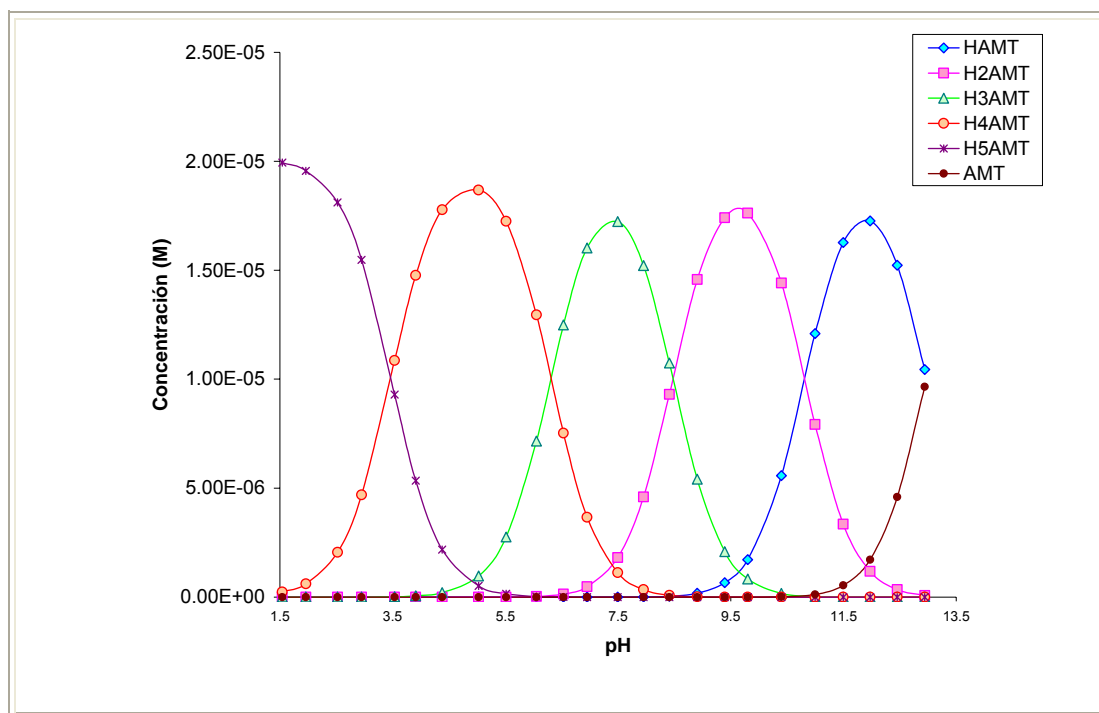


Figura 5. Variación de las concentraciones para las diferentes especies de azul de metiltilmol en función de pH.

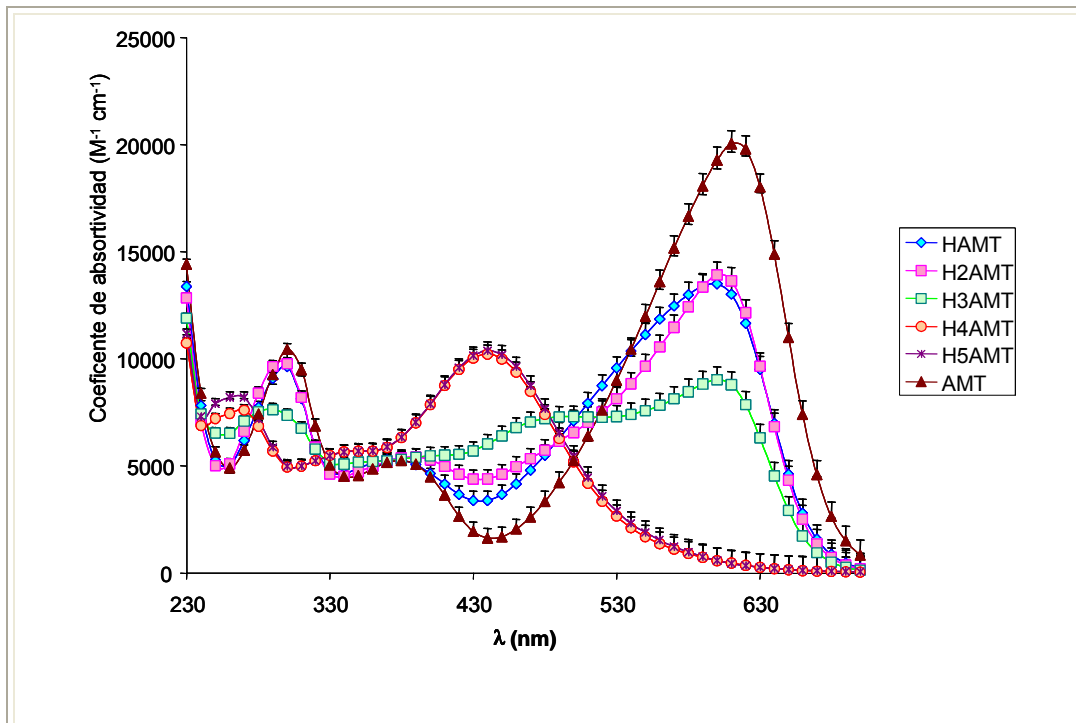


Figura 6. Coeficientes de absorptividad para las diferentes especies de azul de metiltimol a las diferentes longitudes de onda en estudio.

Finalmente fueron construidos los espectros de absorción simulados a tres diferentes valores de pH. Para la comparación entre éstos y los espectros experimentales se presenta la figura 7 donde en líneas se muestra el espectro simulado y con marcadores el espectro experimental, observándose una muy buena aproximación.

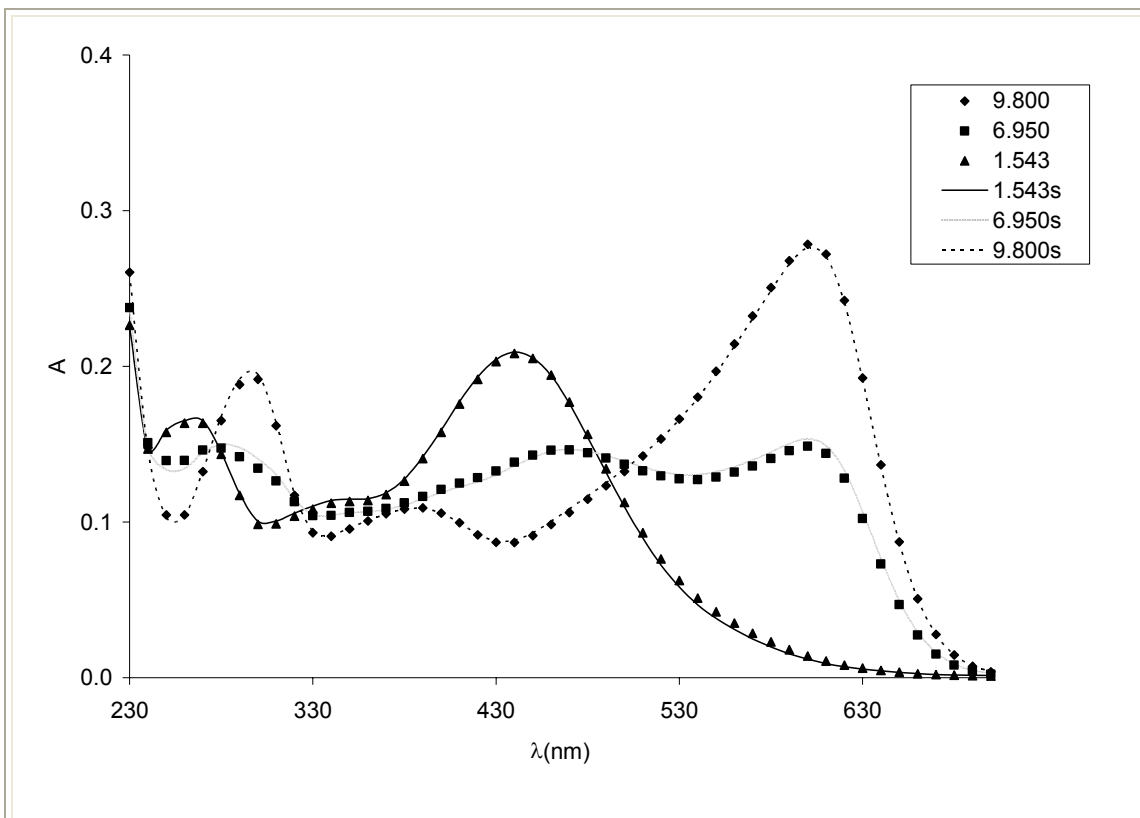


Figura 7. Espectros de absorción experimentales y simulados para el azul de metiltimol a tres diferentes valores de pH.

6.2 Estudio espectrofotométrico del sistema AMT – mercurio (II) – H₂O

Para este indicador se presenta un cálculo de las constantes de formación de complejos con mercurio (II), por medio de datos espectrofotométricos y el programa SQUAD.

6.2.1. Espectros de absorción

En la figura 8 se tienen los espectros de absorción a los diferentes valores de pH estudiados para el sistema AMT- Hg (II), donde se marca con flechas, la dirección del aumento de absorbancia conforme aumenta el pH, distinguiéndose en esta figura básicamente 5 bandas de absorción.

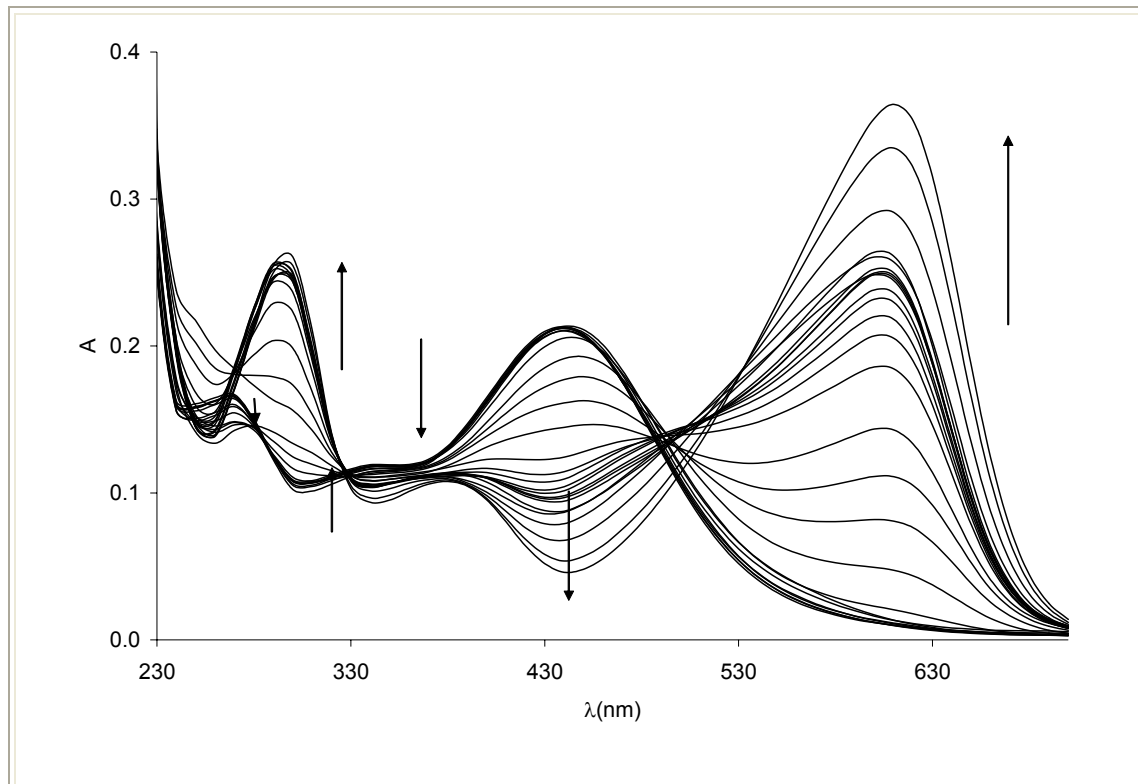


Figura 8. Espectros de absorción para azul de metiltimol y Hg (II) en relación 1:1

Por otro lado, si se comparan los espectros de absorción de AMT con Hg (II) y sin el catión, como en la figura 9 (a) se puede observar un efecto hipercrómico en la banda de 295 nm y de 605 nm, en (b) se presenta un efecto hipercrómico en valores de $\lambda < 400$ nm y $\lambda > 505$ nm, así como un efecto hipocrómico de 400 a 505 nm, además se tiene efecto batocrómico del máximo en 465 nm a 485 nm, y finalmente se observa en (c) que a este valor de pH los cambios son mínimos. Dado lo anterior se puede inferir que en verdad hay un efecto del Hg (II) sobre el AMT, y que este efecto es diferente en los diferentes valores de pH estudiados.

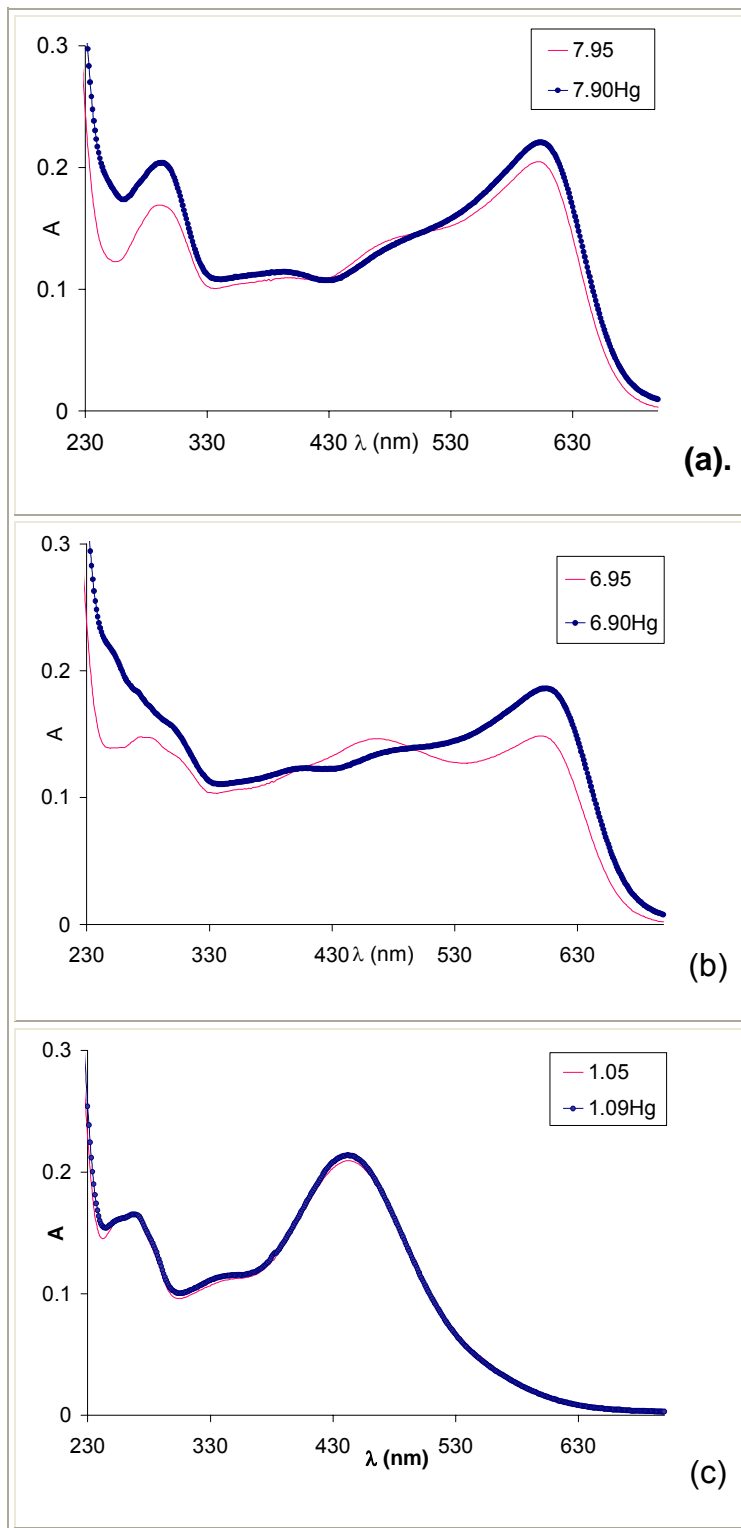


Figura 9. Comparación entre espectros de absorción de azul de metiltimol sin Hg (II) (líneas con marcador) y espectros de absorción de azul de metiltimol con Hg(II) relación 1:1 (líneas delgadas y sin marcador) a diferentes valores de pH. (a) pH= 7.90, (b) pH = 6.90 y (c) pH = 1.0.

6.2.2. Cálculo de las constantes de complejación

Los valores de absorbancia de la figura 8, junto con la concentración de las especies y los valores de pH, se alimentaron al programa SQUAD, obteniendo varios modelos para describir el sistema químico, de los cuales el mejor modelo se presenta en la tabla 4, en que se han determinado dos complejos de AMT con Hg (II). Es importante señalar que se han considerado los complejos de Hg (II), tanto con los iones OH^- , debido a que nos encontramos en medio acuoso, así como los complejos con iones Cl^- ya que la sal de mercurio utilizada fue $\text{Hg}(\text{Cl})_2$.

Tabla 4. Mejor modelo para complejos Hg^{2+} - AMT. Donde H = protón, AMT= azul de metiltimol, $\text{Hg} = \text{Hg}^{2+}$, σ_A = desviación sobre las absorbancias, U = suma de residuales al cuadrado.

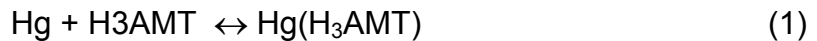
EQUILIBRIO	SQUAD	
	Log $\beta \pm \sigma$	$(U/n)^{1/2}$
$\text{H} + \text{AMT} \leftrightarrow \text{HAMT}$	12.974*	2.0795×10^{-2}
$2\text{H} + \text{AMT} \leftrightarrow \text{H}_2\text{AMT}$	23.785*	
$3\text{H} + \text{AMT} \leftrightarrow \text{H}_3\text{AMT}$	32.257*	
$4\text{H} + \text{AMT} \leftrightarrow \text{H}_4\text{AMT}$	38.567*	
$5\text{H} + \text{AMT} \leftrightarrow \text{H}_5\text{AMT}$	42.035*	
$\text{Hg} + 2\text{H} + \text{AMT} \leftrightarrow \text{Hg}(\text{H}_2\text{AMT})$	36.957 ± 0.104	
$\text{Hg} + 3\text{H} + \text{AMT} \leftrightarrow \text{Hg}(\text{H}_3\text{AMT})$	41.929 ± 0.110	

Continuación...		3
Hg + OH⁻ ↔ Hg(OH)	-3.700*	
Hg + 2OH⁻ ↔ Hg(OH)₂	-6.300*	
Hg + Cl⁻ ↔ Hg(Cl)	-6.700*	
Hg + 2Cl⁻ ↔ Hg(Cl)₂	-13.200*	
Hg + 3Cl⁻ ↔ Hg(Cl)₃	-14.100*	

* Esta constante se mantuvo fija durante la refinación del modelo.

En lo que respecta a los valores de complejación determinados con anterioridad para mercurio con AMT, solo se encuentra un valor (ver tabla A1.3 del anexo 1), el cual fue reportado en el año 1971, con un valor de $\log \beta = 6.05$ para la constante de formación del equilibrio que se observa en la ecuación (1). Siendo que en este trabajo se determinaron dos valores de constantes de complejación.

Para el mismo equilibrio utilizando los datos de la tabla 4 se tiene un valor de $\log \beta = 9.672$, observándose una variación significativa, debida probablemente a que en el trabajo anterior no se consideró que existían dos complejos.



6.2.3. Simulación de los espectros de absorción

Utilizando el modelo descrito en la tabla 4, se procede a obtener las concentraciones de las especies, así como los coeficientes de absorción, los cuales se observan en la figura 10 (a) y (b) respectivamente, de esta parte es importante señalar que los coeficientes obtenidos para las especies de AMT (H_5AMT , H_4AMT , H_3AMT , H_2AMT , $HAMT$ y AMT) son muy parecidos a los que se obtienen cuando no hay mercurio en el sistema.

Por otro lado, una observación importante es que las concentraciones de los complejos de AMT - Hg calculadas por SQUAD, son pequeñas en relación a las concentraciones del indicador sin mercurio y que a pH menores de 1.5 la concentración del complejo $Hg(H_3AMT)$ es casi nula, por lo que si lo relacionamos con la figura 9 (c) ahora se puede ver más claro porque a ese valor de pH ya no cambia tanto el espectro de absorción, aún con mercurio en el sistema, mientras que a los otros valores de pH analizados si hay un efecto mayor, debido a la formación de los complejos.

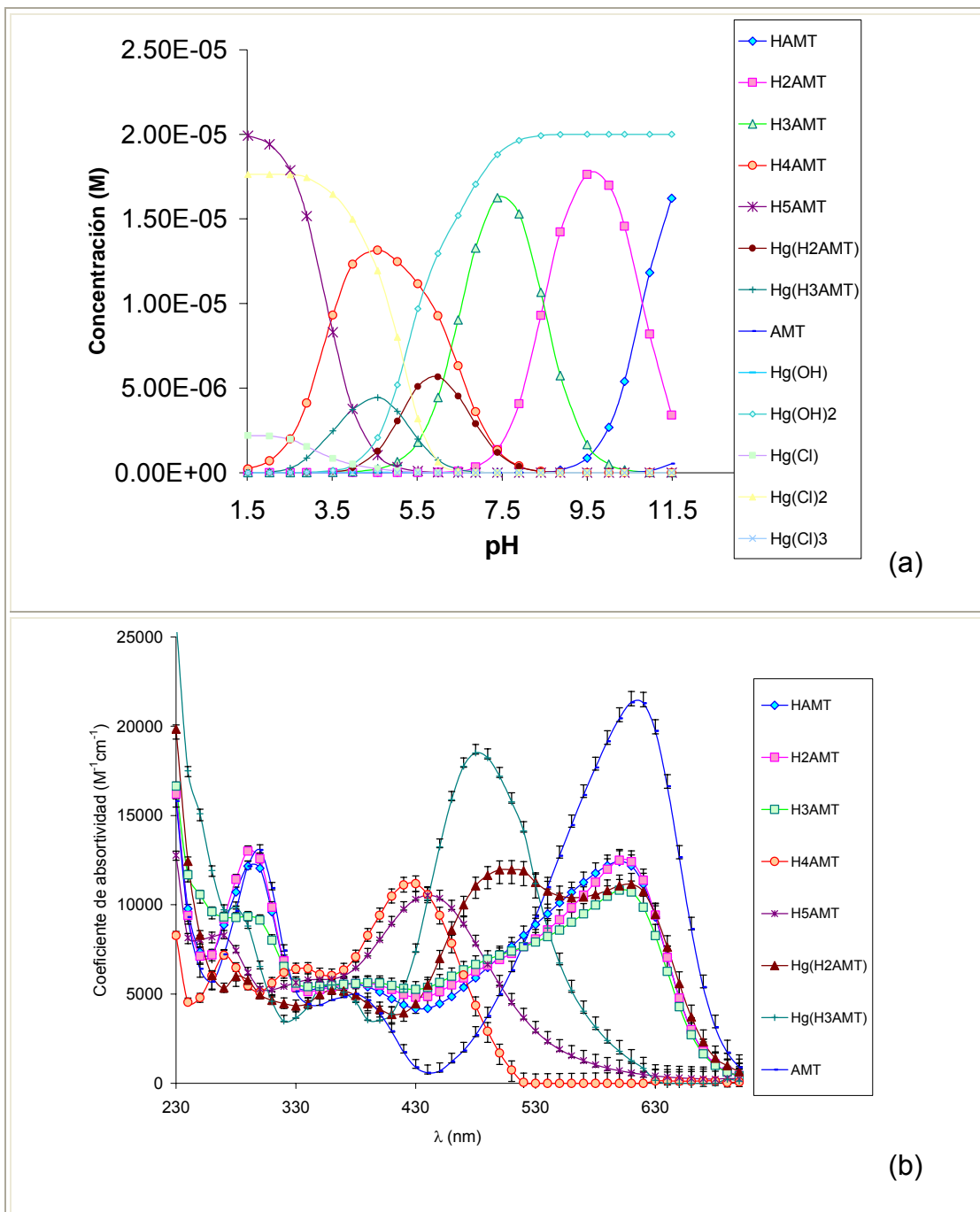


Figura 10. (a) Variación de las concentraciones para las especies de azul de metiltimol y Hg (II) en función del pH. (b) Coeficientes de absorptividad para las especies de azul de metiltimol y Hg (II) a las diferentes longitudes de onda en estudio.

Empleando los datos de la figura 10 se construyen los espectros simulados a tres diferentes valores de pH, los cuales se pueden ver en la figura 11, donde se tiene una excelente correlación entre los espectros experimentales y simulados, confirmando que el modelo químico utilizado describe adecuadamente la información experimental.

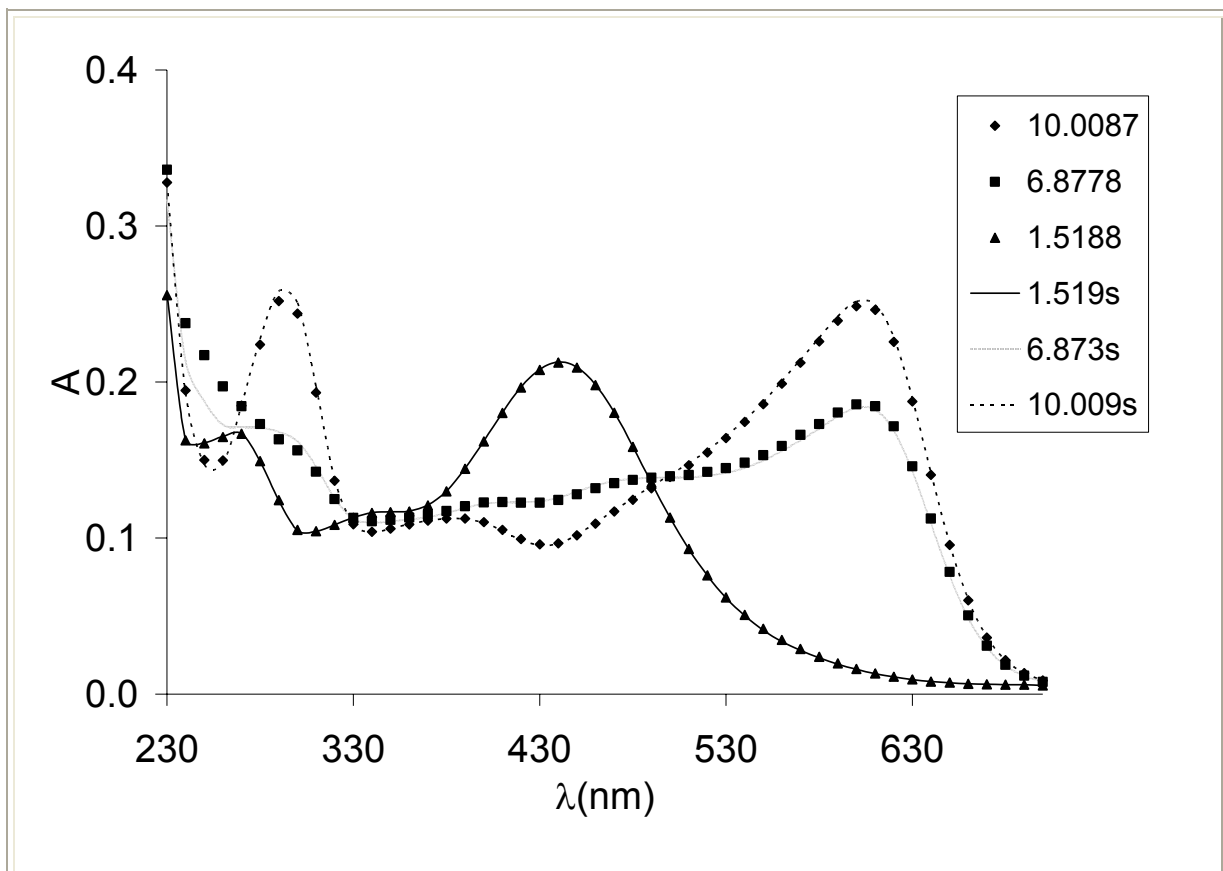


Figura 11. Espectros de absorción experimentales y simulados para el azul de metiltimol y Hg (II) en relación 1 : 1 a diferentes valores de pH. Espectros simulados en líneas discontinuas.

6.3. Conclusiones de capítulo.

1) Se ha determinado el comportamiento espectrofotométrico para el AMT, notando que se tiene que renovar las soluciones antes de 30 minutos y que existe una gran complejidad en los espectros de absorción.

2) El comportamiento espectrofotométrico entre el AMT y el NX es muy similar, se tienen 7 bandas, con pequeños desplazamientos en algunos valores de λ_{\max} .

3) Se han calculado cinco valores de log de β para cada el AMT, utilizando el programa computacional SQUAD ($H_n\text{AMT}$: log $\beta_5=42.035$, log $\beta_4=38.567$, log $\beta_3=32.257$, log $\beta_2=23.785$, log $\beta_1=12.974$. Y finalmente se ha verificado que el modelo encontrado describe apropiadamente la información espectrofotométrica.

4) Al estudiar los efectos del mercurio en los espectros de absorción, se determinó que el Hg (II) cambia la forma y la posición de algunas bandas de absorción, por lo que se utilizó el programa SQUAD para determinar las posibles constantes de complejación de este indicador con el metal. Las cuales fueron: para el equilibrio $\text{Hg} + 2\text{H} + \text{AMT} \leftrightarrow \text{Hg}(\text{H}_2\text{AMT})$ se tiene un log $\beta = 36.957 \pm 0.104$ y para el equilibrio $\text{Hg} + 3\text{H} + \text{AMT} \leftrightarrow \text{Hg}(\text{H}_3\text{AMT})$ un log $\beta = 41.929 \pm 0.110$.

5) Finalmente, los coeficientes de absorptividad calculados por SQUAD, para el AMT con y sin Hg (II) son muy similares para las especies ácido – base, lo cual nos muestra la consistencia del cálculo.

CAPÍTULO VII
AZUL DE TIMOL



Capítulo VII

Azul de timol

Se realizaron tres estudios de especiación para azul de timol (AT), utilizando tres metales:

- a) Hg(II),
- b) Pb (II) y
- c) Cd (II).

En las secciones 7.1 ,7.2 y 7.3 se presentan estos resultados.

7.1. Estudio del sistema AT – mercurio (II) – H₂O [37]¹

7.1.1. Estudio espectrofotométrico

7.1.1.1. Espectros de absorción

En la figura 1 se pueden observar los espectros de absorción a los diferentes valores de pH, donde podemos ver que se tienen 6 bandas de absorción y varios puntos isobésticos. Dada la complejidad del espectro de absorción se analiza por regiones de pH, así, en la figura 2 (a) se tienen los valores ácidos (pH 0.5 a 7) y en la figura 2 (b) los valores básicos (pH 7 – 13)

¹ P. Balderas-Hernández, A. Rojas-Hernández, M. Galván y M. T. Ramírez-Silva Spectrophotometric study of the system Hg (II)-thymol blue -H₂O and its evidence through electrochemical means, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Volume 60, Issue 3 , February 2004, Pag. 569-577.

En la figura 2 (a) se puede apreciar que en la región de pH estudiada se observan básicamente cuatro bandas de absorción (A, B, C, D) a una λ_{\max} de 270, 330, 430 y 545 nm respectivamente; es conveniente señalar que en lo que respecta a los valores absorbancia, la banda A es independiente del valor de pH estudiado en esta zona, ya que puede atribuirse al grupo AR-OH, para la banda B y C. Como se observa, hay un efecto hiperacrómico cuando se va aumentando el pH hasta llegar a un valor de 3.7 donde la absorbancia ya no depende del pH, particularmente la banda C, es una banda compuesta por varias bandas traslapadas. Se observa que conforme va aumentando el valor del pH, hay un desplazamiento batocrómico donde λ_{\max} se va moviendo desde un valor de 390 hasta 430 nm y en la banda D se observa un efecto hipocrómico, debido a la disminución de la concentración de la especie absorbente. También se pueden apreciar dos puntos isobécticos uno entre la banda A y B y el otro entre la banda C y D, lo cual es indicativo de al menos dos equilibrios químicos involucrados y un mínimo de tres especies químicas presentes en el sistema.

Así, en la figura 2 (b) se pueden observar también las bandas A, y C, pero ahora vemos que para la banda A se sigue observando un efecto hipocrómico, y para la banda C se tiene al contrario del comportamiento a valores ácidos de pH, un efecto hipocrómico conforme aumenta el pH. Dos bandas nuevas D y E aparecen a unos valores de λ_{\max} de 300 y 595 nm respectivamente, y conforme se aumenta el valor del pH se tiene un efecto hiperacrómico en ambos casos, debido al aumento del predominio de la especie absorbente. También se tienen en este

caso dos puntos isobéuticos y un mínimo de tres especies químicas, por lo tanto un mínimo de dos equilibrios y tres especies químicas absorbentes.

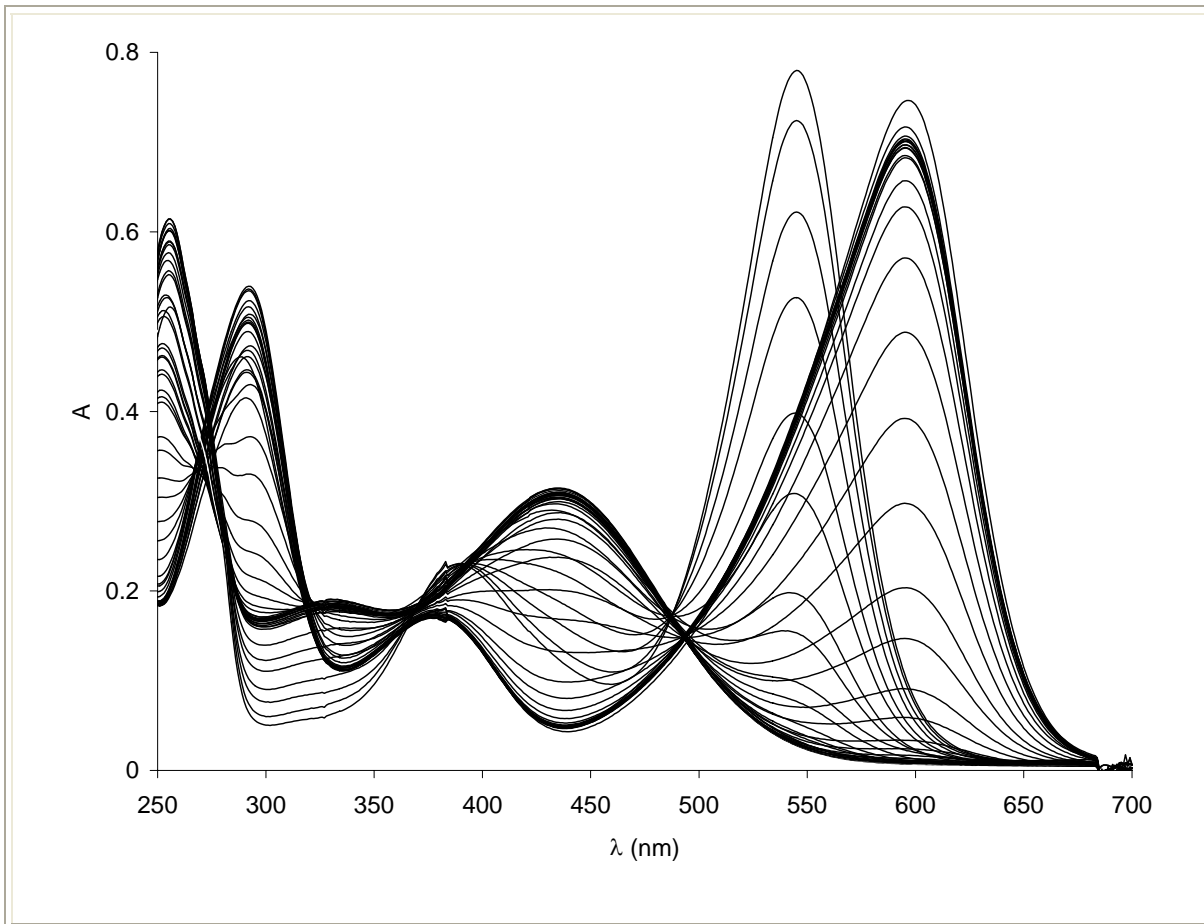


Figura 1. Espectros de absorción en relación 2 : 1 para azul de timol - Hg (2×10^{-5} M y 1×10^{-5} M respectivamente) a diferentes valores de pH.

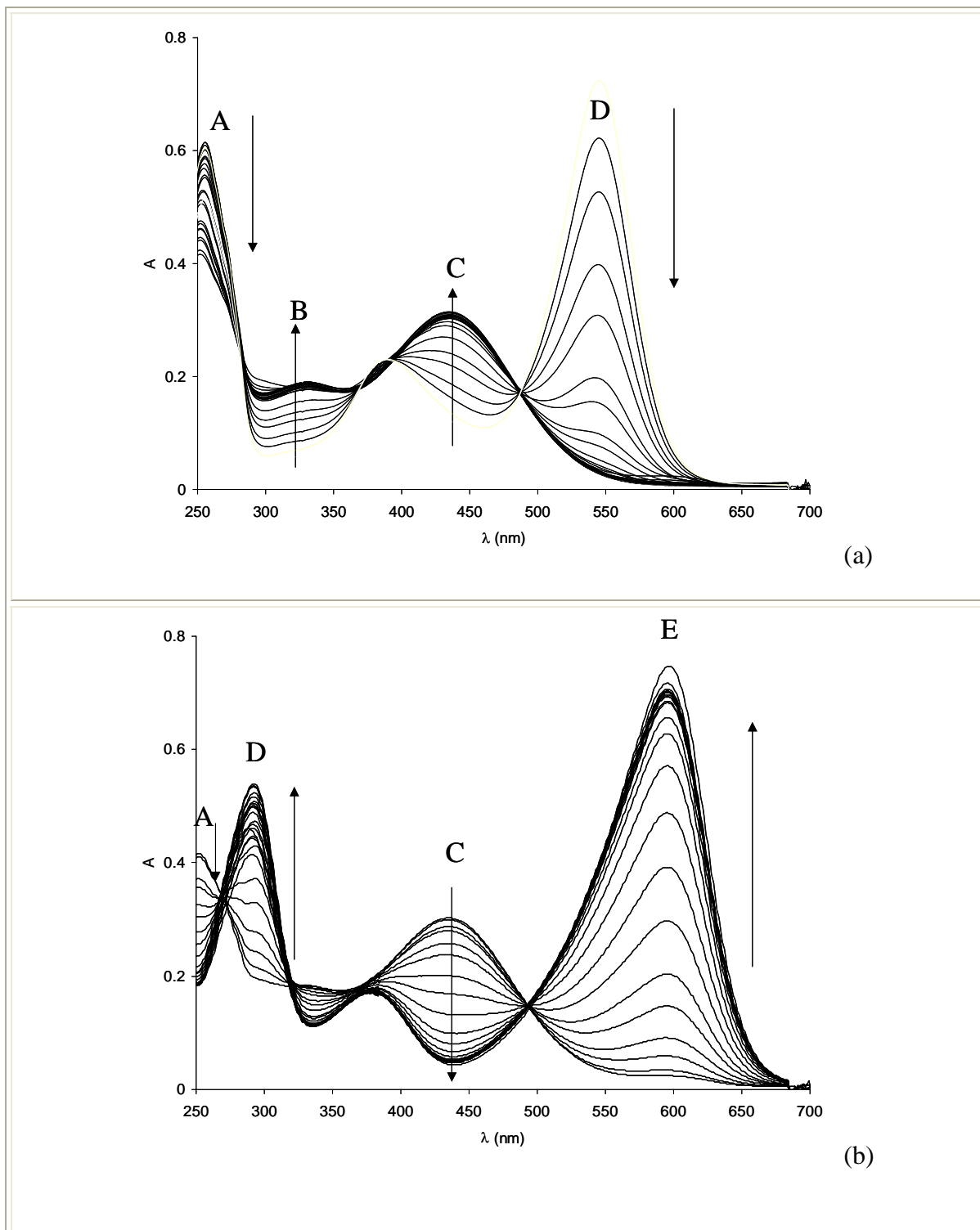


Figura 2. Espectros de absorción de Hg con azul de timol a una relación 2 : 1 (2×10^{-5} M y 1×10^{-5} M respectivamente) a diferentes valores de pH, (a) pH 0.5 a 7.0 y (b) pH 7.0 a 13.0.

7.1.1.2. Cálculo de las constantes de complejación

En lo que respecta a los resultados de SQUAD, el mejor modelo, es el que se encuentra en la tabla 1, el cual presenta especies diméricas del indicador y dos complejos en relación 1:1 HgAT y el complejo mixto HgOHAT.

Tabla 1. Mejor modelo para complejos Hg^{2+} - AT. Donde H = protón, AT= azul de timol, Hg = Hg^{2+} .

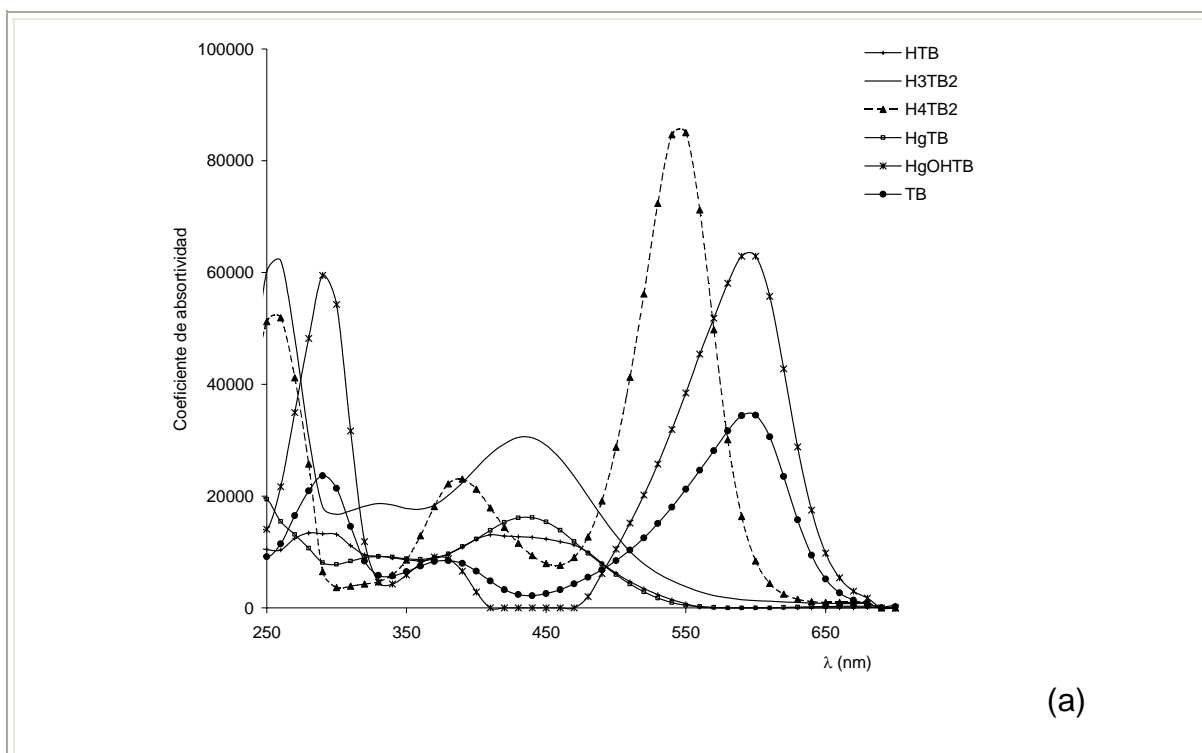
EQUILIBRIO	SQUAD		
	Log $\beta \pm \sigma$	$(U/n)^{1/2}$	σ_A
H + AT \leftrightarrow HAT	8.900	3.2682 x-10 ⁻²	5.4598 x10 ⁻³
2AT + 3H \leftrightarrow H ₃ AT ₂	29.953 \pm 0.084		
2AT + 4H \leftrightarrow H ₄ AT ₂	31.398 \pm 0.083		
HgAT	16.047 \pm 0.043		
HgOHAT	7.659 \pm 0.049		

Nota: U el valor de la suma de residuales al cuadrado, n es el número de espectros de absorción alimentados al programa y (σ_A) es el valor de las desviaciones de las absorbancias.

Con el fin de verificar que este modelo químico es adecuado para describir la información experimental, y debido a que el programa computacional SQUAD permite obtener los coeficientes de absortividad (figura 3 (a)) y además nos proporciona las concentraciones a los diferentes valores de pH para todas las

especies involucradas en los equilibrios químicos del modelo; se toman estos datos y se construyen los espectros de absorción simulados (figura 3 (b)), donde podemos apreciar que las variaciones entre los espectros de absorción simulados y experimentales son mínimas, lo cual es una evidencia de la existencia de los complejos de AT y Hg(II) y de que este modelo químico nos describe apropiadamente el comportamiento experimental espectrofotométrico. En la figura 3 (a) se aprecian las barras de error que como vemos son pequeñas y nos indican que los coeficientes calculados son confiables.

Los valores de las constantes encontradas, así como los datos de las concentraciones a las que se trabajó se alimentaron al programa MEDUSA, para obtener los diagramas de distribución de las especies, los cuales se observan en la figura 4.



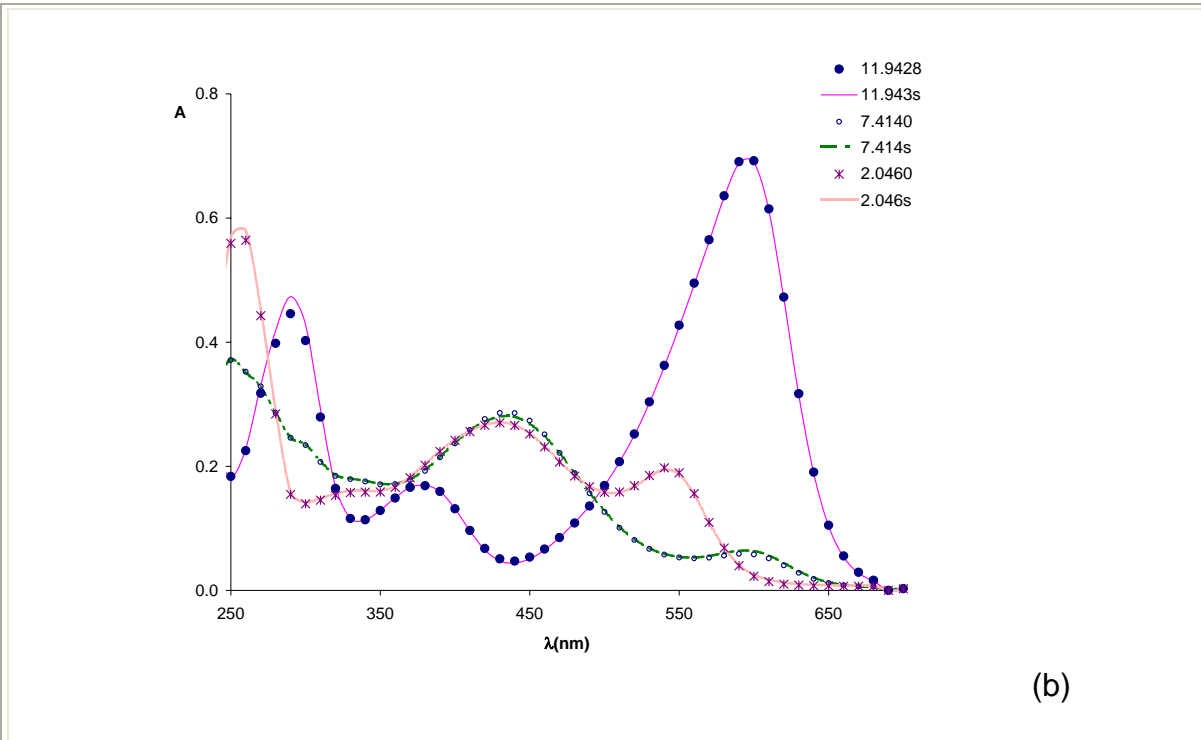


Figura 3. (a) Coeficientes de absorptividad para las especies de azul de timol y Hg (II) (2×10^{-5} M y 1×10^{-5} M respectivamente). (b) Espectros de absorción simulado y experimental a diferentes valores de pH.

En la figura 4(a) se tiene el diagrama de distribución de especies en función del mercurio; se puede ver como en una gran zona de pH de 4 a 8, el complejo HgAT está en una fracción mayor a todas las demás, aunque en un pH de 4 hay una cantidad considerable de HgCl_2 , y en pH 8 de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y HgOHAT : este complejo tiene en una fracción menor que el HgAT. Así también en la figura 4 (b) que es el diagrama de distribución de especies en función de AT, se puede observar que a un pH entre 4 y 8 se tiene una fracción del complejo HgAT mayor al 40%, lo cual también es un indicio de que, aunque no predomina en gran medida, si está presente en un porcentaje alto en la solución a las condiciones del estudio, al contrario del complejo HgOHAT, el cual se encuentra en una fracción pequeña.

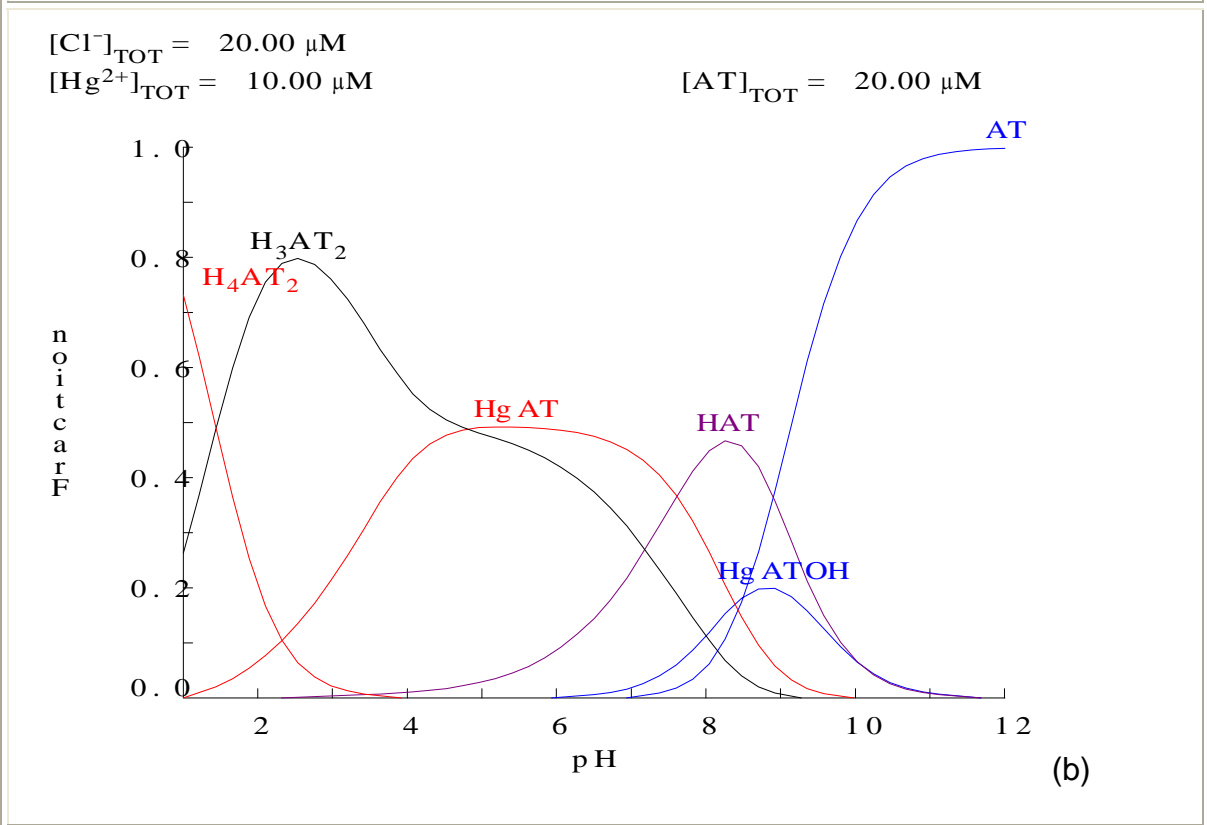
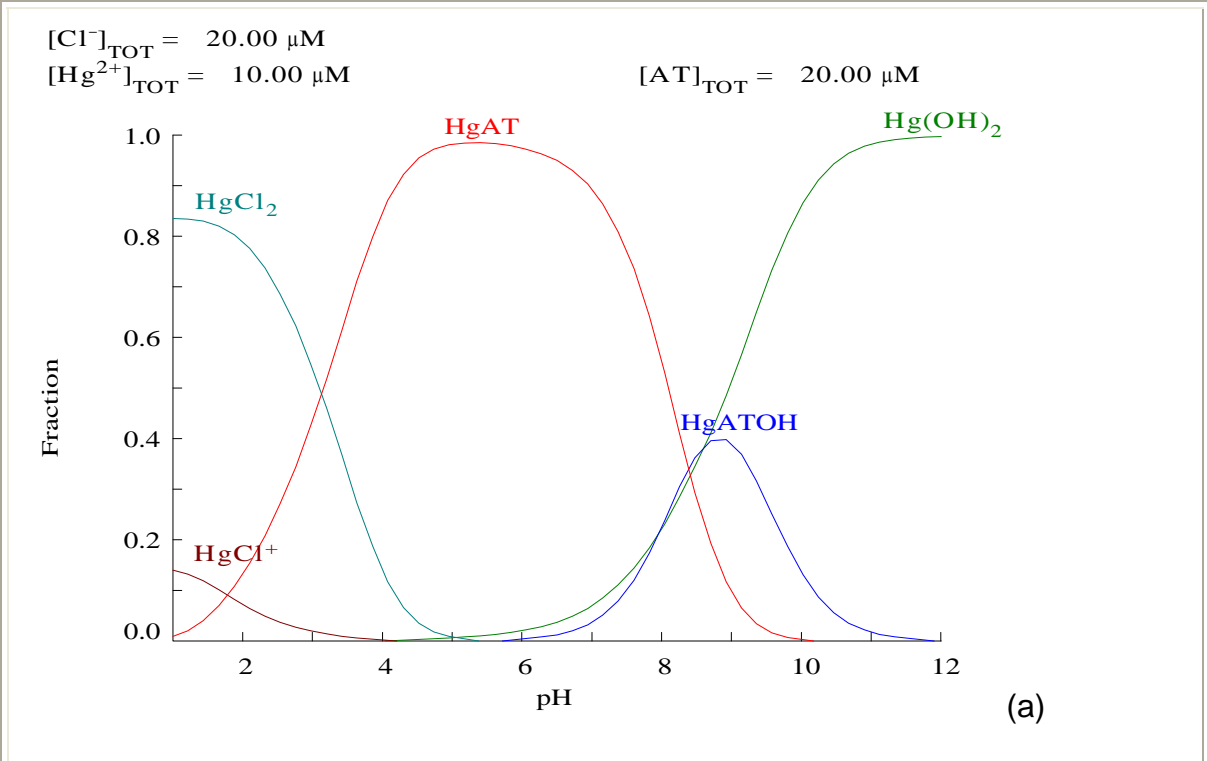


Figura 4. Diagramas de distribución de especies en función de pH, (a) en base a las especies de mercurio (b) en base a las especies de azul de timol.

7.1.2. Estudios electroquímicos

De acuerdo a lo que se ha determinado en el capítulo 3 para el rojo de fenol, se espera que la familia de indicadores sulfonftaleínas presente también comportamiento electroquímico. Aprovechando dicha propiedad en la determinación del AT, y ya que se tiene evidencia de la formación de un complejo AT-Hg de relación equimolar, se procedió a realizar un estudio electroquímico, con el fin de poner en evidencia de la formación del complejo con otra técnica.

Considerando que el complejo predomina en un intervalo de pH de 5 – 7.7, según el diagrama de distribución de especies de la figura 4, se elige hacer el experimento en pH de 7.

7.1.2.1. Voltamperometría cíclica

Para caracterizar el comportamiento electroquímico de AT-Hg se analizan por separado el mercurio y el AT, realizando experimentos de voltamperometría cíclica, barriendo el potencial que inicia en el potencial de corriente nula en un intervalo de –1800 a 1500 mV, en sentido catódico a una velocidad de barrido de 100 mV/s, al valor de pH elegido (agregando NaOH para obtener el pH de 7).

7.1.2.1.1. Mercurio (II)

En la figura 5 (a) se tiene el comportamiento electroquímico para el Hg^{2+} para la concentración 2×10^{-4} M. Se observan tres picos de reducción: uno en -650 mV que correspondería a la reducción de Hg (II) a Hg (I) y otro pico en un potencial de -1600 mV que corresponde al paso de Hg(I) a Hg(0); también se observan dos picos de oxidación en 170 y 330 mV que se relacionarían al paso de Hg(0) a Hg(I) y Hg (I) a Hg (II).

7.1.2.1.2. AT

En la figura 5 (b), se presenta el comportamiento electroquímico del AT a la misma concentración que el mercurio 2×10^{-4} M. También se observan dos reducciones a potenciales de -980 mV y -1330 mV y una oxidación a 330 mV: estos picos son de carácter difusivo.

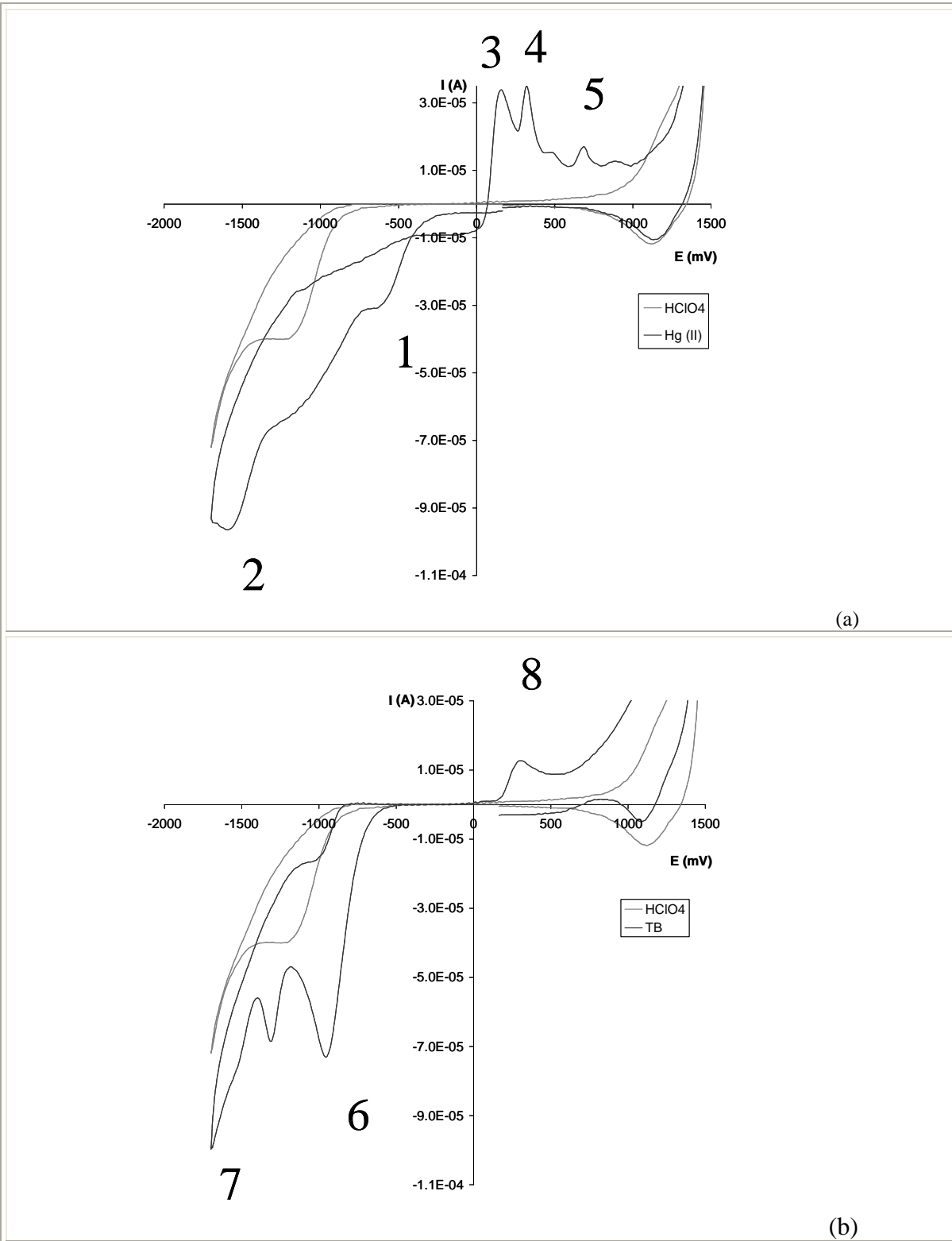


Figura 5. Voltamperometría cíclica para a) Hg^{2+} y (b) azul de timol. El barrido de potencial se inicia en sentido catódico a una concentración 2×10^{-4} M en cada caso. Potenciales referidos al electrodo de Ag/AgCl, utilizando como electrolito soporte KCl 0.1 M a pH = 7

7.1.2.1.3. Determinación del complejo Hg^{2+} - AT

Para evidenciar la formación del complejo HgAT, se realizaron adiciones de una solución de Hg(II) 0.005M a 50 mL de solución 2×10^{-4} M de AT, obteniendo para cada adición los barridos de potencial en sentido catódico, a partir del potencial de corriente nula. En la figura 6 se pueden observar los diferentes voltamperogramas para las adiciones de Hg (II) a AT observándose básicamente 7 picos: cuatro de reducción y tres de oxidación. También, se puede destacar que al adicionar Hg^{2+} se observa un aumento en la corriente en todos los picos, debido a que el pico 1 responde al aumento de la concentración de mercurio (ya que es el análogo al pico 1 de la figura 5). Sin embargo, al analizar la evolución del pico 6 en función de las adiciones de mercurio ($I_p = f(V(\text{mercurio}))$) (figura 7) observamos que hay un cambio de pendiente en la gráfica en un valor de 2 mL (los cuales corresponden a una concentración de mercurio 2×10^{-4} M). Esto es una evidencia de que a partir de este volumen se tiene otra especie química que modifica la propiedad (en este caso la intensidad de corriente), lo que es exactamente la relación 1 : 1 de AT y mercurio, teniendo así, otra evidencia de la formación de un complejo AT –Hg, en relación 1:1.

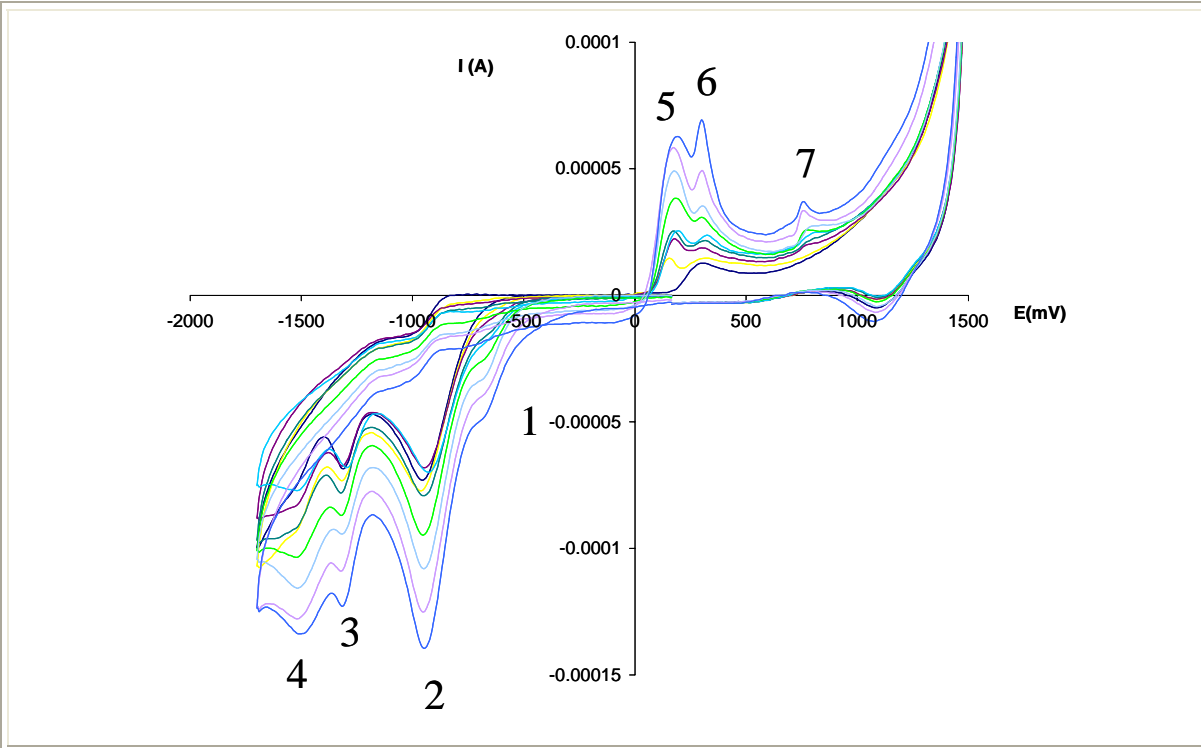


Figura 6. Voltamperometría cíclica para adiciones de (0.4 –3.0) mL de Hg^{2+} 0.005 M a 50 mL de una solución de azul de timol 2×10^{-4} M, iniciando el barrido de potencial en el sentido catódico, a un pH = 7. 0.

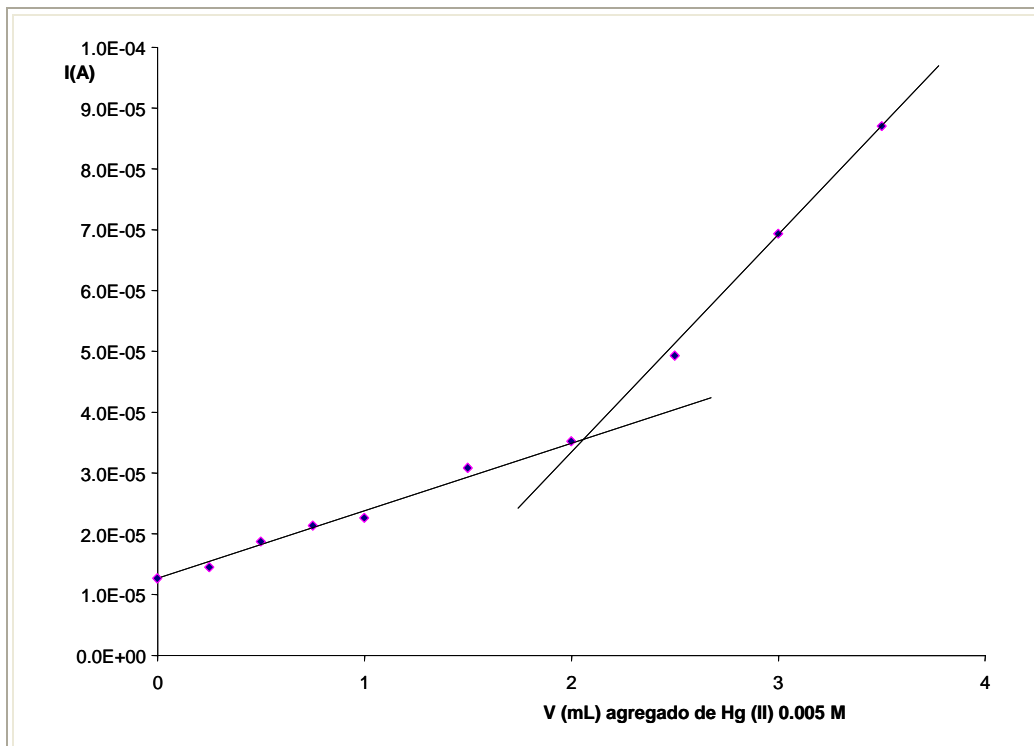


Figura 7. Intensidad de corriente a un potencial de 300 mV, en función del volumen adicionado de Hg (II) 0.005 M a 50 mL de azul de timol 2×10^{-4} M, a un valor de pH = 7.0. Se muestran con dos rectas, el cambio en el comportamiento experimental.

Por otro lado, en la figura 8, se muestran los voltamperogramas para el AT, el Hg^{2+} y para la relación 1:1 de Hg^{2+} - AT. Se puede observar que cuando el Hg^{2+} y el AT se encuentran en relación estequiométrica, hay un desplazamiento en el pico del mercurio, ya que cuando está solo el mercurio (II) se tiene potencial de pico en -650 mV y cuando se tiene la relación 1 ; 1 de AT y mercurio se cambia el potencial de pico a -695 , este corrimiento del potencial de pico se puede atribuir a la formación de complejos, los cuales pueden hacer más catódico el potencial.

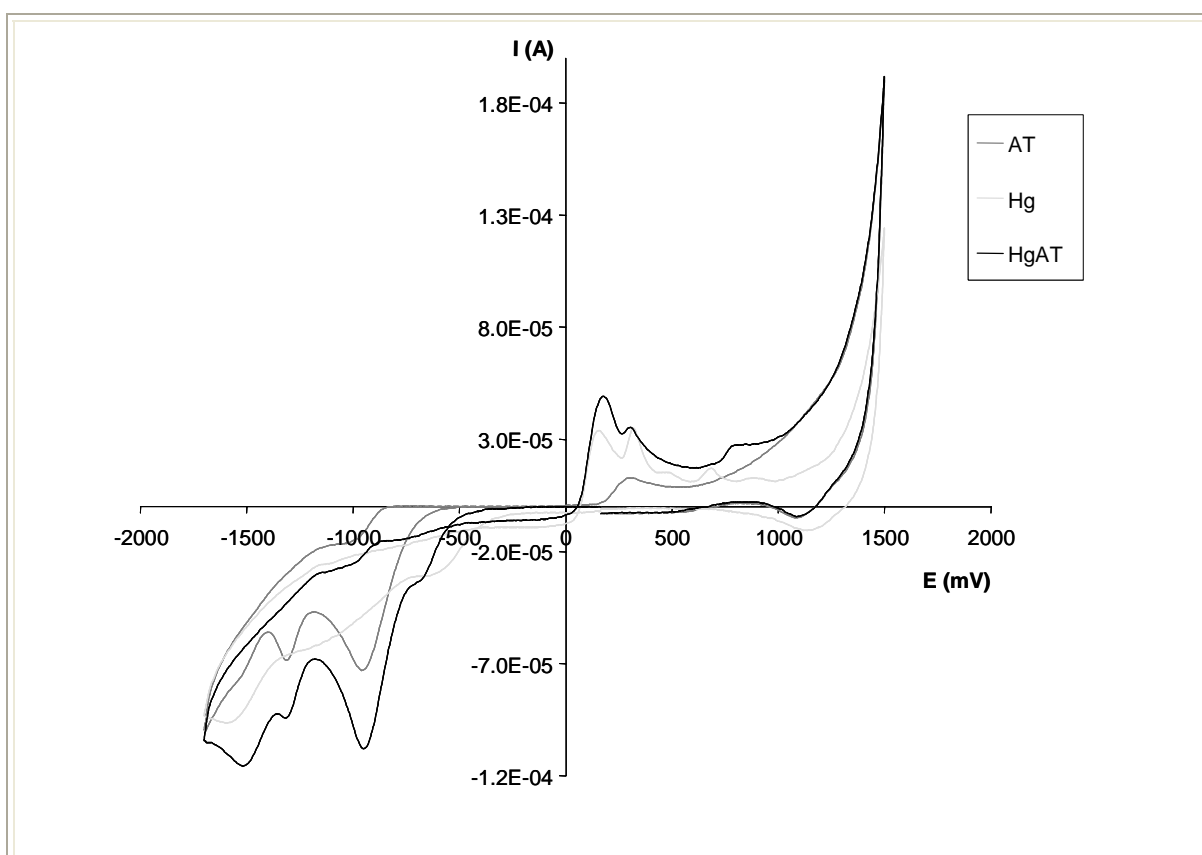


Figura 8. Voltamperometría cíclica, iniciando el barrido de potencial en el sentido de la reducción, para $\text{Hg}^{2+} 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, azul de timol, $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ Y HgAT en relación 1:1, a $\text{pH} = 7.0$.

7.2. Estudio espectrofotométrico del sistema AT – plomo (II) – H₂O

En la figura 9 se tiene al espectro de AT con Pb (II) (relación 1:1)¹, donde básicamente se observan las mismas bandas que presenta el AT sin metal y al alimentar con estos datos al programa SQUAD, se pueden refinar las constantes de acidez del indicador y una constante de equilibrio para el complejo Pb(AT), como se presenta en la tabla 2.

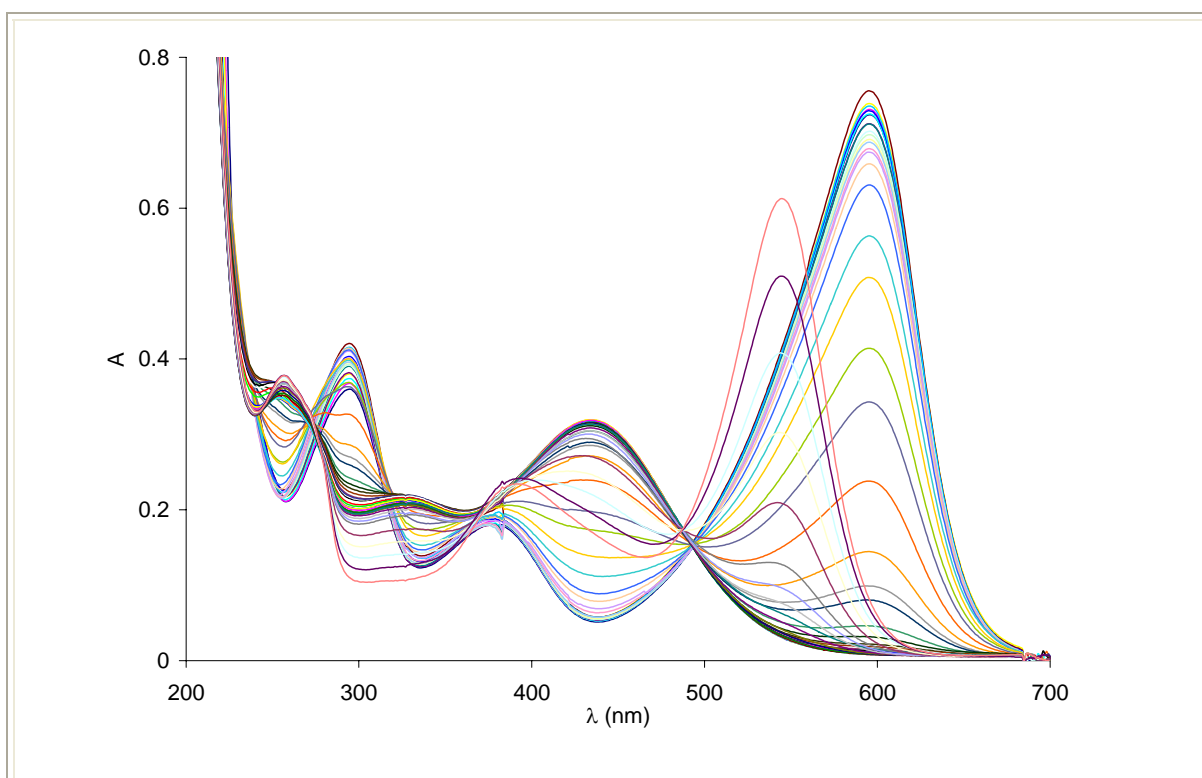


Figura 9. Espectro de absorción para azul de timol – plomo (II) 1:1 (2×10^{-5} M) a diferentes valores de pH.

¹ Con una relación 2 :1 el programa no pudo refinar constantes de complejación AT - Pb

Tabla 2. Mejor modelo químico para el sistema H₂O – Pb – azul de timol.

Equilibrio	log de $\beta \pm \sigma$	$(U/n)^{1/2}$	σ_A
HAT	8.9*	3.5387 x 10 ⁻²	5.7501 x 10 ⁻³
H ₃ AT ₂	30.910 ± 0.039		
H ₄ AT ₂	31.824 ± 0.039		
PbAT	5.591 ± 0.057		
Pb(OH) ⁺	-7.710*		
Pb(OH) ₂	-17.120*		
Pb(OH) ₃ ⁻	-28.060*		
Pb(Cl) ⁺	1.600*		
Pb(Cl) ₂	1.800*		
Pb(Cl) ₃ ⁻	1.700*		

* Nota: U el valor de la suma de residuales al cuadrado, n es el número de espectros de absorción alimentados al programa y (σ_A) es el valor de las desviaciones de las absorbancias.* Valores de log de β fijos.

Ya que se han determinado las constantes para los equilibrios químicos involucrados, se procedió a hacer la simulación de los espectros de absorción, con los datos obtenidos del programa SQUAD.

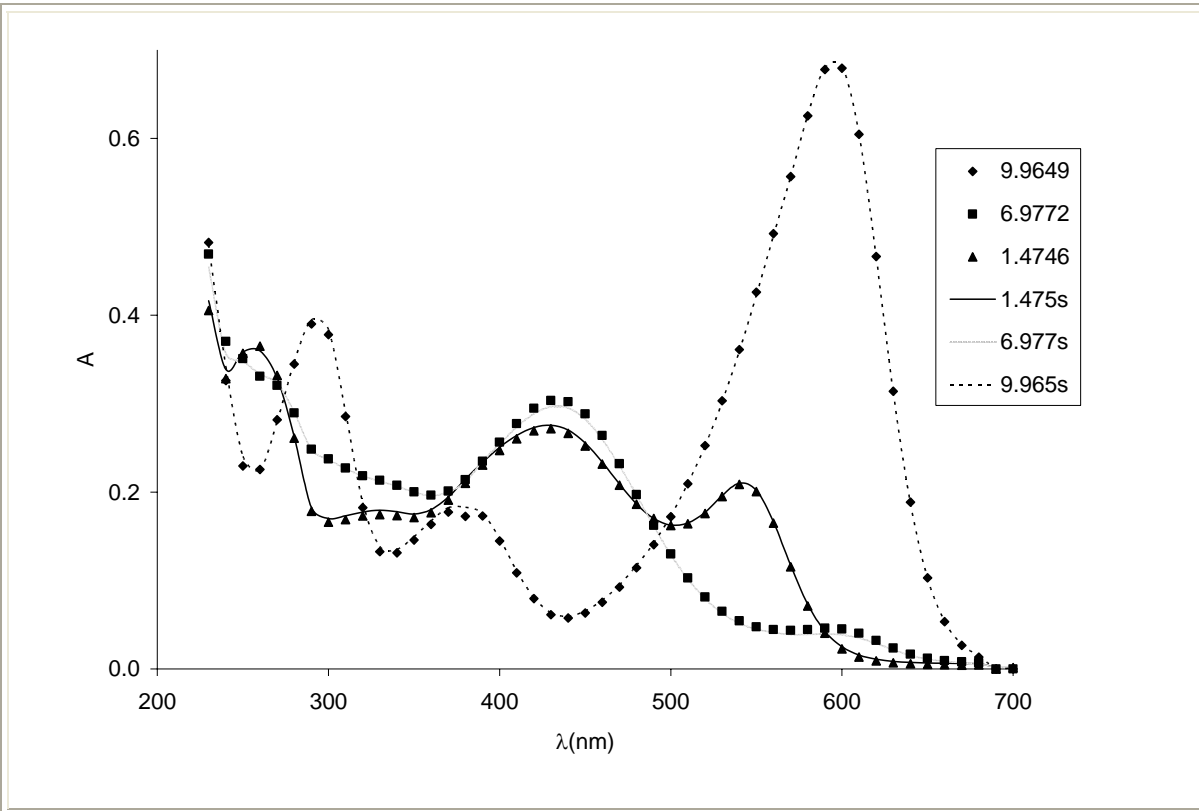


Figura 10. Espectros de absorción simulados (líneas continuas) y experimentales (líneas punteadas, para tres diferentes valores de pH de la solución.

Como se observa en la figura 10, los espectros simulados y experimentales son muy similares eso se tiene debido a que se tiene una $(U/n)^{1/2}$ pequeña (tabla 2) de 3.5387×10^{-2} , además de que es una evidencia que el modelo químico se ajusta bastante bien a los datos experimentales

Por otro lado, ya que se ha corroborado que el modelo químico determinado es adecuado, y que por lo tanto, existe una constante de formación para la especie PbAT, se procede a utilizar el programa MEDUSA, éste nos proporciona el diagrama de distribución de especies, el cual se puede apreciar en la figura 11, para las especies de plomo con cloruro solamente, con el fin de comparar.

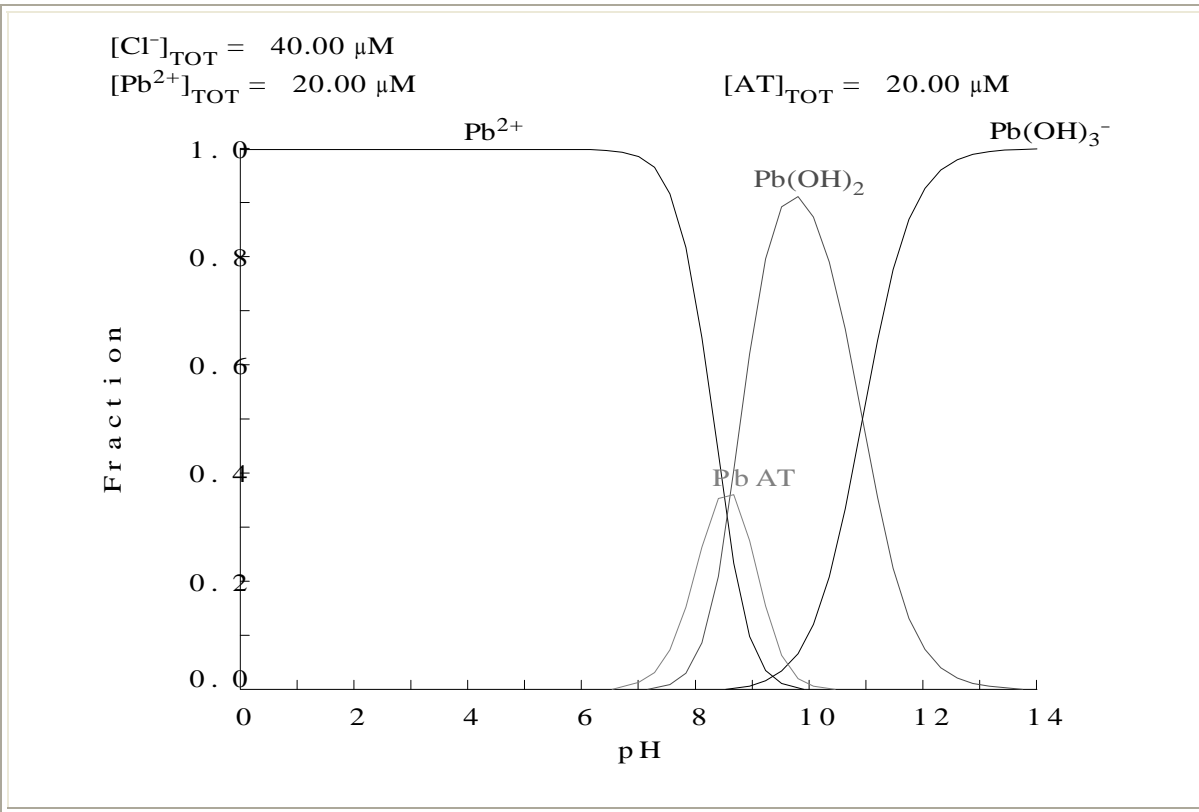


Figura 11. Diagrama de distribución de especies en función de pH para azul de timol con plomo en relación 1 : 1 en base a las especies de plomo.

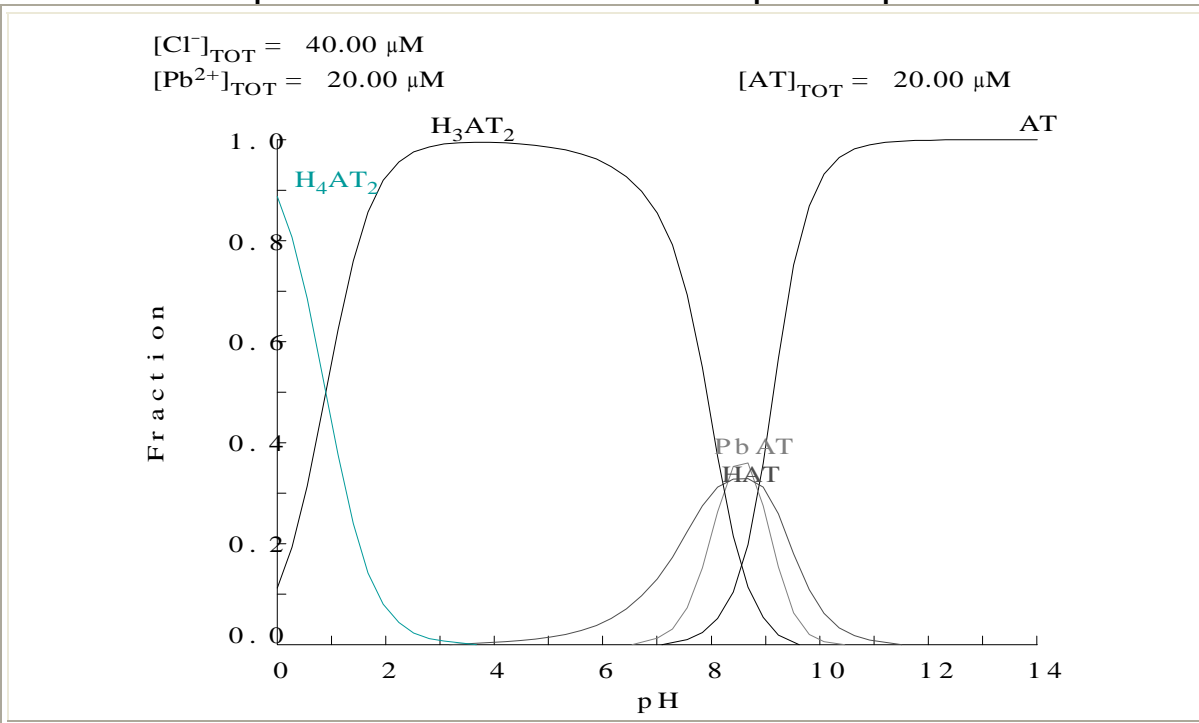


Figura 12. Diagrama de distribución de especies en función de pH, para las especies de azul de timol con plomo en relación 1 : 1 en base a las especies de azul de timol.

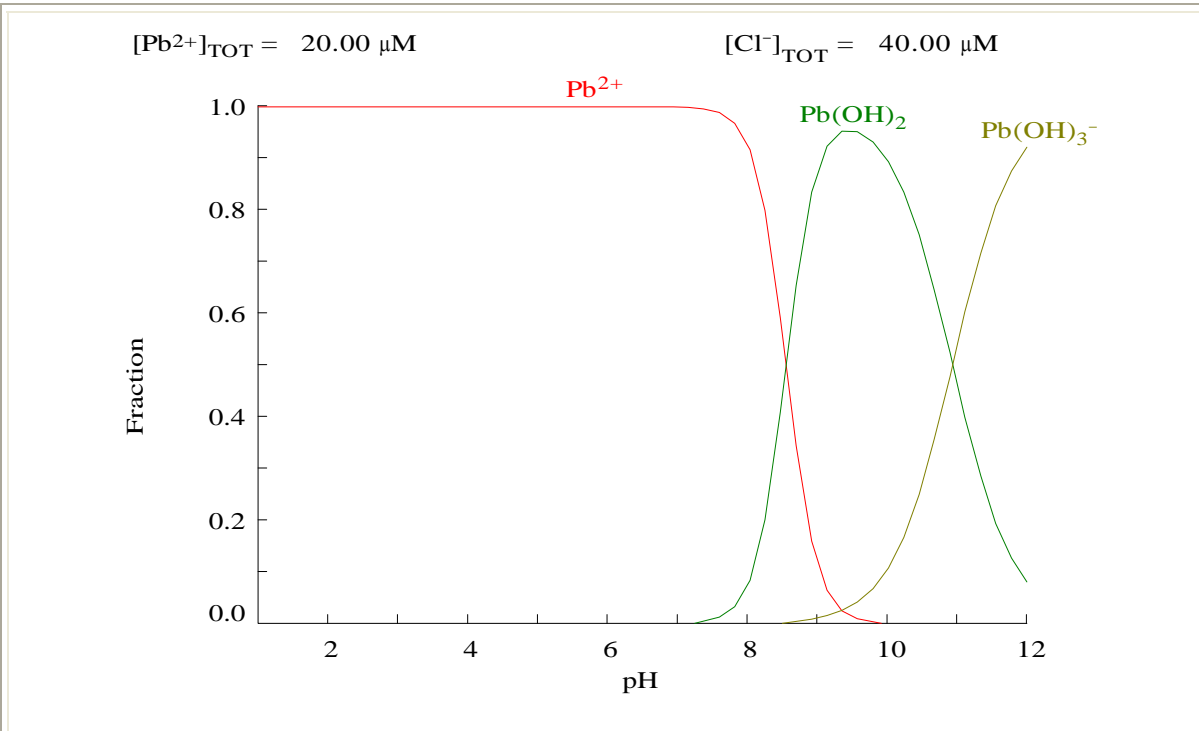


Figura 13. Diagrama de distribución de especies en función de pH, para las especies de plomo en concentración $2 \times 10^{-5} M$.

En las figuras 12 y 13 podemos observar que a diferencia de cuando se encuentra solo el plomo (figura 13) al agregar AT se observa la presencia de un complejo PbAT con una fracción máxima en un valor de pH de 8.25. En la figura 12 se tiene que las fracciones de PbAT y HAT son muy similares a este mismo valor de pH, lo cual pone en evidencia que cuando se quiera cuantificar al complejo PbAT, se puede utilizar este valor de pH.

7.3. Estudio espectrofotométrico del sistema AT –cadmio (II) – H₂O

En la figura 14 se tiene al espectro de absorción de AT con Cd (II) (relación 1:1), donde al igual que con mercurio y plomo, como se observó anteriormente, no se notan cambios apreciables en las bandas, salvo un efecto hipocrómico en las dos primeras bandas del espectro alrededor de los 250 y 300 nm, y al alimentar

los datos a SQUAD, se tiene como mejor modelo el que se presenta en la tabla 3, donde se puede apreciar la existencia de un complejo de estequiometría 1:1 AT – Cd (II).

Tabla 3. Mejor modelo químico para el sistema H₂O – Pb – AT

Equilibrio	log de $\beta \pm \sigma$	$(U/n)^{1/2}$	σ_A
HAT	8.9*	1.5431x 10 ⁻²	2.5074 x 10 ⁻³
H ₃ AT ₂	29.718 ± 0.040		
H ₄ AT ₂	30.647 ± 0.040		
CdAT	5.099 ± 0.008		
Cd(OH) ⁺	-10.080*		
Cd(OH) ₂	-20.350*		
Cd(OH) ₃ ⁻	-33.300*		
Cd(SO ₄) ⁺	2.460*		
Cd(SO ₄) ₂	3.500*		
HSO ₄	1.980*		

Nota: U el valor de la suma de residuales al cuadrado, n es el número de espectros de absorción alimentados al programa y (σ_A) es el valor de las desviaciones de las absorbancias. * Valores de log de β fijos.

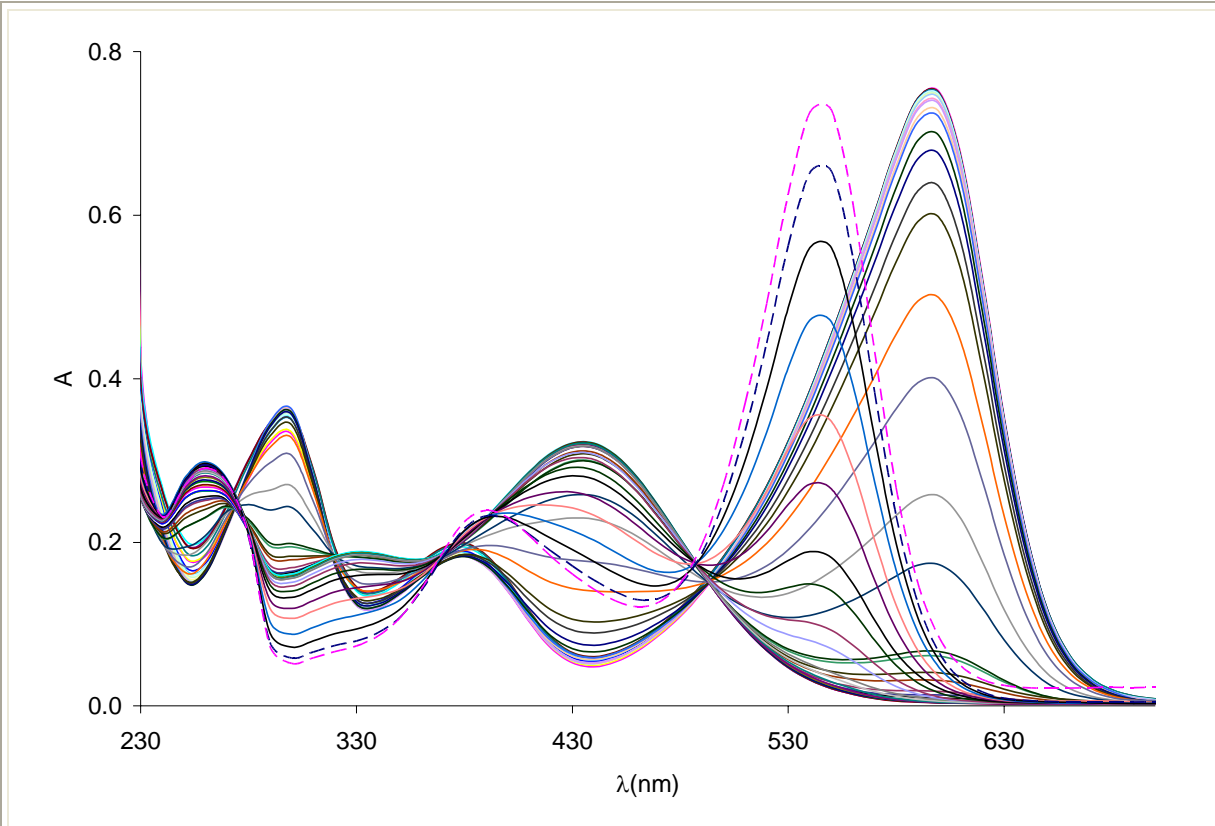


Figura 14. Espectro de absorción para azul de timol – cadmio (II) 1:1 (2×10^{-5} M) a diferentes valores de pH.

Ya que se han determinado las constantes para los equilibrios químicos involucrados, se obtiene la simulación de los espectros de absorción, con los datos obtenidos del programa SQUAD. En la figura 15 se puede apreciar la excelente correlación entre los datos experimentales y los simulados, evidencia de una buena descripción de la información experimental.

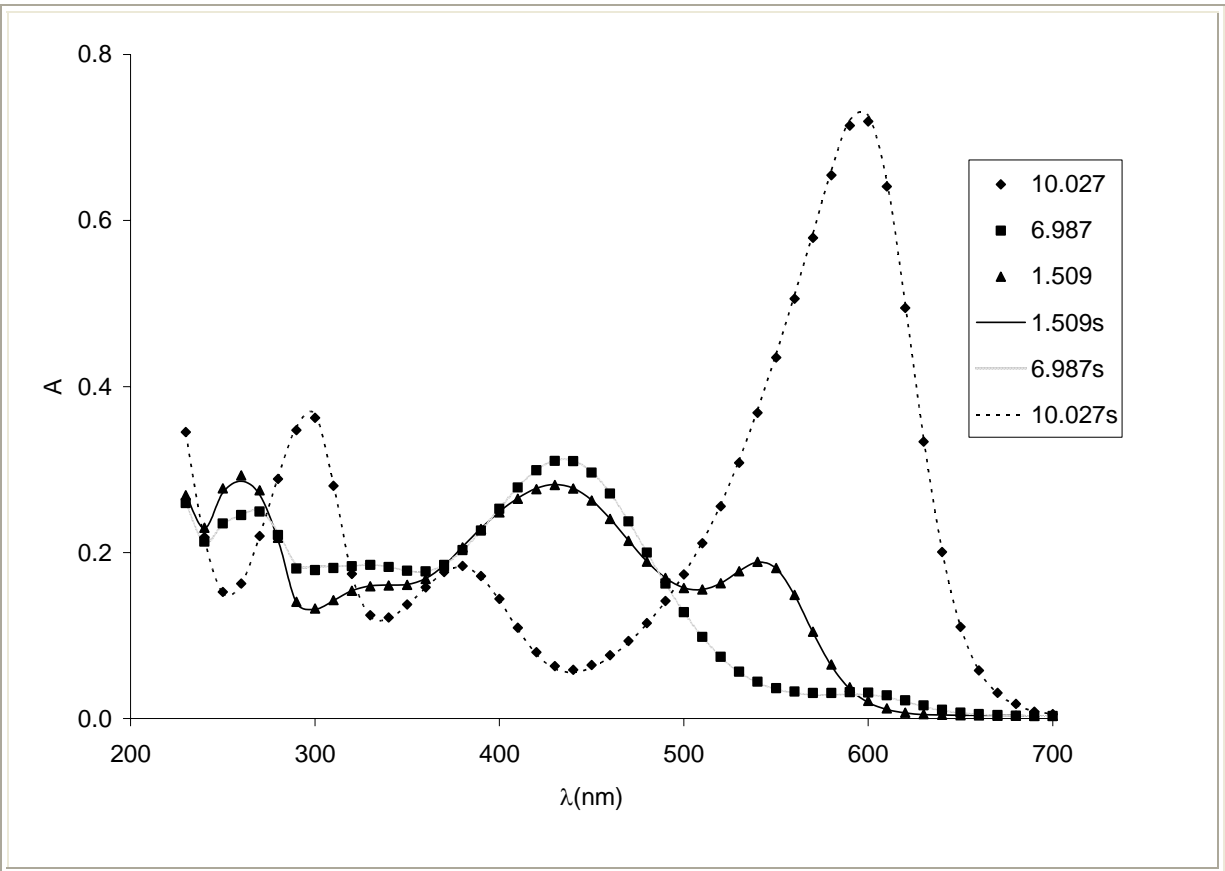


Figura 15. Espectros de absorción simulados (líneas continuas) y experimentales (con marcadores), para azul de timol – Cd (II) de concentración 2×10^{-5} M (1: 1), para tres diferentes valores de pH de la solución.

Al igual que en casos anteriores, se obtienen los diagramas de distribución de especies.

Para las especies de cadmio con sulfatos se tiene el diagrama de la figura 16, donde se observa que a las condiciones experimentales no predominan los complejos con sulfatos.

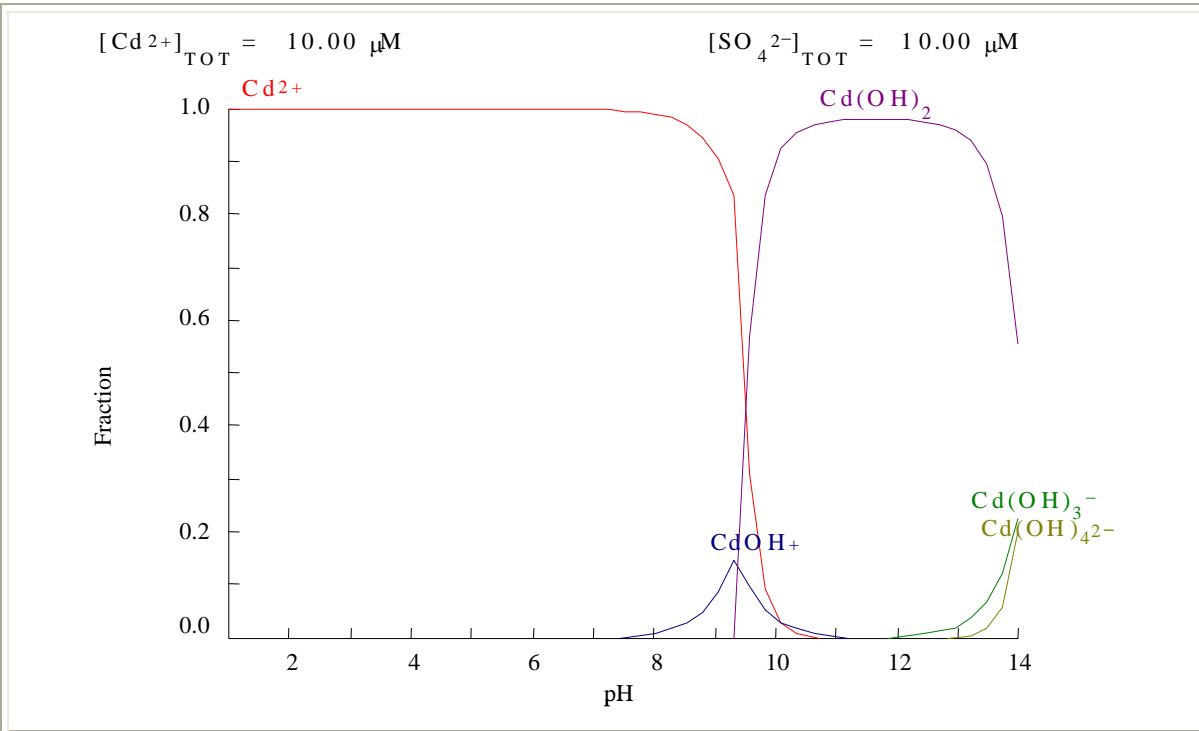


Figura 16. Diagrama de distribución de especies en función de pH, para las especies de cadmio en concentración $2 \times 10^{-5} M$.

En las figuras 17 y 18 se muestran las distribuciones de las especies, cuando se hace el gráfico en función de las especies de plomo (figura 17) y en función de las especies de azul de timol (figura 18). En ambos diagramas se muestra un predominio de la especie CdAT en un pH cercano a 9, aunque se observa que a estas condiciones experimentales, la cuantificación del cadmio es un poco difícil debido a que en la zona donde predomina el cadmio, se tienen fracciones grandes de las otras especies

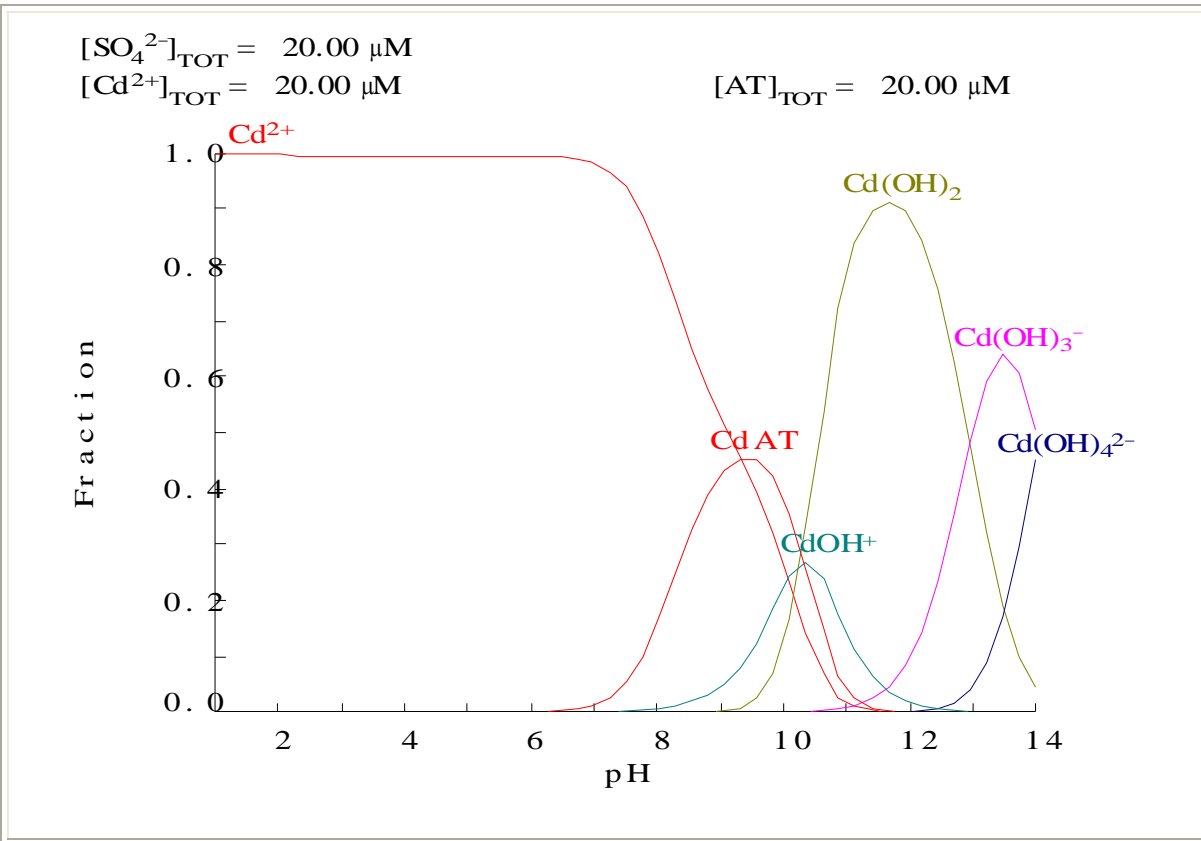


Figura 18. Diagrama de distribución de especies para las especies de azul de timol con cadmio en relación 1 : 1 en base a las especies de cadmio.

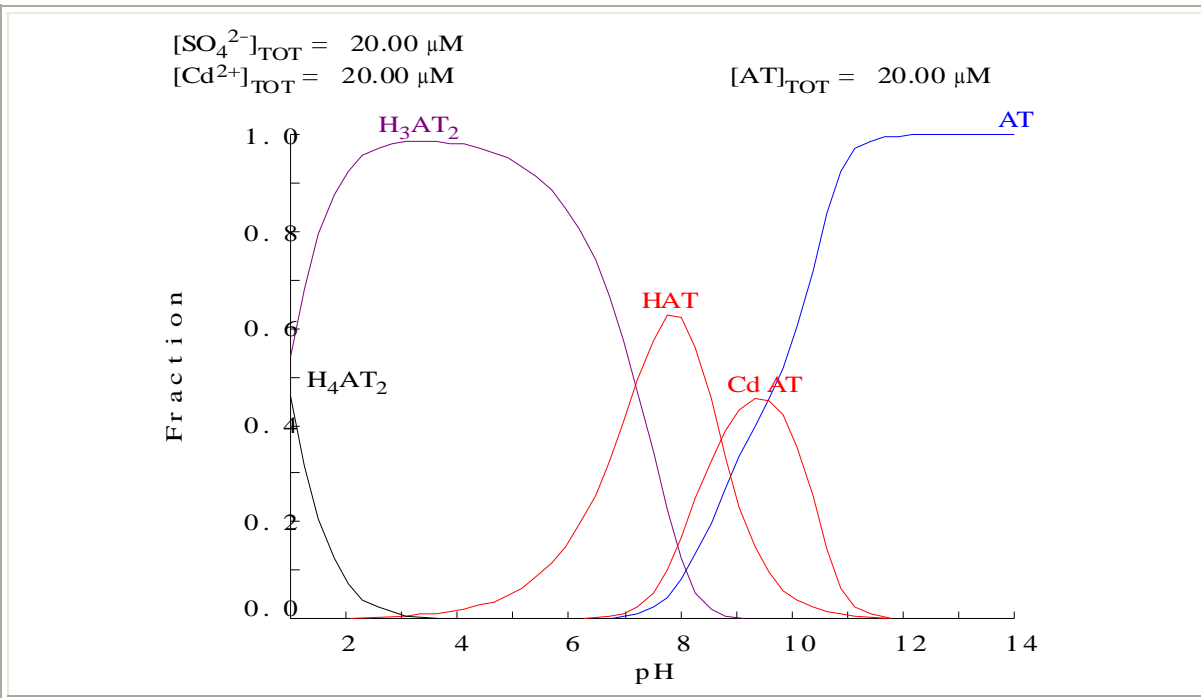


Figura 17. Diagrama de distribución de especies en función de pH, para las especies de azul de timol con cadmio en relación 1 : 1 en base a las especies de azul de timol.

7.4. Conclusiones de capítulo

Utilizando los datos espectrofotométricos obtenidos para una relación de concentraciones 2 : 1 de indicador AT (2×10^{-4} M) y mercurio (II) (1×10^{-4} M), y 1:1 para AT con plomo e igualmente para cadmio. Se determinó como un mejor modelo para el sistema AT – Hg (II) - H₂O el que incluye la formación de dos complejos, un complejo en relación 1 : 1 para la especie HgAT ($\log \beta = 16.047 \pm 0.043$) y un complejo mixto HgOHAT ($\log \beta = 7.659 \pm 0.049$) que anteriormente no habían sido reportados. Para el sistema AT – Pb (II) - H₂O se determinó la formación del complejo PbAT , con un valor de $\log \beta = 5.591 \pm 0.057$; y para el sistema AT – Cd (II) - H₂O se calculó un valor de $\log \beta = 5.099 \pm 0.008$, para el complejo CdAT. Además; se determinaron los coeficientes de absorptividad de todas las especies en el sistema y se observó por medio de simulaciones que el modelo químico determinado describe adecuadamente la información experimental. Y en el caso del sistema Hg(II)-AT-H₂O se ratificó la existencia del complejo utilizando voltamperometría cíclica, pudiéndose así en un futuro proponer la fabricación de sensores, o lograr el desarrollo de métodos para determinar mercurio, plomo y cadmio utilizando la formación de los complejos encontrados.

CAPÍTULO VIII

SUSTITUYENTES Y EFECTO EN EL pKa



Capítulo VIII

Sustituyentes y efecto en el valor de pKa.

Las sulfonftaleínas, como se mencionó anteriormente, tienen la estructura general que se muestra en la figura 1 del capítulo 1, y presentan los sustituyentes que se muestran en la tabla 1 del mismo capítulo. Cada uno de los sustituyentes al presentar la característica de ser electrodonadores o electroatrayentes tienen un efecto en el valor del pKa.

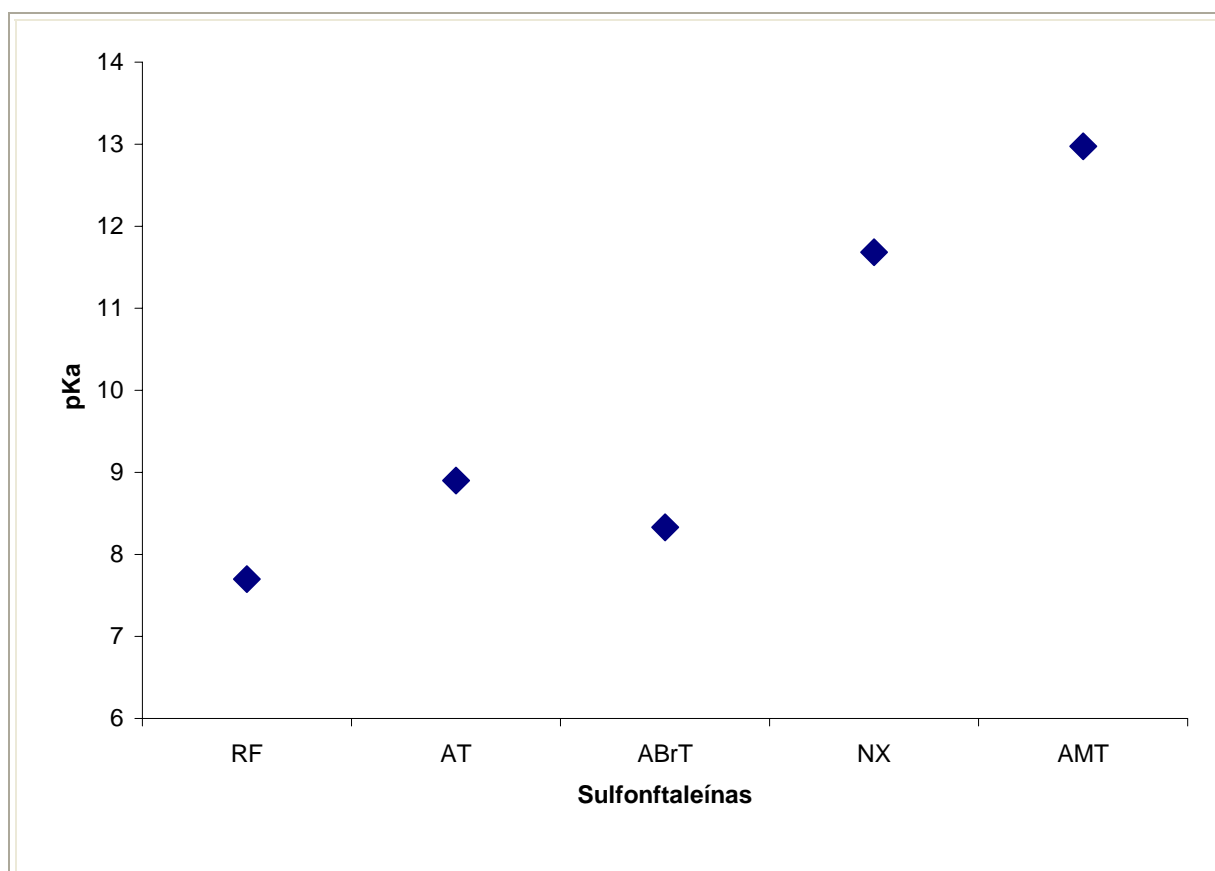


Figura 1. Valores de pKa experimentales, para la última disociación de las sulfonftaleínas empleadas en este trabajo. RF = rojo de fenol, AT = azul de timol, ABrT = azul de bromotimol, NX = naranja de xilenol y AMT = azul de metil timol.

En la figura 1 se presenta un gráfico de los valores de pKa (para la última disociación del indicador) obtenidos en este trabajo para las sulfonftaleínas, donde se puede apreciar como cambian los valores del pKa en función de la sulfonftaleína utilizada. A este respecto se pueden intuir los siguientes puntos.

- a) El pKa del Rojo de fenol es el más bajo debido a que no presenta ningún sustituyente, lo que permite tomarlo como base de comparación de las otras sulfonftaleínas. Al incorporar sustituyentes como metilo o isopropilo que son electroattractores o electroatrayentes el efecto en la molécula será el de sacar densidad de carga, por lo que estabilizan a la molécula, y hacen al ácido más débil, por lo tanto presentarán un valor más alto de pKa.
- b) Los grupos metilo e isopropilo son grupos electroattractores y están presentes en el AT, en el ABrT y el AMT, por lo cual con respecto a estos dos grupos se presentaría el mismo efecto; pero el ABrT, presenta dos átomos de Br el cual es muy electronegativo y tiene un efecto inductivo que contribuye a deslocalizar la carga y así producir un ácido más fuerte, por lo tanto un valor de pKa más bajo.
- c) La diferencia estructural entre el NX y el AMT es que este último presenta dos grupos isopropilos, dicho grupo es electroattractor por lo que aumenta el valor de pKa al estabilizar al AMT.

Conclusiones de Capítulo

Se ha observado el efecto del sustituyente en las sulfonftaleínas utilizadas en este trabajo, corroborando experimentalmente, que los grupos electroatrayentes aumentan el valor del pKa y los grupos electrodonadores disminuyen el valor del pKa.

Parte II

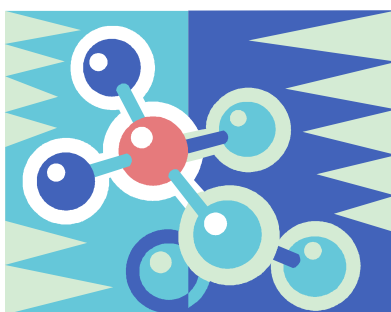
Química

Teórica



CAPÍTULO IX

METODOLOGÍA DE QUÍMICA TEÓRICA



Capítulo IX

Metodología de Química Teórica

Las sulfonftaleínas en estudio son las moléculas marcadas en la tabla de reactivos (Capítulo 1 tabla 1).

Para esta parte del estudio de las sulfonftaleínas la metodología se llevó a cabo en dos partes:

9.1. PRIMERA PARTE: Evidencia de la formación del dímero H_4L_2 de azul de timol en medio acuoso.

Para esta parte de la investigación donde se pretende encontrar la descripción de este tipo de sistemas, se utilizó mayormente Mecánica Molecular, debido al tamaño de las moléculas.

9.1.1. Monómero H_3L^+

Para el monómero H_3L^+ , fueron evaluados dos campos de fuerza CVFF (consistent valence forcefield) y MM3.

Los cálculos de MM3 se realizaron usando el programa MM3 (96). Ya que en algunos trabajos [38 -43] se ha mostrado que es adecuado este campo de

fuerzas para algunos sistemas que presentan puentes de hidrógeno del tipo C-H...O. [44]

Para el campo de fuerzas CVFF se utilizaron los parámetros estándar [45].

Además de los cálculos realizados con los campos de fuerza, se realizó la optimización *ab initio* del monómero usando un nivel de cálculo LDA/DZVP.

Y finalmente se realizó una comparación entre los campos de fuerzas y el cálculo *ab initio*.

9.1.2. Monómero H₂L

Debido a que básicamente se tienen tres isómeros de la especie química H₂L, se realizó a cada isómero una optimización total de la geometría, utilizando cálculos *ab initio* con un nivel de teoría de LDA/DZVP, además de este cálculo y para describir mejor la geometría se realizó un cálculo sencillo de un punto, utilizando un funcional de correlación de intercambio híbrido (b3lyp) [43 – 48]. Todos los cálculos *ab initio* fueron realizados en el programa NWChem [49].

9.1.3. Dímero H₄L₂

Para encontrar las estructuras que forman al dímero H₄L₂ se realizó una minimización de la energía de los monómeros capaces de formar al dímero, empleando el campo de fuerzas CVFF.

Se determinó de acuerdo a la viabilidad de formación en agua, simetría de la molécula e interacción entre monómeros, cual sería la configuración de la especie monomérica a estudiar, para formar el dímero.

Ya determinados los monómeros que forman el dímero, se realizó una exploración de la superficie de energía para el dímero más estable, que incluye cambios de temperatura desde 700 hasta 0 K, para encontrar un mínimo de energía.

9.1.3.1. Solvatación del dímero

Para evaluar los efectos del solvente, se utilizó el campo de fuerzas CVFF con un ensamble NVT. Se realizó una dinámica molecular por 220 ps a 298 K, con 20 ps de equilibración. Utilizando para solvatar al dímero una capa de moléculas de agua de 20 Å, lo que corresponde a una simulación con 908 moléculas de agua.

9.2. SEGUNDA PARTE: Determinación de las estructuras conformacionales de las sulfonftaleínas y cálculo de la dureza de las moléculas.

9.2.1. Optimización de la geometría

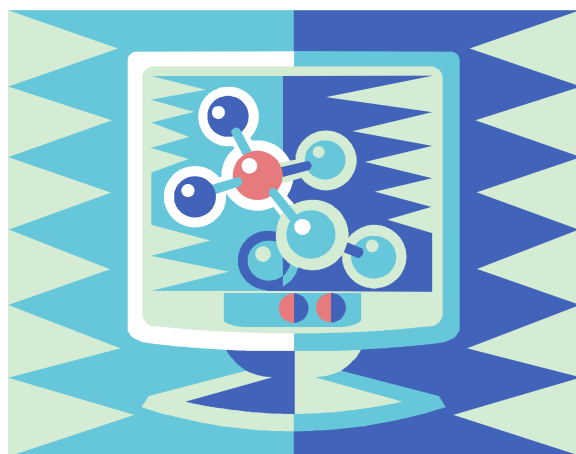
La optimización de la geometría que se llevó a cabo en esta parte de la investigación fue a un nivel *ab initio* y se realizó de la siguiente manera:

1) Se construyó cada una de las moléculas en el programa computacional GAUSS VIEW y se les realizó una optimización de la geometría a un nivel pm3 en el programa *gaussian 98*.

2) Partiendo de las optimizaciones anteriores se obtuvieron las moléculas y se transformaron a coordenadas x, y, z, para reoptimizar la geometría utilizando pseudopotenciales Stuttgart [50] con sus correspondientes bases dentro del programa NWChem [51], para los átomos de C, O, Br, Cl, N, y S con un nivel de cálculo b3lyp. Y para hidrógeno se utilizó 6-311G**.

Los cálculos se realizaron en un cluster de supercomputo en la UAM-Iztapalapa, utilizando en cada cálculo 16 procesadores Xeon a 2.6 Gigahertz.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE QUÍMICA TEÓRICA



Análisis y Discusión de Química Teórica

La Química Teórica es ciencia que nos permite ver con la ayuda de la computación, una infinidad de moléculas, cálculos de propiedades físicas, fisicoquímicas, estructurales, efectos de solventes en las moléculas, etc, una innumerable lista en la que en la actualidad el químico teórico trabaja.

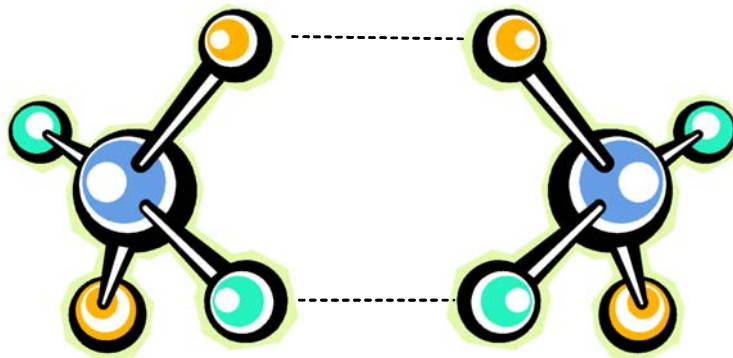
La Química Teórica ha sido de gran utilidad en el análisis de muchos sistemas experimentales, que debido a algunas de sus características (estabilidad, velocidad de obtención de las propiedades deseadas, tamaño de la molécula, número de experimentos necesarios, etc.), los cálculos teóricos han resultado ser una alternativa para obtener resultados confiables y en dado caso para comparar los resultados experimentales con la teoría.

Se ha determinado que el AT puede presentar especies diméricas [19], y en esta parte del trabajo se presenta un estudio para saber cual sería la conformación más estable del **dímero H₄L₂** en medio acuoso.

También, se ha resuelto el problema de encontrar las **estructuras para otros 12 indicadores** de la familia de las sulfonftaleínas, para los cuales se presenta las coordenadas x, y, z optimizada a un nivel *ab initio*. Así como se presentan las **durezas** calculadas a nivel *ab initio* utilizando pseudopotenciales.

CAPÍTULO
X

EVIDENCIA TEÓRICA DEL
DÍMERO H_4L_2 DE AZUL DE TIMOL



Capítulo X

Evidencia teórica del dímero H_4L_2 de azul de timol

10.1. Antecedentes.

Para evidenciar la existencia del dímero H_4L_2 , en un trabajo anterior [18] ya se habían realizado algunos cálculos, los cuales aunque presentan una firme evidencia de la existencia del dímero, fueron realizados empleando una dinámica molecular pequeña (3 ps). En el presente capítulo se presentan los resultados empleando una dinámica de 200 ps y se comparan los resultados de dos campos de fuerza diferentes, así como se presentan los resultados *ab initio* con un nivel de cálculo mejorado ((LDA/DZVP) B3LYP).

10.2. Dímero de azul de timol (H_4L_2) en el vacío.

Como podemos observar en el anexo 2, el azul de timol, puede tener varias estructuras dependiendo de la concentración de iones H^+ en el medio en estudio, en la figura 1 se pueden ver las estructuras representativas del AT, donde las estructura II, III y IV son tautómeros entre sí, de la misma manera que de las estructuras V y VI.

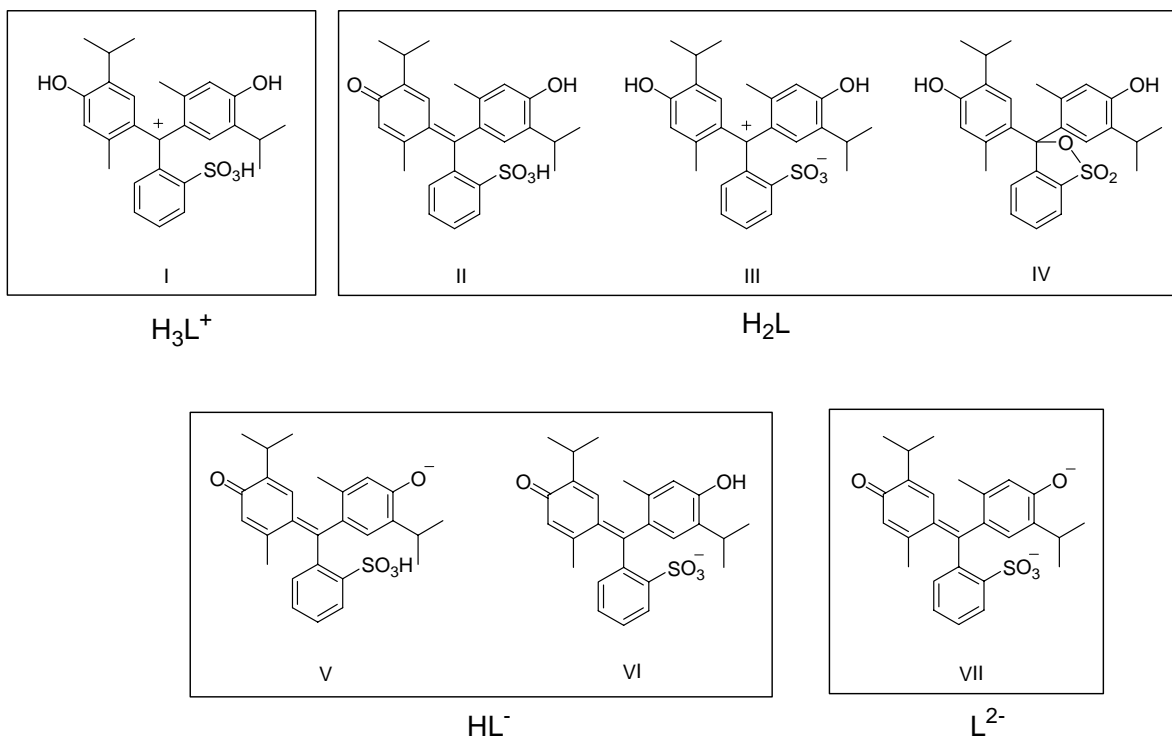
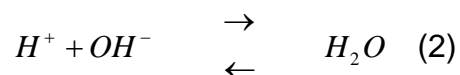
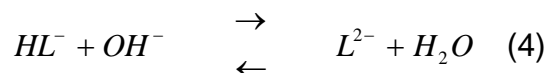
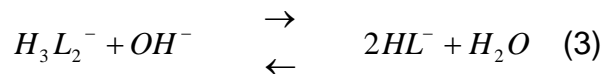


Figura 1. Estructuras representativas del AT y sus principales formas tautoméricas (L= AT).

En un trabajo anterior [18] hemos determinado que un modelo que involucra dímeros del AT dentro de los equilibrios ácido-base describe apropiadamente la información espectrofotométrica, potenciométrica y conductimétrica. Las ecuaciones que describen los equilibrios químicos son las ecuaciones de la (1) a la (4).





El dímero H_4L_2 (ecuación (1)) se podría formar por diferentes combinaciones de dos de las estructuras que observamos en la figura 1, ya que en la estructura global del dímero el número de protones ácidos son cuatro y las combinaciones posibles serían I - V, I - VI, II - II, I - III, II - IV, III - III, III - IV y IV - IV.

10.2.1. Monómeros

10.2.1.1. Monómero H_3L^+

Primeramente se estudió el monómero H_3L^+ que es la especie química de azul de timol que se encuentra totalmente protonada por lo que se efectuaron cálculos *ab initio* en esta molécula, para estudiar algunos parámetros que dependen de la estructura electrónica.

Con el fin de verificar que realmente en el carbono central se encuentra un orbital vacío asociado con un carbocatión, se realizó un cálculo en el programa GAUSSIAN 94 utilizando la opción CUBE para obtener el potencial electrostático y la gráfica del LUMO. Estos datos fueron procesados en el programa INSIGHT II

observándose que el LUMO tiene un valor máximo en el carbono central (figura 2), lo cual es una evidencia de la naturaleza de carbocatión del átomo central; en los cálculos semi-empíricos realizados se observa un comportamiento similar.

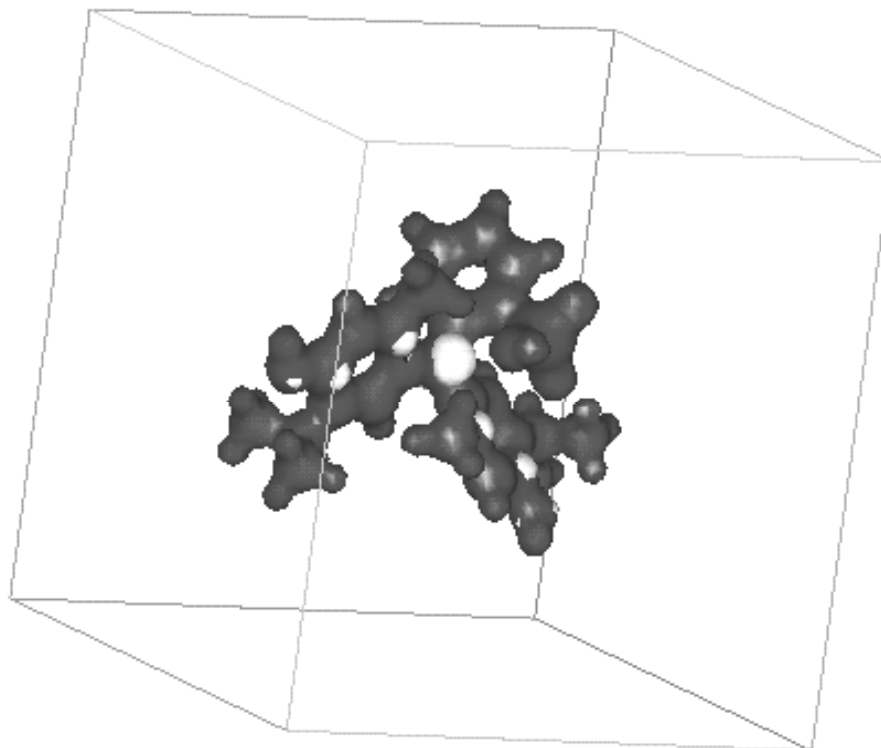


Figura 2. Gráfico de la densidad orbital del LUMO (áreas blancas) proyectado sobre una isosuperficie del potencial electrostático (áreas negras) de 0.00299 (unidades).

Por otro lado, sabemos que la hibridación que debe tener el átomo de carbono central donde se asigna la carga positiva debe ser de carácter sp^2 . Para analizar con más detalle la estructura electrónica del carbocatión se examinaron los coeficientes de los orbitales alrededor del último ocupado, resultando que para el orbital 125 que corresponde al LUMO se encuentra un máximo en el carbono central (C2) siendo de carácter p_z . Además la configuración electrónica para éste átomo obtenida en el programa GAUSSIAN con el método NBO, es

$2s(0.83)2p(2.03)3p(0.01)$, la cual corresponde a una hibridación sp^2 , que confirma que la naturaleza de carbocación del carbono central.

Con lo que respecta a la labilidad del enlace oxígeno-hidrógeno se estudiaron los hidrógenos unidos directamente a los tres átomos de oxígeno (el O_{20} es el oxígeno es un miembro del grupo sulfonílico mientras que los otros dos O_{43} y O_{44} son parte de los grupos hidroxílicos de las otros anillos), ver la tabla 1, encontrándose que casi todos los órdenes de enlace son de la misma magnitud siendo el orden de enlace mayor para los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxílicos así como una distancia mayor y un orden de enlace ligeramente menor para el hidrógeno del grupo sulfonílico, por lo que el hidrógeno que saldría primero sería el H_{21} que corresponde a este último grupo funcional.

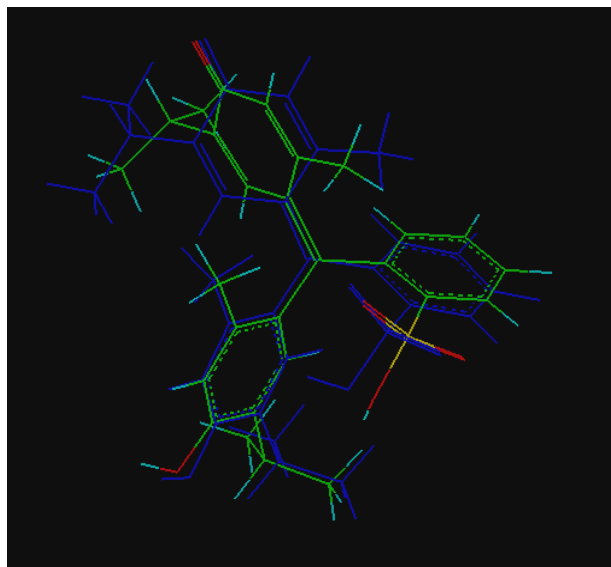
Tabla 1. Orden de enlace y distancia interatómica para los oxígenos unidos a los hidrógenos ácidos.

	<i>DISTANCIA</i> (A)	<i>ORDEN DE ENLACE</i>
$O_{20} - H_{21}$	0.9839	0.2836
$O_{43} - H_{51}$	0.9793	0.2990
$O_{44} - H_{52}$	0.9792	0.2996

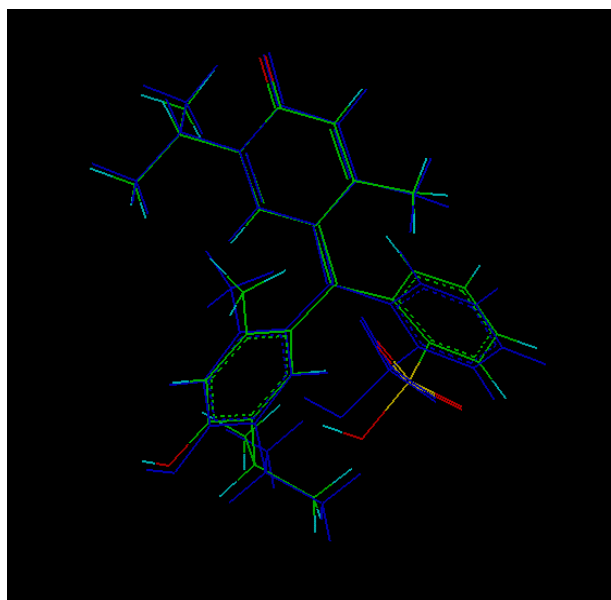
Comparación MM3, CVFF y LDA

Por otro lado con el programa MM3(96) y con Discover y el campo de fuerzas CVFF, también se construyó la molécula H_3L^+ , y se hizo una comparación de las estructuras encontradas por los dos campos de fuerza y por LDA. Esta

comparación se observa en la figura 3. Se puede observar que con el campo de fuerzas CVFF, las posiciones de los átomos (C-O y C-OH) que pudieran formar el dímero no cambian radicalmente, por lo que podemos decir que el CVFF es adecuado para describir esta zona de la molécula.



(a)



(b)

Figura 3. a) Comparación de la estructura monomérica H_3L^+ obtenida por Mecánica Molecular (CVFF) y por cálculos *ab initio* (DFT/LDA/DNP).. b) Comparación de la misma estructura usando el campo de fuerzas MM3 y por cálculos *ab initio* (DFT/LDA/DZVP). Las estructuras de Mecánica Molecular en color blanco, y la molécula obtenida *ab initio* es gris.

10.2.1.2. Monómero H_2L .

Ya que se logró la optimización de la estructura H_3L^+ , se procede con los parámetros de esa estructura y utilizando Insight II, a construir la molécula H_2L , (todos sus isómeros (estructuras II, II y IV en figura 1), para posteriormente realizar una optimización de la geometría empleando métodos *ab initio* (LDA/DZVP) B3LYP en el vacío. Se encontró que de las tres estructuras la IV es la más estable.

Por otro lado, de acuerdo a los resultados experimentales para el azul de timol en RMN [19], no fue posible distinguir entre las especies monoméricas y dimericas, lo cual se podría deber a que el dímero formado fuera simétrico, por lo que se exploró la posibilidad de formación del dímero con las combinaciones II-II y III-III y IV – IV.

Ya con las estructuras optimizadas por LDA se procede a usar mecánica molecular ocupando el campo de fuerzas CVFF, para formar el dímero y minimizar cada una de las estructuras. La exploración de la superficie de energía incluye varios pasos a diferentes temperaturas desde 700 hasta 0 K para lograr una optimización completa.

Con este procedimiento se logró observar la formación de los dímeros II - II y IV – IV, en contraste con la estructura III – III, donde no fue posible lograr la formación del dímero. En lo que respecta a la estructura IV se descarta en

solución acuosa la presencia de esta estructura ya que aunque es la más estable en el vacío, no se presenta en solución acuosa [3].

Por lo anterior, la única posibilidad que queda para la formación del dímero en el vacío es con la estructura H_2L II.

10.2.2. Dímero H_4L_2 .

10.2.2.1. Tipos de interacción.

10.2.2.1.1. Interacciones covalentes.

Para ver la posibilidad de formar el dímero por la formación de compuestos covalentes del tipo de transferencia de carga se realizaron cálculos semi-empíricos, graficando el HOMO y el LUMO de la molécula H_2L sobre el potencial electrostático, pero esta interacción es poco probable debido al gran efecto estérico que implicaría el acoplamiento de las zonas complementarias HOMO - LUMO.

10.2.2.1.2. Puentes de hidrógeno.

Otra de las posibles maneras de interacción es el puente de hidrógeno que se puede formar entre los átomos de oxígeno y de hidrógeno de ambas moléculas.

Para poder hacer posible la interacción vía puentes de hidrógeno se realizaron diferentes acercamientos entre los monómeros entre los cuales se puede resaltar los que se observan a manera de esquema en la figura 4. Para muestrear el espacio de configuraciones del dímero se utilizaron distintos puntos de partida para buscar mínimos locales. Cada uno de estos puntos de partida se construyó con dímeros cuya energía se minimizó en el campo de fuerzas CVFF. Posteriormente se efectuaron para cada punto inicial Dinámicas Moleculares (Anexo 5) cortas debido a que sólo se quería muestrear el espacio de configuraciones.

10.2.2.2. Estudio del Mínimo de energía

De todas las posibilidades de la figura 4, la estructura II corresponde al mínimo general de energía, por lo cual esta estructura fue la que se eligió para la formación del dímero.

En la figura 5, se muestra una comparación de los dímeros encontrados por la minimización de la geometría empleando dinámica molecular con los campos de fuerza CVFF y MM3, donde se puede apreciar que el dímero se forma por medio de puentes de hidrógeno, los cuales se pueden apreciar en la figura y otra cosa importante es que con CVFF se puede describir de una manera adecuada la posición de los átomos que forman el dímero.

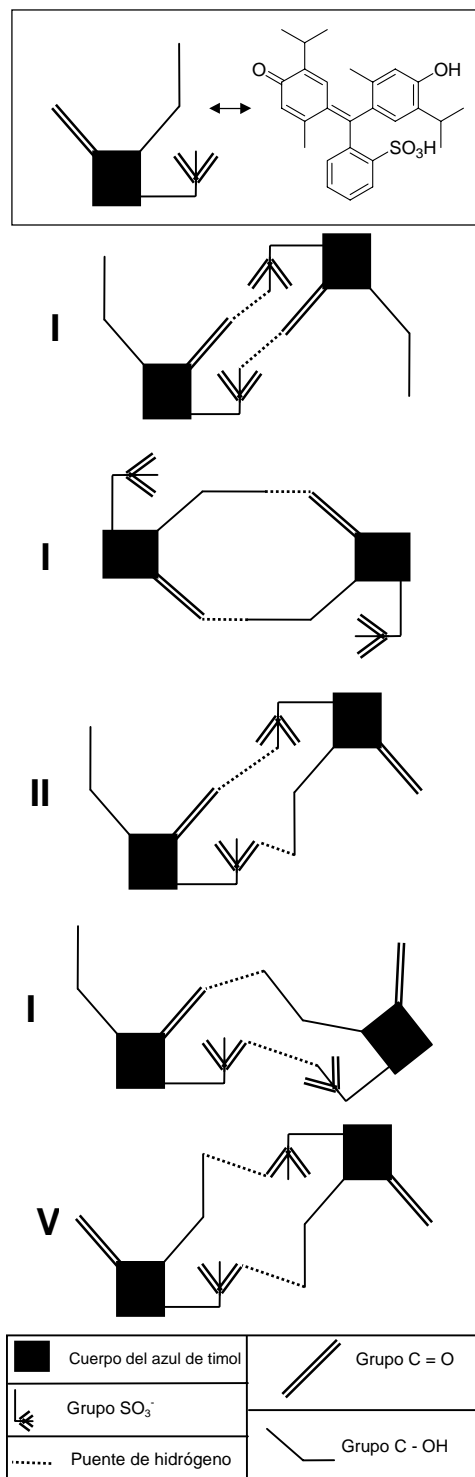


Figura 4. Diferentes maneras de formar el dímero H_4L_2 con el monómero H_2L .

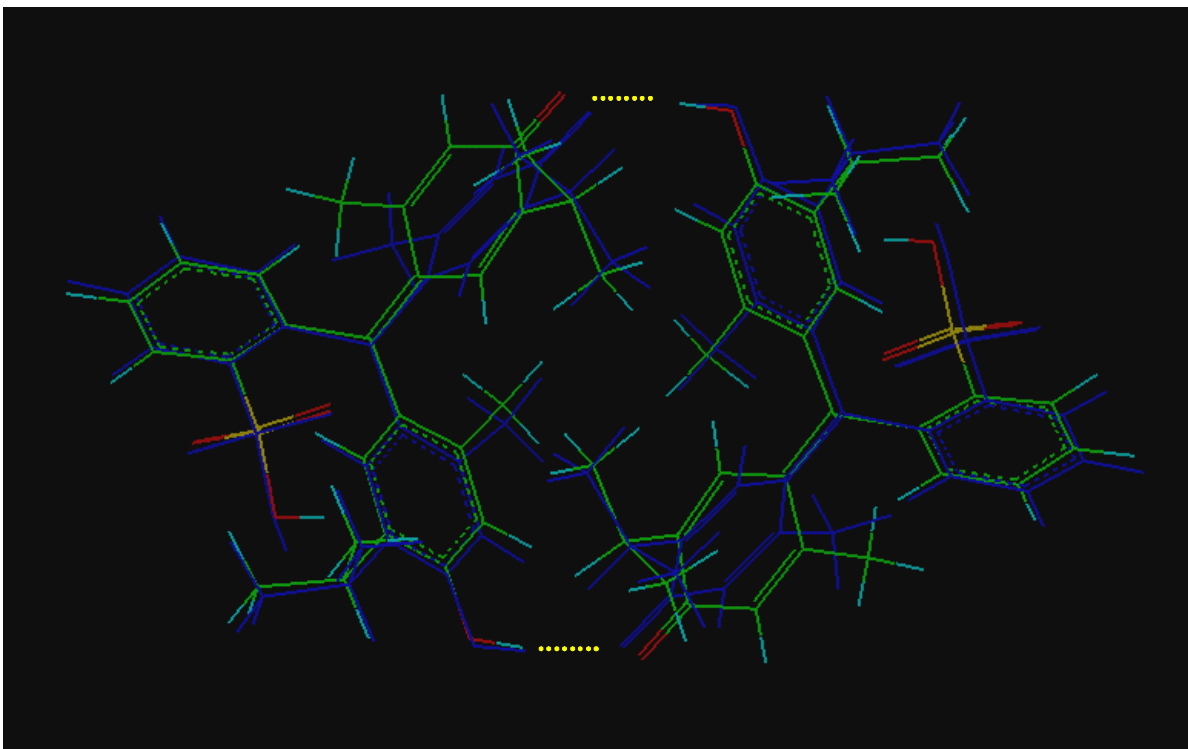


Figura 5. Comparación de la estructura del dímero optimizada usando mecánica molecular, la estructura en color blanco corresponde al campo de fuerzas MM3 así mismo la estructura en gris corresponde al campo CVFF. En líneas discontinuas se muestran los puentes de hidrógeno intermoleculares.

10.2.2.3. Efectos de solvatación.

Debido a que se realizó la parte experimental en medio acuoso, se realizaron los cálculos teóricos para encontrar la estructura del H_4L_2 en presencia de H_2O .

Por lo anterior se puso al dímero en cuestión en presencia de una capa de moléculas de agua. Al realizar la dinámica molecular se observa que en función del tiempo se forman y se rompen puentes de hidrógeno entre las moléculas del

solvente, y del dímero, además de varias estructuras que se presentan en la figura 6.

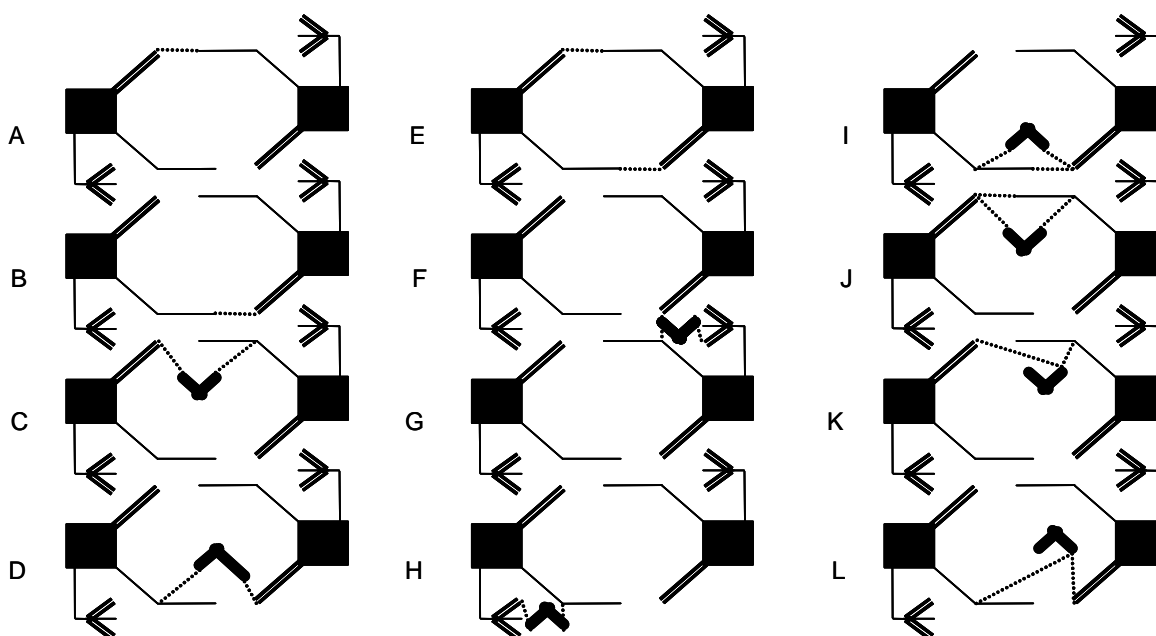


Figura 6. Distintas interacciones entre el dímero y las moléculas de agua, durante la dinámica molecular.

En la figura 7 se presentan los valores de ángulos y distancias para los átomos involucrados en los puentes de hidrógeno, donde en la zona comprendida entre las líneas puntuadas se cumplen los parámetros para la formación del dímero. Así, se observa que a lo largo de la dinámica molecular el dímero se encuentra presente.

Como ya se determinó, la estabilización del dímero H_4L_2 es por medio de los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y carbonilo de ambos monómeros de azul de timol, por lo que se hará énfasis en esta zona de la molécula.

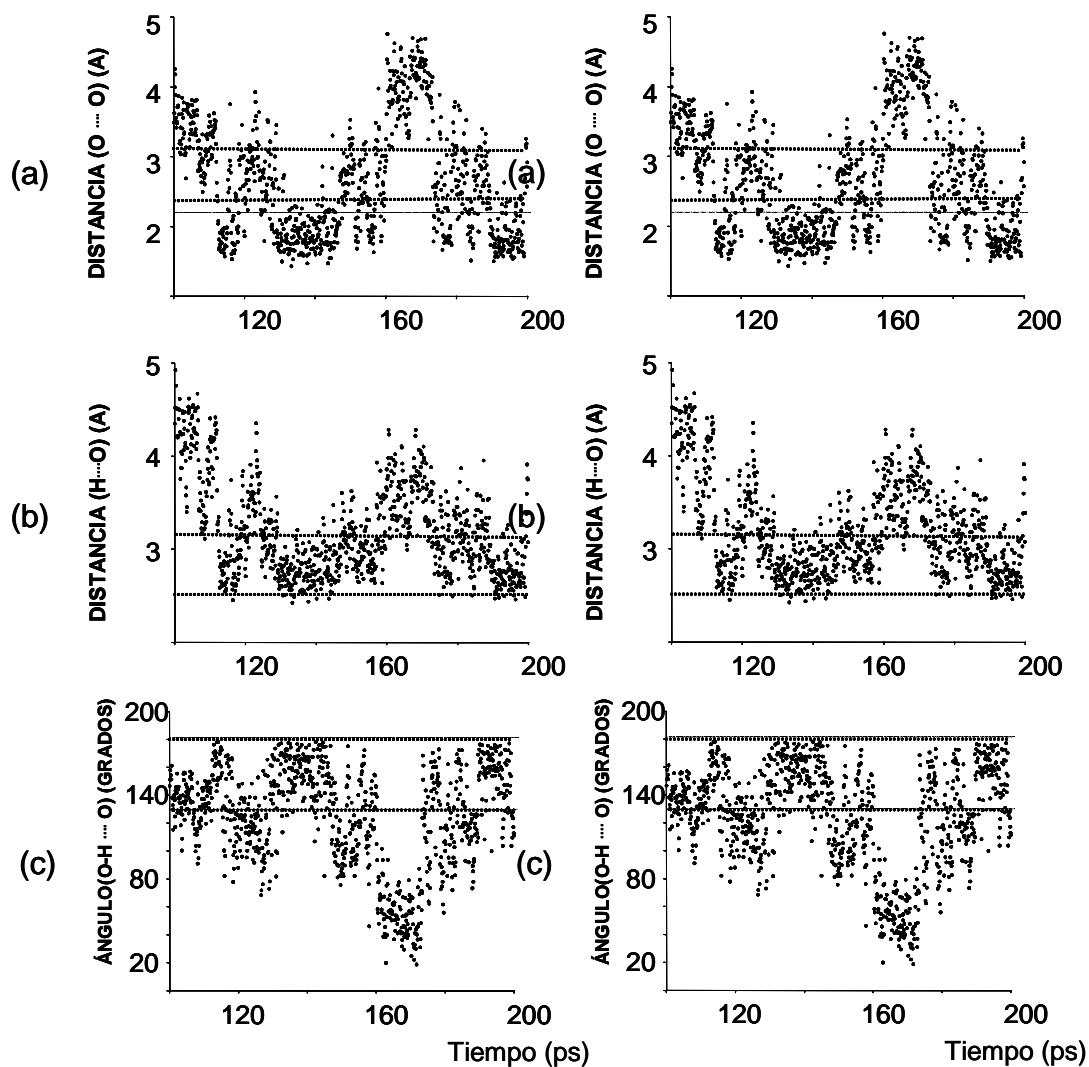


Figura 7. Valores de distancias y ángulos para la formación del dímero en la dinámica molecular. Los figuras (a), (b) y (c) corresponden a un puente de hidrógeno y las figuras (d), (e) y (f) corresponden al otro puente de hidrógeno. Las líneas discontinuas muestran los valores límite para que se considere la existencia del puente de hidrógeno.

En la figura 8 se muestran varias vistas del dímero minimizado en presencia de agua, donde se puede analizar que existe una gran “simetría” en cualquier vista.

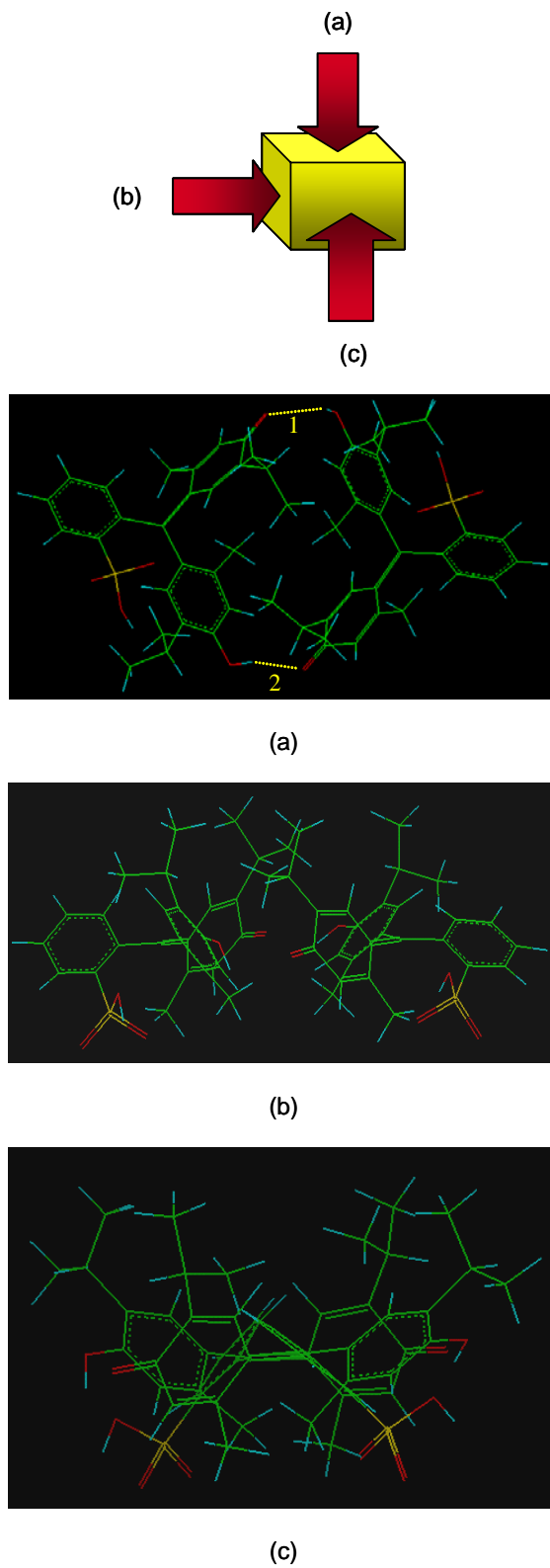


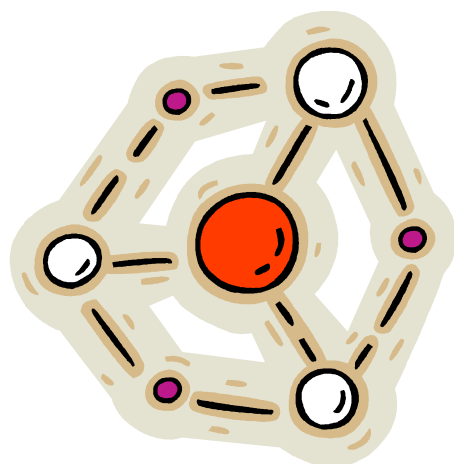
Figura 8. Tres diferentes vistas del dímero H_4L_2 en presencia de agua. Las moléculas de agua no se muestran.

10.3. Conclusiones de capítulo

Por medio de métodos teóricos de Mecánica Molecular, Dinámica Molecular y ab initio ,

- a) Se determinan las especies monoméricas que constituyen al dímero y se encuentran las estructuras que corresponden a los mínimos de energía.
- b) Se obtiene evidencia de la formación del dímero de azul de timol H_4L_2 , el cual se determina que se forma por medio de dos puentes de hidrógeno.
- c) Se evaluaron dos diferentes campos de fuerzas MM3 y CVFF para la descripción del dímero, encontrando que las posiciones de los átomos que forman el dímero no cambian significativamente entre estos campos de fuerzas.
- d) Se realizó una determinación de la estructura conformacional del dímero en presencia de solvente, determinando la viabilidad de la existencia de H_4L_2 en solución acuosa. Ésta evidencia es de gran importancia ya que permite corroborar la información experimental [19] y aporta a los demás investigadores información sobre la existencia de polinucleares en este tipo de sustancias.

CAPÍTULO XI
DUREZA QUÍMICA EN LAS
SULFONFTALEÍNAS



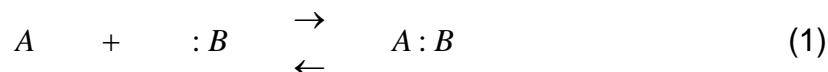
Capítulo XI

Dureza química en las sulfonftaleínas

Debido a lo extenso, variado y complicado¹ que resulta el estudio experimental para todos los indicadores de la familia de las sulfonftaleínas, una de las maneras cualitativas por las cuales se puede predecir la formación de complejos de estos indicadores con metales es por medio de un estudio de blandura y dureza de las moléculas.

11.1. Dureza y blandura.

El concepto de dureza química, aparece en 1963 y surge de un estudio de la reacción ácido – base generalizada de Lewis, (ecuación (1)).



donde A es un ácido de Lewis, o aceptor de electrones, y B es una base, o donador de electrones y A:B el complejo ácido-base, el cual puede ser una molécula inorgánica u orgánica, un ión complejo, o cualquier molécula que esté unida por enlaces químicos débiles. [52]

¹ Cada sulfonftaleína presenta características y variaciones químicas diferentes aunque son muy parecidas.

Como se sabe, se puede utilizar la termodinámica para predecir la factibilidad de las reacciones químicas. Sin embargo, se necesita tener los datos termodinámicos completos para llevar a cabo los cálculos, y estos no siempre están disponibles. Por consiguiente, los químicos han intentado encontrar un enfoque empírico más cualitativo para la predicción de las reacciones. R. G. Pearson ideó un método muy eficaz para hacer este tipo de predicciones de reacción, el cual se conoce como el Principio de ácidos y bases, duros y blandos (ABDB) o HSAB (Principle of Hard and Soft Acids and Bases).

R. G. Pearson propuso que los ácidos y las bases de Lewis se pueden clasificar como “duros” o “blandos” y demostró que *“los ácidos duros prefieren coordinarse con las bases duras y los ácidos blandos prefieren coordinarse con las bases blandas”*.

En base en estas categorías se tiene que los **ácidos duros** se caracterizan por su baja electronegatividad, y en muchos de los casos, por tener alta densidad de carga: dentro de esta categoría se encuentran la mayor parte de los elementos de la tabla periódica². Los **ácidos blandos** tienen baja densidad de carga y tienden a encontrarse entre los elementos metálicos de más alta electronegatividad; debido a su baja densidad de carga, estos cationes se polarizan con facilidad. Existen otros **ácidos intermedios**, los cuales están en la frontera entre los duros y los blandos, y presentan valores intermedios de

² En ocasiones la densidad de carga es la mejor guía en cuanto a la dureza.

densidad de carga y el estado de oxidación es un factor crucial para determinar su dureza.

Para las bases, las **bases duras** son aquellas que tienen un átomo donador, cuya densidad electrónica se polariza (se deforma) difícilmente: por ello, normalmente, el átomo donador es pequeño y electronegativo (N, O, F). Así, las **bases blandas** presentan por lo general un átomo donador cuya densidad electrónica se polariza con facilidad (los átomos donadores son generalmente menos electronegativos), y a su vez, las **bases intermedias** son las que se encuentran en el límite.

Es preciso entender que la división entre las categorías no es rígida ya que no hay un parámetro cuantitativo para decidir a partir de que valor una especie es dura o blanda. [52 - 53]

En una molécula la dureza química o dureza absoluta es η que se expresa según la ecuación 2 .

$$\eta \cong 0.5 (I-A) \quad (2)$$

donde I es el potencial de ionización y A es la afinidad electrónica, relacionando estos parámetros con la teoría de orbitales moleculares, se tienen las ecuaciones (3) y (4)

$$-\varepsilon_{\text{HOMO}} \cong I \quad (3)$$

$$-\varepsilon_{\text{LUMO}} \cong A \quad (4)$$

y por lo tanto η es la mitad de la diferencia entre el HOMO y el LUMO.

Así, las moléculas duras tienen una diferencia HOMO – LUMO grande, y las moléculas blandas tienen una diferencia pequeña. [52]

11.2. Dureza en las sulfonftaleínas.

Para las estructuras de las sulfonftaleínas, totalmente protonadas, se realizaron cálculos *ab initio* ((LDA/B3LYP) con pseudopotenciales), obteniendo los valores de HOMO y LUMO, para obtener la dureza de cada molécula (tabla 1).

En la figura 1 se muestran las posiciones de las sulfonftaleínas de acuerdo a sus valores de dureza relativa, donde se observa que el AMT, ABrX, el VBrC y el NX son las moléculas más blandas y el RCIF es la especie más dura.

Tabla 1. Valores de dureza química para algunas sulfonftaleínas, obtenidas con calculos *ab initio* (LDA/B3LYP con pseudopotenciales).

indicador		η (eV)
rojo de fenol	RF	1.48
rojo de cresol	RC	1.44
azul de timol	AT	1.48
rojo de clorofenol	RCIF	1.51
azul de bromofenol	ABrF	1.47
azul de bromoclorofeno	ABrCIF	1.48
verde de bromocresol	VBrC	1.39
purpura de bromocresol	PBRC	1.45
azul de bromoxilenol	ABrX	1.38
azul de bromotimol	ABrT	1.37

La importancia de la figura 1 radica en que, tomando como base a esta escala y calculando las durezas de los metales en estudio, se puede predecir cuál metal formará la constante más grande o más pequeña, con las sulfonftaleína que se quiera estudiar.

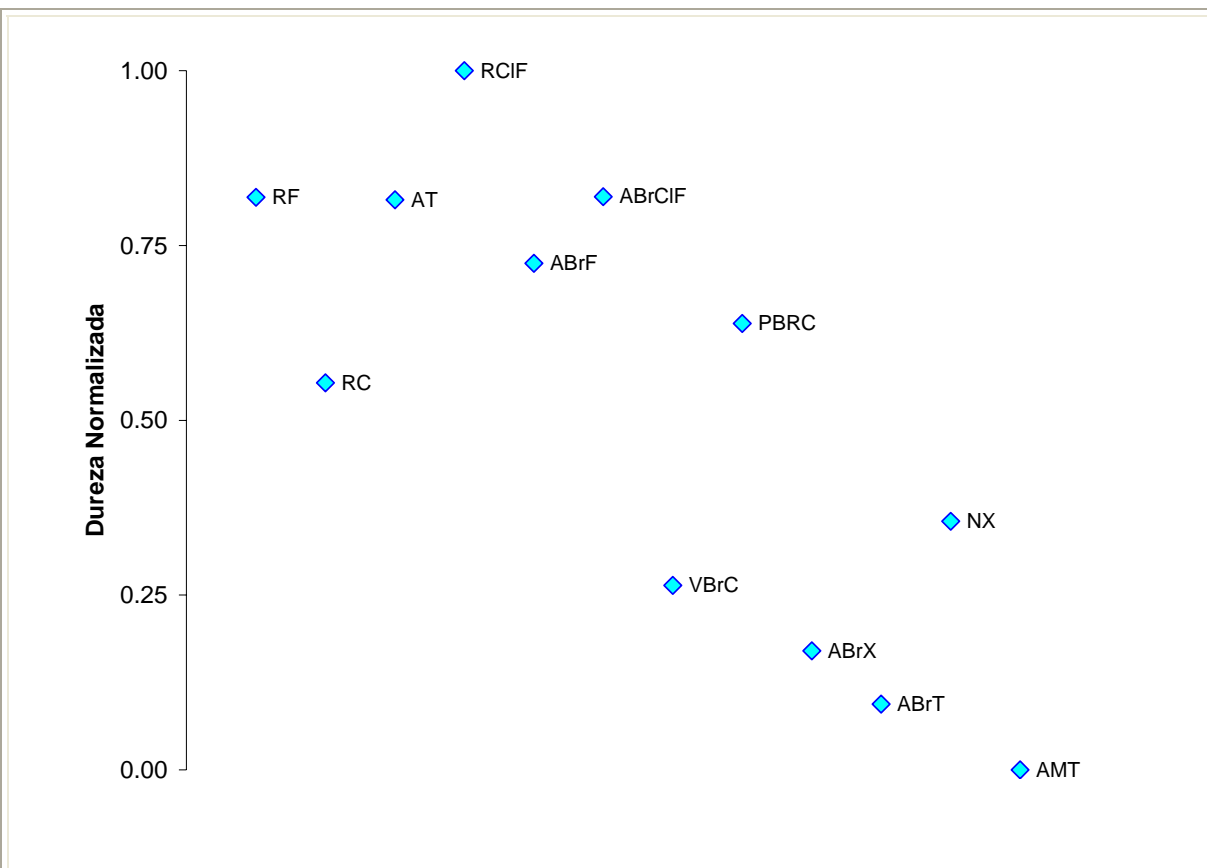


Figura 1. Blanduras y durezas relativas para varios indicadores de la familia de las sulfonamidas.

11.3. Metales

Los metales estudiados, en este trabajo, ácidos de Lewis, son Hg (II), Pb(II) y Cd (II). En la tabla 2 se muestran los valores de dureza calculada con valores de I y A experimentales [54]. Donde podemos apreciar que la especie más blanda es el mercurio (II) y la especie más dura es el cadmio (II).

Tabla 2. Valores experimentales de dureza (η) para tres ácidos de Lewis

Metal	η (eV)
Cd^{2+}	10.29
Pb^{2+}	8.46
Hg^{2+}	7.7

11.4. Complejos metal – indicador

Aunque no se tiene una base teórica cuantitativa para el principio ABDB, el concepto ayuda a correlacionar la naturaleza diversa de los datos. Pearson ha señalado que los metales blandos adsorben bases blandas. Así, Jørgensen en 1968, denominó *simbiosis* a la tendencia de ligantes blandos a combinarse con un centro que tiene ligantes blandos y viceversa.

La dureza o la blandura de un átomo en una molécula depende de los sustituyentes. Los sustituyentes electroatrayentes y de tamaño pequeño, como el fluoruro, tienden a hacer al un ácido de Lewis duro, pero los donadores de electrones y los grupos fácilmente polarizables lo hacen blando. [55]

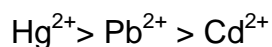
En lo que respecta a las sulfonftaleínas, no podemos correlacionar directamente entre los valores determinados para estas especies en la figura 1 y

los datos de la tabla 2, debido a que en la figura 1 solamente se tienen las durezas normalizadas y en la tabla 2, son valores experimentales y no pueden ser colocados en una sola escala.

Además los valores de energía del HOMO y el LUMO fueron determinados para las especies totalmente protonadas, y para la formación de los complejos metal – indicador se tiene a la sulfonftaleína totalmente desprotonada (en el caso del AT), o con algún grado de protonación (H_3AMT H_2AMT). Por lo que para poder obtener las durezas relativas para predecir la formación de los complejos, se tiene que hacer un estudio de los indicadores con los diferentes grados de protonación.

No obstante, como vemos en la figura 1, las sulfonftaleínas tienen un comportamiento general de bases blandas (debido a los valores bajos de dureza, aunque entre ellas varía el grado de blandura) y de acuerdo con el principio ABDB éstas prefieren unirse a ácidos blandos, por lo cual es lógico, plantear una posible interacción entre ellas y el tipo de metales involucrados en este trabajo.

Si el cálculo de dureza para el AT (totalmente desprotonado) fuera parecido al valor calculado en este trabajo (la figura 2), se observaría que el orden relativo para el valor de la constante de complejación del indicador con los tres metales sería:



En la tabla 3 se tienen los valores de log de β para azul de timol con los tres metales: Y como se puede verificar realmente se tiene la misma tendencia que anteriormente se había predicho, la constante más alta para Hg(II) – AT y la más baja para Cd (II) - AT

Tabla 3. Valores de log de β , determinados por SQUAD en este trabajo, para los complejos de los metales con azul de timol.

Metal	log de β
Cd ²⁺	5.099± 0.008
Pb ²⁺	5.591 ± 0.057
Hg ²⁺	16.047 ± 0.043

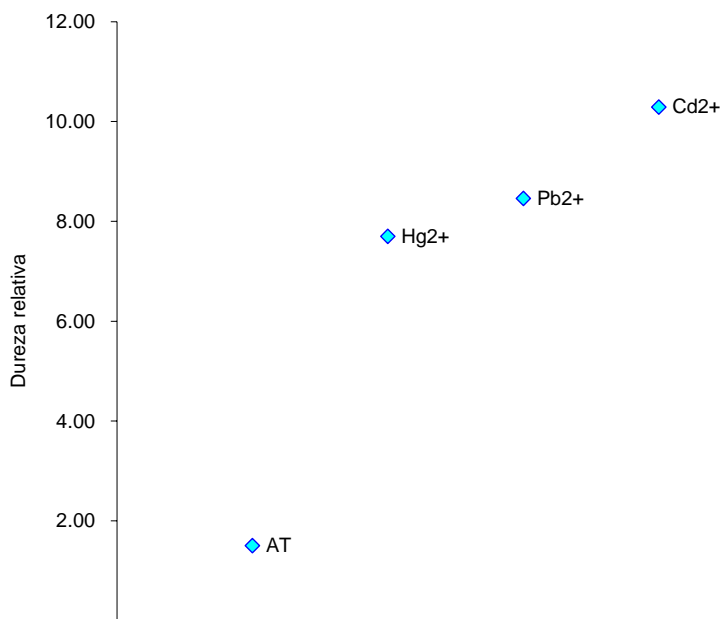


Figura 2. Valores de dureza relativa para el azul de timol y los metales.

11.5. Conclusiones de capítulo

Por medio de los cálculos *ab initio*, optimizando con pseudopotenciales utilizando con el programa NWCHEM. Se obtuvo el orden de durezas químicas para las doce sulfonftaleínas en estudio, determinando al rojo de clorofenol como la especie más dura y al azul de metiltimol como la especie más blanda.

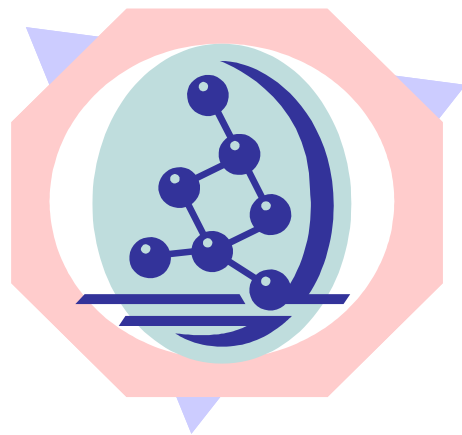
Se obtuvo una escala relativa para predecir el orden de las constantes de complejación de AT con los metales, encontrándose correspondencia con los valores calculados experimentalmente. Lo cual es de suma importancia, ya que, ahora se pueden plantear algunos experimentos de metales con algunas sulfonftaleínas esperando sea más factible la reacción entre algunos.

Proyecciones del trabajo.

Posteriormente se realizarán optimizaciones con pseudopotenciales, para obtener datos de durezas de las moléculas desprotonadas y los metales pesados, para poder realizar la predicción de la magnitud relativa de las constantes de complejación, para las sulfonftaleínas en estudio. Así como la viabilidad de estudiar estas durezas en medio acuoso.

CAPÍTULO XII

ESTRUCTURAS CONFORMACIONALES DE ALGUNAS SULFONFTALEÍNAS



Capítulo XII.

Estructuras conformacionales de algunas sulfonftaleínas

12.1. Estructuras espaciales

Se optimizaron las doce moléculas de los indicadores ácido-base sulfonftaleínas marcadas en la tabla 1 del capítulo 2 utilizando cálculos *ab initio* con un nivel pm3, y pseudopotenciales, de acuerdo a la metodología (capítulo VIII). El programa empleado en la observación visual de las moléculas fue el programa Gauss View.

Cada cálculo se alimentó al programa NWChem obteniendo la conformación de cada una de las moléculas que se muestran en las figuras 1 a la 12.

Además se presentan los valores de las posiciones de los átomos que constituyen las moléculas, en un sistema de coordenadas de tres dimensiones (x, y, z). Estos datos son muy importantes ya que a partir de estos valores y con la ayuda de un visualizador se pueden reconstruir las moléculas de una manera relativamente fácil, ayudando a próximos investigadores que requieran de estas estructuras (obtenidas con un nivel de cálculo avanzado), para el análisis de sus experimentos. Los datos de las posiciones están dados en ángstroms

12.1.1. Rojo de fenol

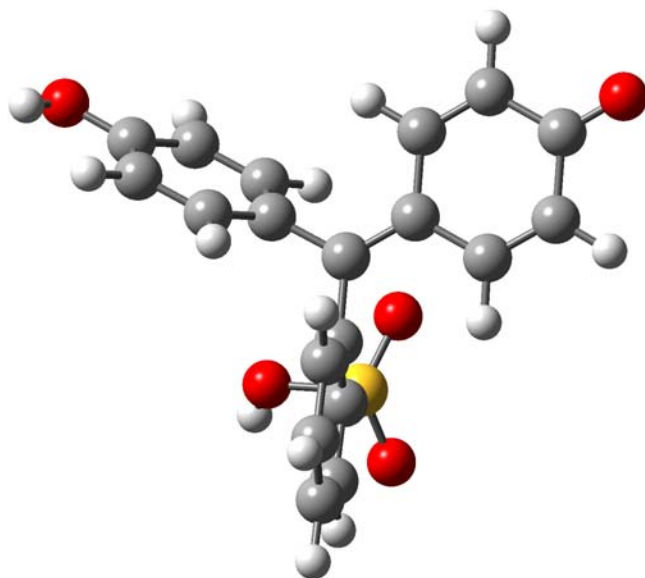


Figura 1. Rojo de fenol

0,1

1 C	6.0000	0.30140745	0.39190182	-0.48373211
2 C	6.0000	-1.01767937	0.03474354	-1.09817600
3 C	6.0000	-2.01709365	-0.74250061	-0.49367930
4 C	6.0000	-3.21794284	-1.09735859	-1.10123481
5 C	6.0000	-3.44912684	-0.67124969	-2.41403862
6 C	6.0000	-2.48823387	0.10999956	-3.06469055
7 C	6.0000	-1.29928801	0.46083012	-2.41581135
8 H	1.0000	-3.95258765	-1.66917516	-0.54752534
9 H	1.0000	-4.37451989	-0.93949297	-2.90983159
10 H	1.0000	-2.66280639	0.45322482	-4.07832333

11 H	1.0000	-0.55723597	1.06605330	-2.92355132
12 C	6.0000	0.61236038	1.72230320	-0.25507121
13 C	6.0000	1.97657569	2.16686114	0.02024114
14 C	6.0000	2.27389149	3.47326913	0.24160251
15 C	6.0000	1.24332065	4.51371247	0.23462020
16 C	6.0000	-0.12342013	4.06640519	-0.04399033
17 C	6.0000	-0.41374701	2.76247481	-0.28640571
18 H	1.0000	2.77234703	1.43324510	-0.00747208
19 H	1.0000	3.29362216	3.80233702	0.40628347
20 H	1.0000	-0.89513672	4.82758427	-0.03266073
21 H	1.0000	-1.44180715	2.46801132	-0.46178747
22 C	6.0000	1.22846735	-0.72930115	-0.23102611
23 C	6.0000	1.99792138	-0.79686004	0.95531362
24 C	6.0000	2.86445620	-1.86051996	1.19035601
25 C	6.0000	2.97747434	-2.88209105	0.24126442
26 C	6.0000	2.21776818	-2.85106630	-0.93419935
27 C	6.0000	1.34264948	-1.78897616	-1.15710127
28 H	1.0000	1.86722487	-0.03697383	1.71483474
29 H	1.0000	3.44058130	-1.92650940	2.10507438
30 H	1.0000	2.30274778	-3.64983822	-1.66509662
31 H	1.0000	0.75265076	-1.77635540	-2.06670627
32 S	16.0000	-1.89821428	-1.30774339	1.31707260
33 O	8.0000	-0.99224798	-0.30845187	2.24987298
34 O	8.0000	-3.40649090	-1.73365666	1.82222540
35 O	8.0000	-0.98095441	-2.88832048	1.03990785
36 H	1.0000	-1.04820064	-3.37018914	1.88466523
37 O	8.0000	3.86686981	-3.92103302	0.53850806

38 H	1.0000	3.87203241	-4.59761939	-0.14879981
39 O	8.0000	1.51903212	5.73053113	0.44190726

12.1.2. Rojo de cresol

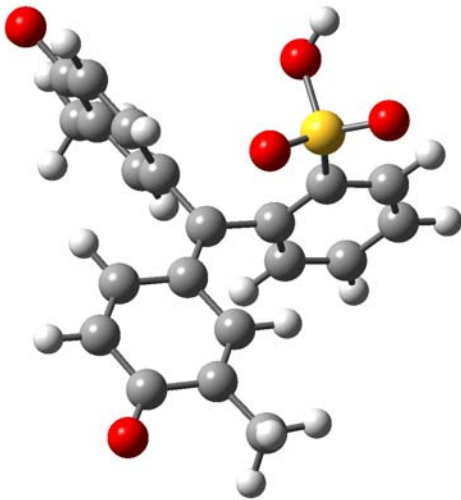


Figura 2. Rojo de cresol.

0,1				
1 C	6.0000	-0.42254022	0.23244961	0.40813060
2 C	6.0000	0.88611994	0.26255800	1.13669005
3 C	6.0000	2.12315945	-0.14422413	0.61476886
4 C	6.0000	3.31938345	-0.14831430	1.32675242
5 C	6.0000	3.29716420	0.26209713	2.66426801
6 C	6.0000	2.09158926	0.68282483	3.23620424
7 C	6.0000	0.91206169	0.68862401	2.48400929
8 H	1.0000	4.23777468	-0.44220741	0.83338565
9 H	1.0000	4.21479749	0.26208367	3.24060308
10 H	1.0000	2.06622640	1.01224666	4.26902238

11 H	1.0000	-0.01981147	1.01606065	2.93010073
12 C	6.0000	-1.10864804	1.41556037	0.18311829
13 C	6.0000	-2.51522441	1.43082493	-0.20568016
14 C	6.0000	-3.17704142	2.59640386	-0.41780621
15 C	6.0000	-2.52150227	3.89620478	-0.28784160
16 C	6.0000	-1.09745204	3.89686524	0.10421305
17 C	6.0000	-0.46135636	2.71432189	0.33536757
18 H	1.0000	-3.04570121	0.48945483	-0.27106252
19 H	1.0000	-4.23200659	2.61325924	-0.66736204
20 H	1.0000	0.59138534	2.73114828	0.59580715
21 C	6.0000	-0.93373517	-1.10285171	0.03904918
22 C	6.0000	-1.54264444	-1.33864990	-1.21479404
23 C	6.0000	-2.00931450	-2.60667891	-1.54727597
24 C	6.0000	-1.87397155	-3.65837353	-0.63777393
25 C	6.0000	-1.26009882	-3.47366204	0.61603923
26 C	6.0000	-0.79048352	-2.19324420	0.92388591
27 H	1.0000	-1.59348577	-0.53887509	-1.94191623
28 H	1.0000	-2.46109901	-2.80617222	-2.51135009
29 H	1.0000	-0.31082243	-2.03977539	1.88525876
30 S	16.0000	2.34010442	-0.62550223	-1.21178688
31 O	8.0000	1.25985167	0.09772433	-2.21176946
32 O	8.0000	3.94459078	-0.54690048	-1.57396668
33 O	8.0000	1.93154962	-2.42253178	-1.06369344
34 H	1.0000	2.17627919	-2.80784051	-1.92494943
35 O	8.0000	-2.36948020	-4.90290988	-1.05258291
36 H	1.0000	-2.2240877	-5.58903752	-0.39187517
37 O	8.0000	-3.14892347	4.97694344	-0.48841682

38 C	6.0000	-1.10848049	-4.62444711	1.58508801
39 H	1.0000	-0.61492504	-4.29328307	2.50283570
40 H	1.0000	-2.07835008	-5.05248609	1.87614804
41 H	1.0000	-0.49585634	-5.43573999	1.16679252
42 C	6.0000	-0.41125840	5.23015339	0.21290572
43 H	1.0000	-0.43977032	5.76153439	-0.74563497
44 H	1.0000	-0.92829896	5.87662523	0.93159429
45 H	1.0000	0.63254376	5.11573815	0.52153310

12.1.3. Azul de timol

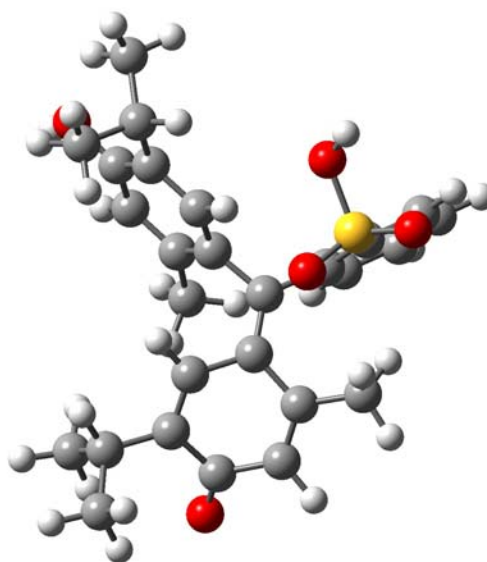


Figura 3. Azul de timol

0,1

1 C	6.0000	-0.51830356	0.12071309	-0.59192718
2 C	6.0000	-1.50015052	-0.97798203	-0.85504109
3 C	6.0000	-2.35591718	-1.57449117	0.08411738

4 C	6.0000	-3.21560334	-2.63762978	-0.18940176
5 C	6.0000	-3.24242976	-3.15432505	-1.48748853
6 C	6.0000	-2.39101777	-2.61595052	-2.46029243
7 C	6.0000	-1.52943956	-1.56457488	-2.14280970
8 H	1.0000	-3.82969503	-3.04596696	0.60377259
9 H	1.0000	-3.90823478	-3.97577111	-1.72435938
10 H	1.0000	-2.39167622	-3.02008348	-3.46654394
11 H	1.0000	-0.85747673	-1.16755619	-2.89478033
12 C	6.0000	-0.84063320	1.41843839	-0.22971269
13 C	6.0000	0.23046460	2.24442512	0.33582688
14 C	6.0000	0.09425608	3.53939453	0.72753318
15 C	6.0000	-1.21269210	4.19248607	0.52306928
16 C	6.0000	-2.27944694	3.38117923	-0.05330807
17 C	6.0000	-2.15914497	2.06930406	-0.39731159
18 H	1.0000	1.17880445	1.74815589	0.50855758
19 H	1.0000	-3.21625189	3.90549767	-0.20910203
20 C	6.0000	0.89827599	-0.30923413	-0.81517818
21 C	6.0000	1.39132788	-1.43302763	-0.11410127
22 C	6.0000	2.68941880	-1.93205600	-0.26370183
23 C	6.0000	3.50741195	-1.26915033	-1.19721869
24 C	6.0000	3.03962412	-0.17838743	-1.93142206
25 C	6.0000	1.74144693	0.32835595	-1.76389623
26 H	1.0000	0.74240129	-1.90888550	0.61167873
27 H	1.0000	3.69608461	0.28693133	-2.66357698
28 S	16.0000	-2.42622849	-1.05677951	1.92476815
29 O	8.0000	-2.58070658	0.54835089	2.22701843
30 O	8.0000	-3.45503551	-2.08747643	2.68985808

31 O	8.0000	-0.70376408	-1.55591557	2.36116124
32 H	1.0000	-0.61375303	-1.38006204	3.31563596
33 O	8.0000	4.81658712	-1.75094008	-1.38115174
34 H	1.0000	5.29782260	-1.22000893	-2.02696408
35 O	8.0000	-1.42120738	5.40466269	0.82449649
36 C	6.0000	1.31062259	1.50075769	-2.62198875
37 H	1.0000	0.25431465	1.44222076	-2.90073758
38 H	1.0000	1.44503445	2.45675643	-2.10205287
39 H	1.0000	1.90388220	1.53814280	-3.54143797
40 C	6.0000	-3.35672965	1.38586122	-1.02062076
41 H	1.0000	-4.12113347	2.13265560	-1.25165320
42 H	1.0000	-3.10568582	0.86202512	-1.94834775
43 H	1.0000	-3.80915335	0.65776045	-0.34136907
44 C	6.0000	1.24057504	4.29110953	1.38748082
45 H	1.0000	2.08003846	3.58452534	1.43161338
46 C	6.0000	1.70236572	5.51137194	0.55319010
47 H	1.0000	2.58131539	5.97303054	1.02048829
48 H	1.0000	1.98075102	5.21393001	-0.46544338
49 H	1.0000	0.90751305	6.25875449	0.49063954
50 C	6.0000	0.90517174	4.70524458	2.84138676
51 H	1.0000	0.08504243	5.42778661	2.85825513
52 H	1.0000	0.61418091	3.83569472	3.44221077
53 H	1.0000	1.78361189	5.16434809	3.31216504
54 C	6.0000	3.14762818	-3.13161361	0.56120370
55 H	1.0000	2.28645171	-3.40546707	1.18277772
56 C	6.0000	3.48820269	-4.36132049	-0.31456813
57 H	1.0000	2.64341455	-4.63293294	-0.95864163

58 H	1.0000	4.35604737	-4.16327864	-0.94999111
59 H	1.0000	3.71752663	-5.22471923	0.32247384
60 C	6.0000	4.31060511	-2.78444230	1.52141364
61 H	1.0000	4.04556946	-1.94416185	2.17383093
62 H	1.0000	4.54188815	-3.64683937	2.15909025
63 H	1.0000	5.21351162	-2.51694359	0.96516327

12.1.4. Rojo de clorofenol

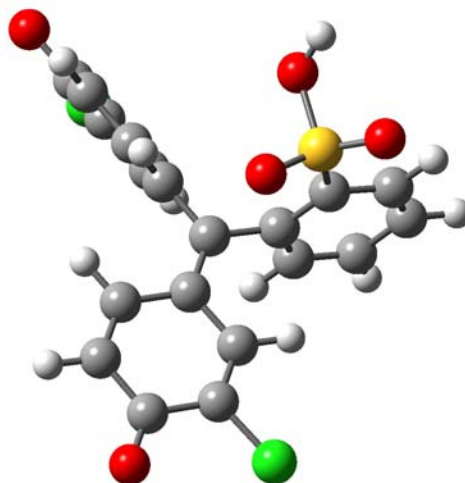


Figura 4. rojo de clorofenol

0,1				
1 C	6.0000	-0.29378216	0.14590185	0.23475714
2 C	6.0000	0.95860115	0.27168682	1.04465782
3 C	6.0000	2.25713809	0.01491974	0.57723944
4 C	6.0000	3.40577068	0.09579831	1.35762554
5 C	6.0000	3.26830605	0.43748049	2.70844148
6 C	6.0000	1.99743202	0.70538456	3.22713959

7 C	6.0000	0.86489428	0.62939691	2.40817177
8 H	1.0000	4.37560883	-0.08093518	0.90848519
9 H	1.0000	4.14849046	0.50251177	3.33688269
10 H	1.0000	1.88242419	0.97867402	4.26989577
11 H	1.0000	-0.11805541	0.83458240	2.81621013
12 C	6.0000	-1.10471516	1.25257635	0.03925491
13 C	6.0000	-2.47919653	1.14380286	-0.43873186
14 C	6.0000	-3.26348508	2.23713250	-0.61377800
15 C	6.0000	-2.79615157	3.60365940	-0.35488680
16 C	6.0000	-1.40815667	3.68125525	0.12722892
17 C	6.0000	-0.61918435	2.59945221	0.32150453
18 H	1.0000	-2.89275477	0.15767860	-0.60552747
19 H	1.0000	-4.29556746	2.15079481	-0.93303251
20 H	1.0000	0.40273867	2.73854390	0.64686684
21 C	6.0000	-0.62621749	-1.20714561	-0.25325458
22 C	6.0000	-1.12718763	-1.42511206	-1.55908308
23 C	6.0000	-1.42287021	-2.70644694	-2.01259242
24 C	6.0000	-1.22485202	-3.81451450	-1.17833096
25 C	6.0000	-0.71646775	-3.59341608	0.10569523
26 C	6.0000	-0.40431905	-2.32982124	0.57494559
27 H	1.0000	-1.22515144	-0.58569428	-2.23442598
28 H	1.0000	-1.78644108	-2.88047866	-3.01781646
29 H	1.0000	-0.00573630	-2.21591279	1.57444210
30 S	16.0000	2.61116814	-0.35384612	-1.25333955
31 O	8.0000	1.52103253	0.34996541	-2.25386075
32 O	8.0000	4.22302426	-0.15049913	-1.52238653
33 O	8.0000	2.33499355	-2.18182621	-1.23550270
34 H	1.0000	2.90229342	-2.52093160	-1.95263753
35 O	8.0000	-1.53081986	-5.06928742	-1.67490702
36 H	1.0000	-1.34155055	-5.75887335	-1.02229884
37 O	8.0000	-3.53460171	4.60442574	-0.52176756
38 CI	17.0000	-0.45077755	-5.07006465	1.19091883
39 CI	17.0000	-0.73781303	5.35509636	0.45342641

12.1.5. Azul de bromofenol

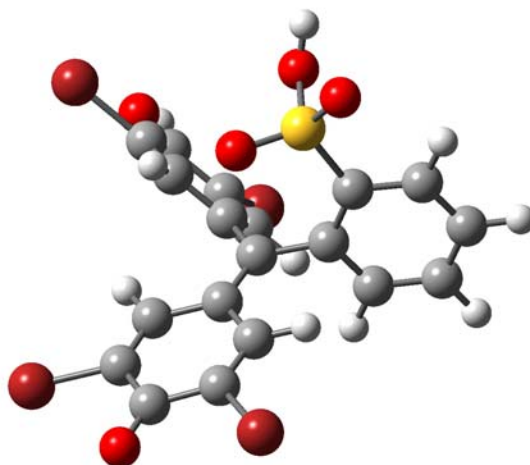


Figura 5. Azul de bromofenol

0,1				
1 C	6.0000	0.72486273	0.28379349	0.36504477
2 C	6.0000	2.19446804	0.39238736	0.62406807
3 C	6.0000	3.20523276	0.01054880	-0.27246891
4 C	6.0000	4.56677184	0.07399746	0.00350731
5 C	6.0000	4.96854629	0.53069701	1.26479420
6 C	6.0000	4.00317899	0.92785169	2.19544522
7 C	6.0000	2.64127514	0.86513917	1.87805562
8 H	1.0000	5.28404014	-0.20354979	-0.75938029
9 H	1.0000	6.02383074	0.58410787	1.50412612
10 H	1.0000	4.30564236	1.29169425	3.17075988
11 H	1.0000	1.89721489	1.16985255	2.60487472
12 C	6.0000	-0.06653427	1.42177837	0.37992546
13 C	6.0000	-1.51856926	1.35324236	0.47016068
14 C	6.0000	-2.27575100	2.47628052	0.49255350
15 C	6.0000	-1.71812072	3.84036439	0.41089709
16 C	6.0000	-0.24520438	3.86639057	0.32293765
17 C	6.0000	0.52418903	2.75200802	0.31750398
18 H	1.0000	-1.99301681	0.38785068	0.57491276
19 H	1.0000	1.59684790	2.84493407	0.21855219
20 C	6.0000	0.19262183	-1.08123539	0.18134006
21 C	6.0000	-0.76455260	-1.37015600	-0.81722857
22 C	6.0000	-1.23823187	-2.66402555	-0.98624055
23 C	6.0000	-0.78319208	-3.71867313	-0.17970074
24 C	6.0000	0.17602844	-3.42117947	0.80050717
25 C	6.0000	0.67204558	-2.14045404	0.98078048
26 H	1.0000	-1.08516843	-0.59264365	-1.49589836

27 H	1.0000	1.41735635	-1.95939537	1.74368822
28 S	16.0000	2.81555849	-0.51350018	-2.05627900
29 O	8.0000	1.44696893	0.19024205	-2.62112379
30 O	8.0000	4.20411365	-0.43396630	-2.93551046
31 O	8.0000	2.49899543	-2.30896759	-1.75428571
32 H	1.0000	2.63486515	-2.73670875	-2.62045750
33 O	8.0000	-1.28646193	-4.98276803	-0.39592188
34 H	1.0000	-0.89214270	-5.62591798	0.21190350
35 O	8.0000	-2.42196435	4.87149342	0.42711624
36 Br	35.0000	-2.53785392	-3.03850328	-2.39119490
37 Br	35.0000	0.83527404	-4.88876083	1.93881206
38 Br	35.0000	-4.21341792	2.34626655	0.67912137
39 Br	35.0000	0.58183318	5.62863208	0.18963943

12.1.6. Azul de bromoclorofenol

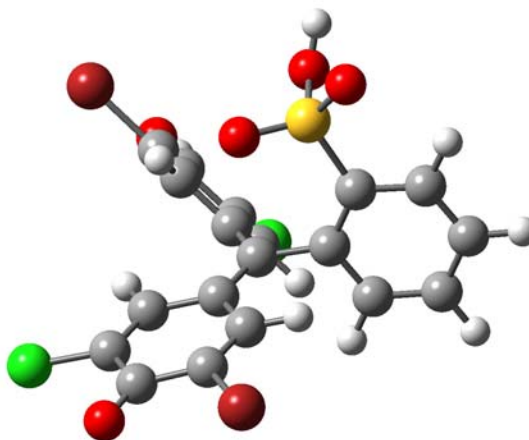


Figura 6. Azul de bromoclorofenol

0,1				
1 C	6.0000	-0.51830356	0.12071309	-0.59192718
2 C	6.0000	-1.50015052	-0.97798203	-0.85504109
3 C	6.0000	-2.35591718	-1.57449117	0.08411738
4 C	6.0000	-3.21560334	-2.63762978	-0.18940176
5 C	6.0000	-3.24242976	-3.15432505	-1.48748853
6 C	6.0000	-2.39101777	-2.61595052	-2.46029243
7 C	6.0000	-1.52943956	-1.56457488	-2.14280970
8 H	1.0000	-3.82969503	-3.04596696	0.60377259
9 H	1.0000	-3.90823478	-3.97577111	-1.72435938
10 H	1.0000	-2.39167622	-3.02008348	-3.46654394
11 H	1.0000	-0.85747673	-1.16755619	-2.89478033
12 C	6.0000	-0.84063320	1.41843839	-0.22971269
13 C	6.0000	0.23046460	2.24442512	0.33582688

14 C	6.0000	0.09425608	3.53939453	0.72753318
15 C	6.0000	-1.21269210	4.19248607	0.52306928
16 C	6.0000	-2.27944694	3.38117923	-0.05330807
17 C	6.0000	-2.15914497	2.06930406	-0.39731159
18 H	1.0000	1.17880445	1.74815589	0.50855758
19 H	1.0000	-3.21625189	3.90549767	-0.20910203
20 C	6.0000	0.89827599	-0.30923413	-0.81517818
21 C	6.0000	1.39132788	-1.43302763	-0.11410127
22 C	6.0000	2.68941880	-1.93205600	-0.26370183
23 C	6.0000	3.50741195	-1.26915033	-1.19721869
24 C	6.0000	3.03962412	-0.17838743	-1.93142206
25 C	6.0000	1.74144693	0.32835595	-1.76389623
26 H	1.0000	0.74240129	-1.90888550	0.61167873
27 H	1.0000	3.69608461	0.28693133	-2.66357698
28 S	16.0000	-2.42622849	-1.05677951	1.92476815
29 O	8.0000	-2.58070658	0.54835089	2.22701843
30 O	8.0000	-3.45503551	-2.08747643	2.68985808
31 O	8.0000	-0.70376408	-1.55591557	2.36116124
32 H	1.0000	-0.61375303	-1.38006204	3.31563596
33 O	8.0000	4.81658712	-1.75094008	-1.38115174
34 H	1.0000	5.29782260	-1.22000893	-2.02696408
35 O	8.0000	-1.42120738	5.40466269	0.82449649
36 C	6.0000	1.31062259	1.50075769	-2.62198875
37 H	1.0000	0.25431465	1.44222076	-2.90073758
38 H	1.0000	1.44503445	2.45675643	-2.10205287
39 H	1.0000	1.90388220	1.53814280	-3.54143797
40 C	6.0000	-3.35672965	1.38586122	-1.02062076
41 H	1.0000	-4.12113347	2.13265560	-1.25165320
42 H	1.0000	-3.10568582	0.86202512	-1.94834775
43 H	1.0000	-3.80915335	0.65776045	-0.34136907
44 C	6.0000	1.24057504	4.29110953	1.38748082
45 H	1.0000	2.08003846	3.58452534	1.43161338
46 C	6.0000	1.70236572	5.51137194	0.55319010
47 H	1.0000	2.58131539	5.97303054	1.02048829
48 H	1.0000	1.98075102	5.21393001	-0.46544338
49 H	1.0000	0.90751305	6.25875449	0.49063954
50 C	6.0000	0.90517174	4.70524458	2.84138676
51 H	1.0000	0.08504243	5.42778661	2.85825513
52 H	1.0000	0.61418091	3.83569472	3.44221077
53 H	1.0000	1.78361189	5.16434809	3.31216504
54 C	6.0000	3.14762818	-3.13161361	0.56120370
55 H	1.0000	2.28645171	-3.40546707	1.18277772
56 C	6.0000	3.48820269	-4.36132049	-0.31456813
57 H	1.0000	2.64341455	-4.63293294	-0.95864163
58 H	1.0000	4.35604737	-4.16327864	-0.94999111
59 H	1.0000	3.71752663	-5.22471923	0.32247384
60 C	6.0000	4.31060511	-2.78444230	1.52141364
61 H	1.0000	4.04556946	-1.94416185	2.17383093
62 H	1.0000	4.54188815	-3.64683937	2.15909025
63 H	1.0000	5.21351162	-2.51694359	0.96516327

12.1.7. Verde de bromocresol

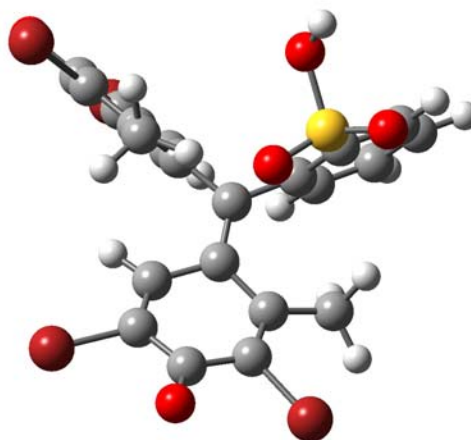


Figura 7. Verde de bromocresol

0,1				
1 C	6.0000	-0.79250141	0.24374078	-0.30179166
2 C	6.0000	-2.24428611	0.34684470	-0.63950864
3 C	6.0000	-3.32902988	0.02158937	0.19302406
4 C	6.0000	-4.66136114	0.03138819	-0.20505168
5 C	6.0000	-4.95828283	0.36941704	-1.53128032
6 C	6.0000	-3.91930982	0.70754171	-2.40396804
7 C	6.0000	-2.59096891	0.69858724	-1.96473299
8 H	1.0000	-5.43951515	-0.19173615	0.51484532
9 H	1.0000	-5.98892505	0.37711208	-1.86507475
10 H	1.0000	-4.13750527	0.97721488	-3.43102732
11 H	1.0000	-1.78966540	0.94331665	-2.65182074
12 C	6.0000	0.08133926	1.29093846	-0.58217366
13 C	6.0000	1.46581691	0.96409930	-0.90136538
14 C	6.0000	2.31834837	1.88207780	-1.40741158
15 C	6.0000	1.93321031	3.28016908	-1.64254179
16 C	6.0000	0.57040532	3.60459574	-1.17945345
17 C	6.0000	-0.31875655	2.71316839	-0.64725686
18 H	1.0000	1.78061813	-0.06617224	-0.81749932
19 C	6.0000	-0.32022205	-1.10641583	0.10101783
20 C	6.0000	0.60214540	-1.32762319	1.17211601
21 C	6.0000	0.98629474	-2.65266309	1.43074565
22 C	6.0000	0.49149028	-3.74841655	0.70919673
23 C	6.0000	-0.42763209	-3.49632267	-0.31576613
24 C	6.0000	-0.83446108	-2.21105706	-0.61249019
25 S	16.0000	-3.10436094	-0.27675928	2.05061970
26 O	8.0000	-1.84924958	0.60880732	2.62191042

27 O	8.0000	-4.57618297	-0.18160417	2.78292463
28 O	8.0000	-2.66017244	-2.06585796	2.06439293
29 H	1.0000	-2.99491382	-2.39046472	2.92192714
30 O	8.0000	0.92371637	-5.01480499	1.04152768
31 H	1.0000	0.51017514	-5.68242289	0.47414218
32 O	8.0000	2.69512623	4.11761867	-2.17213245
33 Br	35.0000	-1.14514551	-5.01803443	-1.34261264
34 Br	35.0000	4.12415445	1.36702022	-1.93767172
35 H	1.0000	-1.54075391	-2.05335789	-1.41630933
36 C	6.0000	-1.60909890	3.18473655	-0.00759963
37 H	1.0000	-1.44988317	4.15999739	0.45642986
38 H	1.0000	-2.41652697	3.30693160	-0.73802801
39 H	1.0000	-1.93662969	2.49420098	0.76945610
40 C	6.0000	1.12011817	-0.20898115	2.04720157
41 H	1.0000	0.52874175	0.69554419	1.92893209
42 H	1.0000	1.06999204	-0.50555215	3.09721739
43 H	1.0000	2.17012875	0.01711626	1.82554671
44 Br	35.0000	0.12586624	5.50816325	-1.33567212
45 Br	35.0000	2.26457092	-3.06119831	2.85953191

12.1.8. Púrpura bromocresol

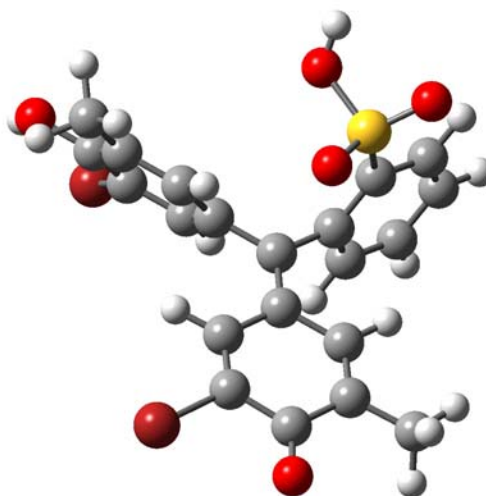


Figura 8. Púrpura de bromocresol

0,1				
1 C	6.0000	-0.63961884	0.10778761	-0.44946597
2 C	6.0000	-1.90502195	-0.39848052	-1.06823482
3 C	6.0000	-2.97549475	-0.98061581	-0.37240416
4 C	6.0000	-4.12295485	-1.49036268	-0.97198379
5 C	6.0000	-4.22046443	-1.44065197	-2.36744380

6 C	6.0000	-3.18414559	-0.86721503	-3.11176765
7 C	6.0000	-2.05151080	-0.35053254	-2.47279823
8 H	1.0000	-4.91952186	-1.89030317	-0.35643908
9 H	1.0000	-5.10195795	-1.83658234	-2.85760887
10 H	1.0000	-3.25467029	-0.81736024	-4.19254530
11 H	1.0000	-1.24930897	0.08972992	-3.05359152
12 C	6.0000	-0.30289136	1.44714174	-0.57513903
13 C	6.0000	1.04851079	1.92148555	-0.30674107
14 C	6.0000	1.36304330	3.23316577	-0.42865836
15 C	6.0000	0.38612974	4.26091081	-0.81218690
16 C	6.0000	-0.98315585	3.77189398	-1.08935611
17 C	6.0000	-1.27794797	2.44701343	-0.98782908
18 H	1.0000	1.81796728	1.20341385	-0.06077721
19 C	6.0000	0.21656239	-0.89943058	0.20701099
20 C	6.0000	0.87167296	-0.62951029	1.43085843
21 C	6.0000	1.67422193	-1.57518888	2.06993976
22 C	6.0000	1.82822681	-2.83922495	1.46428444
23 C	6.0000	1.17168457	-3.11776085	0.26122901
24 C	6.0000	0.36476411	-2.18064159	-0.36477492
25 H	1.0000	0.69815012	0.32109061	1.91911055
26 S	16.0000	-3.03685453	-1.02209739	1.52699573
27 O	8.0000	-2.22489206	0.22421911	2.21449736
28 O	8.0000	-4.58831219	-1.33436281	1.98634828
29 O	8.0000	-2.10798343	-2.59472377	1.81001298
30 H	1.0000	-2.44079378	-2.92270312	2.66623403
31 O	8.0000	2.63086264	-3.75753433	2.12768435
32 H	1.0000	2.67025004	-4.59955499	1.65112573
33 O	8.0000	0.67330923	5.48037668	-0.91682685
34 Br	35.0000	1.40049027	-4.90393014	-0.55048758
35 C	6.0000	-2.00295921	4.81143494	-1.46428805
36 C	6.0000	2.35373259	-1.29117889	3.38677555
37 Br	35.0000	3.20185148	3.83102191	-0.12820865
38 H	1.0000	-0.13195465	-2.43394753	-1.29204184
39 H	1.0000	-2.29608597	2.12314650	-1.17078488
40 H	1.0000	-2.10948845	5.55618145	-0.66727655
41 H	1.0000	-1.68510002	5.36490336	-2.35530245
42 H	1.0000	-2.97904470	4.35543301	-1.65526989
43 H	1.0000	2.03962222	-2.00696980	4.15467739
44 H	1.0000	3.44206263	-1.38515950	3.29771698
45 H	1.0000	2.11670633	-0.28135045	3.73197837

12.1.9. Azul de bromoxilenol

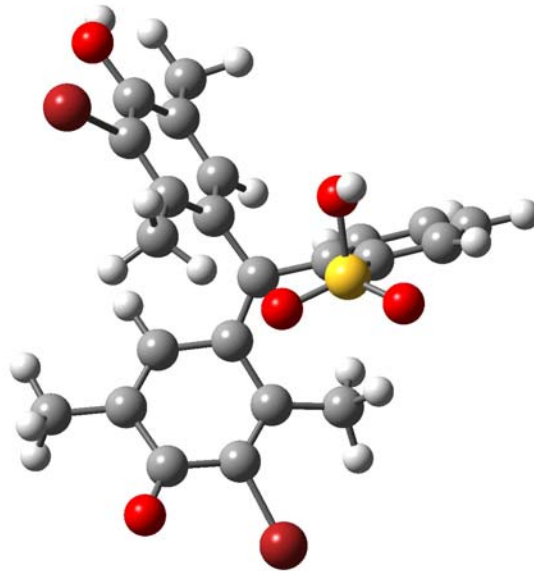


Figura 9. Azul de bromoxilenol

0,1				
1 C	6.0000	-0.37559928	-0.17744316	0.55086654
2 C	6.0000	-1.76464118	-0.57654020	0.93325086
3 C	6.0000	-2.95610835	-0.24721122	0.26448532
4 C	6.0000	-4.23300005	-0.55727844	0.72162255
5 C	6.0000	-4.35910184	-1.22927020	1.94325639
6 C	6.0000	-3.20763843	-1.58820561	2.65144469
7 C	6.0000	-1.93962171	-1.26981500	2.15421866
8 H	1.0000	-5.09617605	-0.30375307	0.11823481
9 H	1.0000	-5.34409580	-1.47628166	2.32102315
10 H	1.0000	-3.29148315	-2.11654804	3.59453366
11 H	1.0000	-1.05239690	-1.53605407	2.71630062
12 C	6.0000	0.65397642	-1.11432577	0.52895142
13 C	6.0000	2.00918510	-0.66912064	0.83171034
14 C	6.0000	3.04029192	-1.51786583	1.07749363
15 C	6.0000	2.82172689	-2.97350548	1.00327012
16 C	6.0000	1.48943886	-3.40201874	0.55685582
17 C	6.0000	0.44755609	-2.56018717	0.28688684
18 H	1.0000	2.16591742	0.39448802	0.96060180
19 C	6.0000	-0.13170649	1.28620307	0.46003259
20 C	6.0000	0.64838573	1.88096227	-0.57888187
21 C	6.0000	0.82084558	3.27310741	-0.52615876
22 C	6.0000	0.25052592	4.06982416	0.47017623
23 C	6.0000	-0.53777956	3.49040840	1.48183521
24 C	6.0000	-0.71498613	2.11101379	1.44563554
25 S	16.0000	-2.95358158	0.49416521	-1.47977906

26 O	8.0000	-1.64180870	-0.00399155	-2.32686050
27 O	8.0000	-4.45511330	0.30932066	-2.13150612
28 O	8.0000	-2.80207519	2.29002349	-1.08506668
29 H	1.0000	-3.14079191	2.74192419	-1.88077120
30 O	8.0000	0.48552139	5.44254180	0.42341939
31 H	1.0000	0.03142417	5.90320029	1.13859550
32 O	8.0000	3.74224387	-3.78047729	1.29395684
33 C	6.0000	-1.16392609	4.34655595	2.55933995
34 C	6.0000	4.41107334	-1.05316860	1.48558789
35 H	1.0000	-1.31470888	1.65313101	2.22453023
36 C	6.0000	-0.81581951	-3.06668195	-0.37995981
37 H	1.0000	-0.56425742	-3.87745762	-1.06679802
38 H	1.0000	-1.53591855	-3.47130716	0.34002089
39 H	1.0000	-1.29892847	-2.27774982	-0.95639310
40 C	6.0000	1.22921045	1.08697861	-1.72690537
41 H	1.0000	0.78105997	0.09855938	-1.79303596
42 H	1.0000	1.04117951	1.60379567	-2.67081890
43 H	1.0000	2.31631123	0.97938858	-1.62825543
44 Br	35.0000	1.31921581	-5.34307421	0.29712969
45 Br	35.0000	1.89667081	4.19471273	-1.88883543
46 H	1.0000	5.16891802	-1.41865933	0.78306540
47 H	1.0000	4.46114986	0.03917557	1.52380541
48 H	1.0000	4.68653744	-1.45858654	2.46581798
49 H	1.0000	-1.86910069	5.08001544	2.14347439
50 H	1.0000	-1.72675102	3.72632663	3.26210301
51 H	1.0000	-0.41197247	4.89521585	3.14409989

12.1.10. Azul de bromotimol.

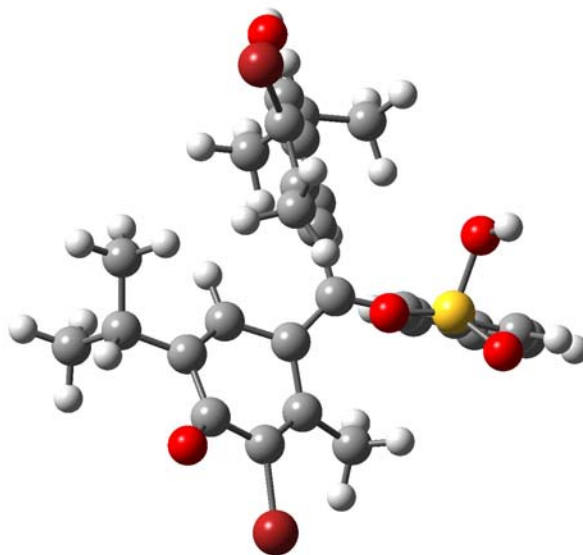


Figura 10. azul de bromotimol

0,1				
1 C	6.0000	-0.51473676	-0.33518969	0.31401451
2 C	6.0000	-1.87136914	-0.67235792	0.84408754
3 C	6.0000	-3.11340285	-0.32744914	0.28371512
4 C	6.0000	-4.34719431	-0.58414503	0.87339740
5 C	6.0000	-4.37138593	-1.21230073	2.12413172
6 C	6.0000	-3.16617376	-1.58244588	2.72957234
7 C	6.0000	-1.94516007	-1.31964677	2.10028877
8 H	1.0000	-5.25810509	-0.32373761	0.34821125
9 H	1.0000	-5.32099148	-1.41697344	2.60400795
10 H	1.0000	-3.17133162	-2.07684836	3.69452780
11 H	1.0000	-1.01463568	-1.59512344	2.58199817
12 C	6.0000	0.47855862	-1.30902181	0.24083531
13 C	6.0000	1.86844752	-0.90126812	0.40879219
14 C	6.0000	2.89108021	-1.77216928	0.61330277
15 C	6.0000	2.61568998	-3.22323091	0.61158081
16 C	6.0000	1.23660252	-3.61983633	0.29603453
17 C	6.0000	0.20289302	-2.75330399	0.08031342
18 H	1.0000	2.06018213	0.16119537	0.47072214
19 C	6.0000	-0.23585571	1.11296412	0.13203455
20 C	6.0000	0.46270920	1.63213000	-0.99994826
21 C	6.0000	0.68249776	3.01726544	-1.02440953
22 C	6.0000	0.22768668	3.87856711	-0.02089107
23 C	6.0000	-0.48450853	3.37454060	1.08721786
24 C	6.0000	-0.70048925	1.99995731	1.12661382
25 S	16.0000	-3.26449087	0.36567011	-1.47432807
26 O	8.0000	-2.04565921	-0.16920134	-2.43107865
27 O	8.0000	-4.82177743	0.18506001	-1.97841232
28 O	8.0000	-3.05411230	2.16632459	-1.13177120
29 H	1.0000	-3.39595634	2.61035571	-1.93028423
30 O	8.0000	0.50229468	5.23655794	-0.17251311
31 H	1.0000	0.19141139	5.74670813	0.58417173
32 O	8.0000	3.52559554	-4.06051157	0.84762196
33 C	6.0000	-1.03769480	4.32118779	2.15251259
34 C	6.0000	4.31889053	-1.34882329	0.92348612
35 H	1.0000	-1.23739196	1.58561268	1.97014052
36 C	6.0000	-1.12932281	-3.24026155	-0.45394652
37 H	1.0000	-0.96347897	-4.07481308	-1.13860246
38 H	1.0000	-1.78935859	-3.60692837	0.34020146
39 H	1.0000	-1.64438072	-2.45336021	-1.00466978
40 C	6.0000	0.90888133	0.76949490	-2.15816174
41 H	1.0000	0.42742285	-0.20513343	-2.13585700
42 H	1.0000	0.64797202	1.25081377	-3.10352472
43 H	1.0000	1.99654101	0.62915550	-2.15619368
44 Br	35.0000	0.98136575	-5.56224552	0.12758101
45 Br	35.0000	1.66232449	3.83786023	-2.51955835
46 H	1.0000	4.96245439	-2.08061154	0.42391089
47 H	1.0000	-0.30300277	5.12859360	2.30098390
48 C	6.0000	4.61242594	-1.46225468	2.44253736
49 H	1.0000	4.41149132	-2.47387645	2.80508968
50 H	1.0000	5.66574109	-1.23185895	2.64305038
51 H	1.0000	3.99563192	-0.75355311	3.01089076
52 C	6.0000	4.67643139	0.05279219	0.39767102
53 H	1.0000	4.47611740	0.14872783	-0.67554073
54 H	1.0000	4.12348889	0.84498521	0.91944457

55 H	1.0000	5.74274330	0.24863218	0.55871166
56 C	6.0000	-1.21162945	3.66147081	3.53531797
57 H	1.0000	-2.00777401	2.90735808	3.52694374
58 H	1.0000	-0.28690692	3.18141035	3.87296364
59 H	1.0000	-1.49248524	4.41842160	4.27606848
60 C	6.0000	-2.36931432	4.96533125	1.68361961
61 H	1.0000	-3.13585729	4.19265875	1.55633473
62 H	1.0000	-2.72920577	5.69328726	2.42067746
63 H	1.0000	-2.26071272	5.47761273	0.72089007

12.1.11.Naranja de Xilenol

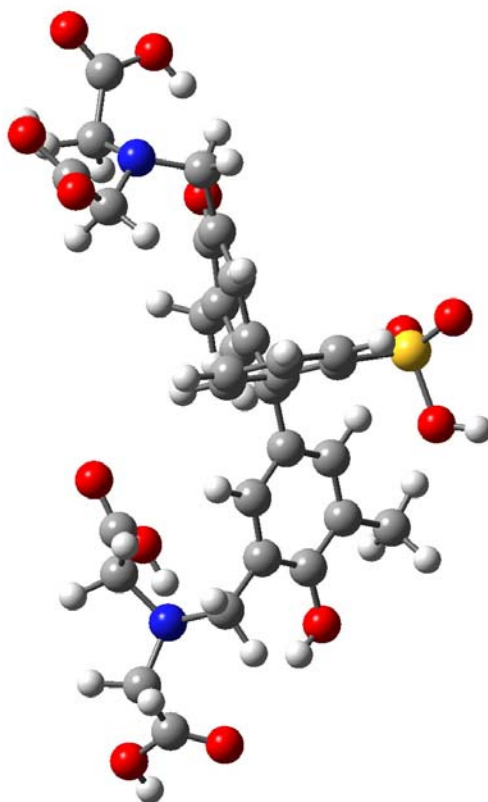


Figura 11. Naranja de Xilenol

0,1				
1 C	6.0000	-0.60105796	-0.05902020	0.00781855
2 C	6.0000	-1.30569884	-0.32950367	1.30002030
3 C	6.0000	-2.65112333	-0.02542069	1.57041427
4 C	6.0000	-3.28650863	-0.27999636	2.78153590
5 C	6.0000	-2.54290131	-0.86840431	3.81251702
6 C	6.0000	-1.20181996	-1.19936592	3.59737025
7 C	6.0000	-0.59645366	-0.92835569	2.36460432
8 H	1.0000	-4.34098601	-0.05845698	2.89298013
9 H	1.0000	-3.02138342	-1.08831305	4.75929935
10 H	1.0000	-0.62869113	-1.70315748	4.36534857
11 H	1.0000	0.44411871	-1.18520148	2.20808174
12 C	6.0000	-0.02292639	-1.12241851	-0.68670937

13 C	6.0000	0.95663677	-0.92949511	-1.73965263
14 C	6.0000	1.52504663	-1.97128782	-2.41808500
15 C	6.0000	1.15136866	-3.34628477	-2.08520520
16 C	6.0000	0.19871799	-3.56756967	-0.99896054
17 C	6.0000	-0.35740906	-2.49427428	-0.36026031
18 H	1.0000	1.28871818	0.07783633	-1.95800122
19 C	6.0000	-0.49603456	1.34347071	-0.41031791
20 C	6.0000	-0.61711373	1.72865294	-1.76662907
21 C	6.0000	-0.51265590	3.05815062	-2.16799450
22 C	6.0000	-0.27174552	4.03815761	-1.18166686
23 C	6.0000	-0.15260588	3.69638851	0.18332882
24 C	6.0000	-0.28668327	2.35575766	0.54860541
25 H	1.0000	-0.86106385	0.97667401	-2.50650712
26 S	16.0000	-3.83468277	0.60712448	0.22419839
27 O	8.0000	-3.41181607	0.09489294	-1.27479336
28 O	8.0000	-5.38193101	0.39339566	0.74575126
29 O	8.0000	-3.51668944	2.42596356	0.36778312
30 H	1.0000	-4.30950349	2.83886604	-0.02198127
31 O	8.0000	-0.14650108	5.33314089	-1.65407890
32 H	1.0000	-0.10022274	6.05071060	-0.99040089
33 O	8.0000	1.67413904	-4.32290979	-2.73105319
34 C	6.0000	2.56090094	-1.77232190	-3.49125089
35 H	1.0000	2.78105682	-0.71062331	-3.63425860
36 C	6.0000	-0.65912335	3.46844735	-3.61148702
37 H	1.0000	-0.91021213	2.60670632	-4.23613426
38 C	6.0000	-0.17504419	-4.98041711	-0.58472996
39 H	1.0000	-0.39201965	-5.60086999	-1.45407656
40 H	1.0000	-1.09709756	-4.93134945	0.00245804
41 N	7.0000	0.83884688	-5.70466867	0.25096578
42 C	6.0000	1.95463338	-6.39677895	-0.44803761
43 H	1.0000	2.64391614	-5.69470935	-0.93167335
44 C	6.0000	1.24253912	-4.99249217	1.47173566
45 C	6.0000	1.43290930	-7.40441586	-1.47472899
46 C	6.0000	0.09808985	4.75015745	1.23740054
47 H	1.0000	-0.00222701	4.29452423	2.23448568
48 H	1.0000	-0.65902173	5.53577666	1.16917661
49 N	7.0000	1.43596236	5.40917732	1.10659508
50 C	6.0000	2.58315604	4.51871124	1.36693737
51 H	1.0000	3.35684671	5.05369092	1.92726327
52 H	1.0000	2.30278683	3.65368172	1.97717502
53 C	6.0000	1.51282081	6.73570792	1.71970597
54 H	1.0000	1.12519514	6.77569561	2.75146591
55 H	1.0000	2.55448307	7.06308628	1.77224725
56 O	8.0000	1.16194107	-8.56985248	-1.17798314
57 O	8.0000	1.27467596	-6.94212105	-2.75126553
58 H	1.0000	1.46204069	-5.96946852	-2.83066959
59 H	1.0000	2.49613920	-6.97457851	0.30179995
60 H	1.0000	2.13645467	-5.47379978	1.88086575
61 H	1.0000	1.48337793	-3.93406062	1.32127991
62 C	6.0000	0.15871380	-5.08625726	2.54351060
63 O	8.0000	0.02060797	-4.26955251	3.45607620
64 O	8.0000	-0.64677526	-6.19043904	2.42819020
65 H	1.0000	-0.38390692	-6.65281145	1.60221945
66 C	6.0000	0.76760984	7.77853456	0.91819458
67 C	6.0000	3.26496879	3.98503156	0.10452439

68 O	8.0000	0.10914979	7.57878780	-0.11018693
69 O	8.0000	0.88991642	9.02402500	1.47760624
70 H	1.0000	0.41382832	9.69350925	0.95974394
71 O	8.0000	4.09574068	3.08037013	0.14084306
72 O	8.0000	2.94166437	4.61750290	-1.06958307
73 H	1.0000	2.20089271	5.23313265	-0.91790750
74 H	1.0000	-1.10859431	-2.67530609	0.40015886
75 H	1.0000	-0.20754673	2.09088235	1.59805670
76 H	1.0000	0.26865402	3.91585457	-3.98672482
77 H	1.0000	-1.43992198	4.22772607	-3.72776813
78 H	1.0000	2.21905530	-2.19659889	-4.44242823
79 H	1.0000	3.49085605	-2.29603561	-3.24194008

12.1.12. Azul de metiltimol

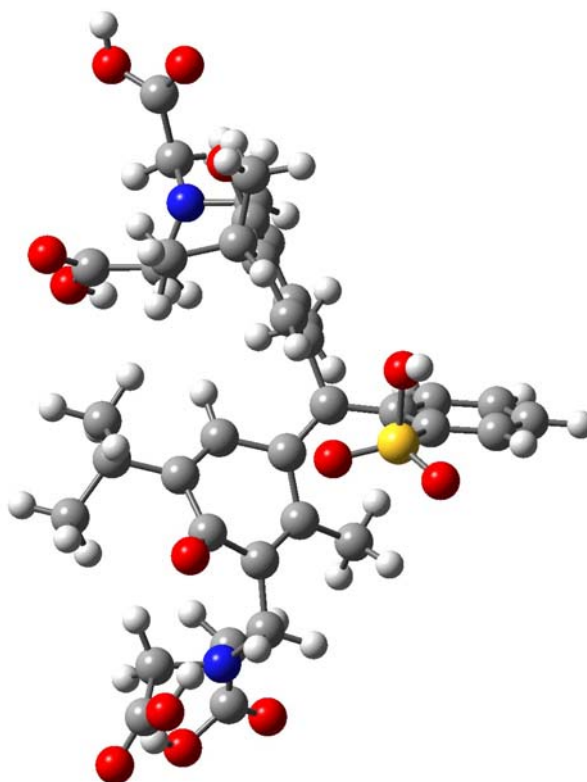


Figura 12. Azul de metiltimol

0,1				
1 C	6.0000	-1.61599786	0.19684544	-0.32056704
2 C	6.0000	-3.00483064	0.58639982	-0.70304213
3 C	6.0000	-3.95061102	1.21091276	0.12677126
4 C	6.0000	-5.25174906	1.52339503	-0.25822183
5 C	6.0000	-5.65452074	1.20982808	-1.56093957
6 C	6.0000	-4.76312137	0.55885859	-2.42097424
7 C	6.0000	-3.47414216	0.23598421	-1.99078476
8 H	1.0000	-5.92648351	1.98171404	0.45437524
9 H	1.0000	-6.65842560	1.45668686	-1.88500061
10 H	1.0000	-5.07224223	0.29446976	-3.42574380

11 H	1.0000	-2.79384060	-0.28365404	-2.65510547
12 C	6.0000	-0.61725187	1.06914521	0.12468735
13 C	6.0000	0.42645970	0.47742179	0.94504712
14 C	6.0000	1.46695415	1.17065511	1.48177539
15 C	6.0000	1.59525725	2.58160424	1.14036583
16 C	6.0000	0.58355183	3.21401171	0.28519558
17 C	6.0000	-0.51201925	2.50799356	-0.17645083
18 H	1.0000	0.29652909	-0.56197820	1.22100659
19 C	6.0000	-1.34945377	-1.25755962	-0.43874187
20 C	6.0000	-2.23895183	-2.15296245	0.20092394
21 C	6.0000	-2.04143073	-3.52845799	0.23345865
22 C	6.0000	-0.90347565	-4.03430889	-0.43912025
23 C	6.0000	-0.02873679	-3.18344941	-1.15957487
24 C	6.0000	-0.24419733	-1.78484415	-1.16836319
25 H	1.0000	-3.07404352	-1.73964542	0.75393830
26 S	16.0000	-3.62404289	1.63500217	1.96304393
27 O	8.0000	-2.28176629	2.52596206	2.27160854
28 O	8.0000	-5.04733578	2.12705908	2.62090763
29 O	8.0000	-3.31169597	-0.09788710	2.51512717
30 H	1.0000	-3.27997962	-0.06501093	3.48909386
31 O	8.0000	-0.73745719	-5.39798264	-0.39031309
32 H	1.0000	0.11926502	-5.77652948	-0.68521841
33 O	8.0000	2.58227874	3.26063229	1.59969613
34 C	6.0000	0.63975534	-0.89267272	-2.02781721
35 H	1.0000	0.26284706	0.12831595	-2.06867743
36 H	1.0000	1.67053906	-0.83741619	-1.65577399
37 H	1.0000	0.68740503	-1.26244369	-3.05794956
38 C	6.0000	-1.56082310	3.17961513	-1.04079785
39 H	1.0000	-2.42440409	3.48123542	-0.43823705
40 H	1.0000	-1.18709184	4.07597110	-1.52939347
41 H	1.0000	-1.92169005	2.52354131	-1.83362659
42 C	6.0000	2.43229800	0.50130307	2.45256360
43 H	1.0000	2.07031437	-0.53084433	2.55981824
44 C	6.0000	3.87924820	0.43499776	1.90530241
45 H	1.0000	4.52254009	-0.13128810	2.59244732
46 H	1.0000	3.91402093	-0.03714787	0.91159695
47 H	1.0000	4.30197898	1.43772719	1.80477238
48 C	6.0000	2.40092713	1.13688239	3.86316919
49 H	1.0000	2.78436565	2.15953716	3.83750793
50 H	1.0000	1.37995027	1.15902903	4.25977838
51 H	1.0000	3.01980040	0.54936397	4.55212483
52 C	6.0000	-3.02558948	-4.41683424	0.99113214
53 H	1.0000	-3.78439742	-3.73180667	1.38979670
54 C	6.0000	-3.75929942	-5.41979734	0.06866650
55 H	1.0000	-4.25443161	-4.90310840	-0.76254483
56 H	1.0000	-3.06257831	-6.15287098	-0.34489581
57 H	1.0000	-4.52969191	-5.95484369	0.63772818
58 C	6.0000	-2.37943113	-5.13086872	2.20244847
59 H	1.0000	-1.90018052	-4.41027290	2.87593207
60 H	1.0000	-3.14847498	-5.66478971	2.77432753
61 H	1.0000	-1.62744089	-5.85398350	1.87757142
62 C	6.0000	0.79967280	4.69884573	-0.00368276
63 H	1.0000	1.11016400	5.19682717	0.91430427
64 H	1.0000	-0.14269804	5.16576802	-0.28806650
65 N	7.0000	1.80200844	5.04361753	-1.06309153

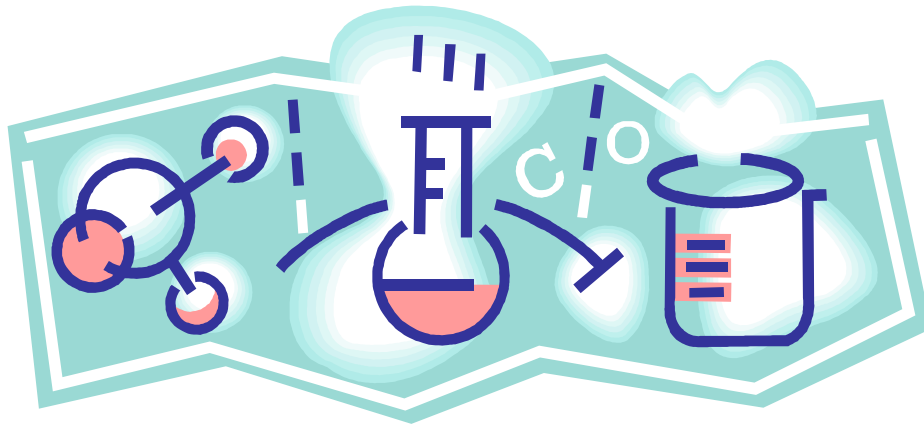
66 C	6.0000	3.23826249	5.11740570	-0.69531475
67 H	1.0000	3.64091320	4.15413248	-0.36263968
68 C	6.0000	1.52074597	4.49609819	-2.39507968
69 C	6.0000	3.48348108	6.18469701	0.37511004
70 C	6.0000	1.12142065	-3.81661680	-1.92139375
71 H	1.0000	1.52356901	-3.12125219	-2.66990930
72 H	1.0000	0.74826152	-4.68370717	-2.47472242
73 N	7.0000	2.20145441	-4.31952780	-1.03055506
74 C	6.0000	2.80808431	-3.35422465	-0.12965475
75 H	1.0000	3.59870651	-2.73721336	-0.60055027
76 H	1.0000	2.02610702	-2.66229012	0.19725668
77 C	6.0000	3.08375576	-5.31747765	-1.61830912
78 H	1.0000	3.37401975	-5.09236918	-2.65890980
79 H	1.0000	4.00837074	-5.39656367	-1.04607986
80 O	8.0000	3.71103280	7.36291972	0.09369146
81 O	8.0000	3.42985352	5.76327000	1.67537834
82 H	1.0000	3.15998636	4.81199967	1.74287943
83 H	1.0000	3.78152189	5.44841553	-1.58079468
84 H	1.0000	2.44368414	4.47600183	-2.98251107
85 H	1.0000	1.13169839	3.47157042	-2.38236668
86 C	6.0000	0.52906911	5.37229586	-3.16568564
87 O	8.0000	-0.12430098	4.97629897	-4.13069731
88 O	8.0000	0.44531424	6.66267602	-2.70595654
89 H	1.0000	1.02440176	6.72452049	-1.91497020
90 C	6.0000	2.45504202	-6.69190570	-1.60487932
91 C	6.0000	3.40593302	-3.98943409	1.12122196
92 O	8.0000	1.29266237	-6.95525850	-1.27699408
93 O	8.0000	3.32959412	-7.65663868	-2.03915595
94 H	1.0000	2.92050673	-8.53665687	-2.01183500
95 O	8.0000	3.44850734	-5.18771168	1.36422949
96 O	8.0000	3.96135645	-3.09008407	2.02574530
97 H	1.0000	3.90732199	-2.16309362	1.74912388

12.2. Conclusiones de capítulo

Se obtuvieron las estructuras conformacionales en el plano cartesiano para doce sulfonftaleínas, optimizadas a un nivel *ab initio* con pseudopotenciales con el programa NWChem, lo cual es de gran importancia práctica para el investigador que trabaje con este tipo de compuestos y que necesite ver los parámetros estructurales de las moléculas, ya que con la ayuda de un visualizador se pueden analizar las estructuras empleando los datos de este capítulo.

CAPÍTULO XIII

CONCLUSIONES GENERALES



Capítulo XIII

Conclusiones generales

- 1) Se evaluaron diversos métodos experimentales y teóricos, lo cual ha permitido establecer un modelo químico que describa adecuadamente el comportamiento de cada uno de los indicadores estudiados (RF, ABrT, AT, NX y AMT) en solución acuosa. Lo cual nos ha capacitado para comprender mejor el comportamiento de éstos en las nuevas aplicaciones en las que se encuentren relacionados.

- 2) Se ha determinado el comportamiento voltamperométrico del rojo de fenol en tres diferentes sustratos (pasta de carbono, platino y carbón vítreo), se ha visto el efecto del pH, y se han obtenido los coeficientes de difusión para el rojo de fenol en cada sustrato, lo cual es antecedente para el estudio de los demás indicadores de la familia.

- 3) Para el azul de timol, se determinaron sus propiedades ligantes con Hg (II), Pb (II) y Cd (II), obteniendo el valor de las constantes de complejación por espectrofotometría, en cada caso, cosa que nadie había reportado hasta el momento. Además se logró evidenciar la formación del dímero H_4L_2 por

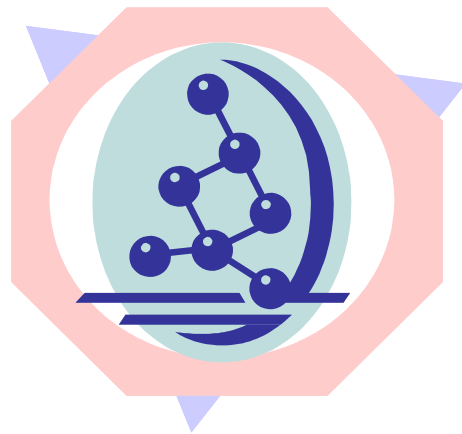
dinámica y mecánica molecular. Corroborando lo anteriormente encontrado con métodos experimentales. Lo anterior es de suma importancia, ya que debido a las propiedades ligantes se pueden fabricar sensores, entre otras aplicaciones.

- 4) Se han determinado por métodos de química teórica las estructuras conformacionales de doce monómeros de los indicadores de la familia de las sulfonftaleínas, a un nivel *ab initio*, reportando las posiciones de los átomos en coordenadas x, y, z, de manera que se puedan visualizar por algún investigador y así obtener los parámetros de las moléculas de manera relativamente fácil.

- 5) Se obtuvo una escala relativa de durezas para los indicadores estudiados, en base, a un cálculo *ab initio* con pseudopotenciales. Lo que nos permitió observar la tendencia de durezas en las sulfonftaleínas. Siendo este el primer trabajo en el cual se reporta un estudio de esta naturaleza este tipo de indicadores, siendo lo que se presenta en este trabajo apenas es una parte de una línea de investigación en la cual se está trabajando.

CAPÍTULO XIV

PROYECCIONES DEL TRABAJO



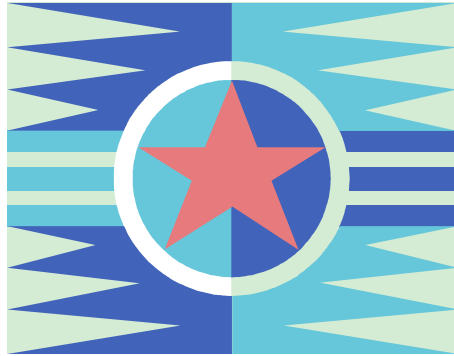
Capítulo XIV

Proyecciones del trabajo

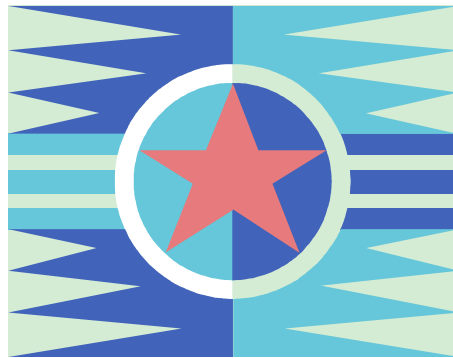
De acuerdo con lo expuesto en el presente trabajo se marcan las siguientes líneas de investigación:

- a) Realizar la determinación de las constantes de acidez y complejación con otra técnica, por ejemplo, hacer potenciometrías y por medio del programa SUPERQUAD, o realizar experimentos de electroforesis capilar y así corroborar los valores encontrados en este trabajo.
- b) Debido a que los metales utilizados presentan respuesta voltamperométrica, evidenciar por esta técnica la formación de los complejos determinados de plomo y cadmio con azul de timol, como se realizó con el Hg.
- c) Caracterizar el mecanismo de reacción del rojo de fenol utilizando varias técnicas para determinarlo.
- d) Determinar el comportamiento electroquímico para todos los indicadores, comprobando que le pasa a las curvas voltamperométricas conforme cambian los grupos sustituyentes en la molécula.
- e) Para la parte de los cálculos teóricos. Determinar la dureza a las sulfonftaleínas con sus diferentes grados de protonación y explorar la viabilidad de determinar estos valores en medio acuoso, para una mejor predicción de la formación de los complejos de los indicadores con los metales.

ANEXOS



ANEXO I
VALORES DE LAS CONSTANTES DE
EQUILIBRIO PARA ALGUNAS
SULFONFTALEÍNAS



Anexo 1

Valores de constantes de equilibrio para algunas sulfonftaleínas

En las tablas A1.1, A1.2 y A1.3 se presentan los valores de las constantes equilibrio para varias sulfonftaleínas, calculados por algunos autores, utilizando diferentes solventes, valores de fuerza iónica y métodos de determinación de las constantes.

Tabla A1.1. Valores de pKa para algunas sulfonftaleínas.

Indicador	pKa	Medio estudiado
Rojo de fenol	12.70	Metanol [1]
Azul de timol	4.90	
	12.70	
Azul de bromofenol	9.40	
Verde de bromocresol	9.40	
Púrpura de bromocresol	9.40	
Azul de bromotimol	12.70	
Rojo de fenol	13.1	Etanol [2] (se utilizaron diferentes soluciones amortiguadoras, en algunos casos)
Azul de timol	5.80	
	13.10	
Azul de bromofenol	8.70	
	8.60	
	9.20	
	9.10	

Continuación...		
Verde de bromocresol	10.25 10.60 10.50	
Púrpura de bromocresol	10.25	
Rojo de fenol	13.70 25.00	Acetonitrilo [3]
Azul de timol	3.40 13.40 27.20	
Verde de bromocresol	11.00 18.50	
Púrpura de bromocresol	2.60 13.60 26.50	
Azul de bromotimol	11.70 22.30	
Azul de bromofenol	12.00 17.50	
Rojo de fenol	7.70	
Azul de timol	8.87	
Verde de bromocresol	4.57	Acuoso [4] (Intervalo de pH estudiado: de 2.5 a 12.5).
Púrpura de bromocresol	6.03	
Azul de bromotimol	7.07 y 7.24	
Azul de bromofenol	8.32 y 8.41	
Rojo de fenol	7.42 ± 0.01	Acuoso [5]
Rojo de cresol	7.87 ± 0.01	

Continuación...		
Azul de xilenol	8.59 ± 0.01	(Intervalo de pH estudiado: ± 2 unidades alrededor del valor de pKa).
Azul de timol	8.47 ± 0.01	
Púrpura de bromocresol	6.05 ± 0.01	
Azul de bromoxilenol	6.78 ± 0.01	
Azul de bromotimol	6.80 ± 0.01	
Azul de bromofenol	3.76 ± 0.01	
Verde de bromocresol	4.35 ± 0.01	
Azul de bromoclorofenol	3.85 ± 0.01	
Rojo de clorofenol	5.74 ± 0.01	
3',3'',5',5''-Tetraiodofenolsulfonftaleína	3.70 ± 0.01	
Rojo de fenol	13.70	Dimetil - sulfóxido [6]
Azul de timol	15.30	
Azul de bromotimol	11.30	
Verde de bromocresol	7.30	
Azul de timol	4.76 ± 0.01	Dimetil – formamida [7]
Verde de bromocresol	9.51± 0.03	

Tabla A1.2. Valores de log de β y log de K para naranja de xilenol y protón (H^+).

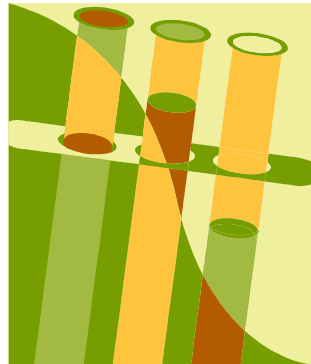
Valor de la constante	Fuerza iónica	Referencia
$\log \beta_1 = 12.23$ $\log \beta_2 = 22.58$ $\log \beta_3 = 29.28$ $\log \beta_4 = 32.13$ $\log \beta_5 = 34.45$ $\log \beta_6 = 35.85$	Variable ($NaClO_4$)	[31]
$\log K_6 = 12.23$ $\log K_5 = 10.35$ $\log K_4 = 8.20$ $\log K_3 = 5.00$ $\log K_2 = 2.40$ $\log K_1 = 2.25$	0.1 (KNO_3)	[32]
$\log K_6 = 10.53$ $\log K_5 = 6.09$ $\log K_4 = 2.56$ $\log K_3 = 2.24$ $\log K_2 = 2.40$ $\log K_1 = 1.45$	1.0 M (KNO_3)	[33]

Tabla A1.3. Valores de log de β y log de K para azul de metilimol.

Valor de la constante	Fuerza iónica	Referencia	M*
log K ₄ = 13.40 log K ₃ = 11.15 log K ₂ = 7.20 log K ₁ = 4.50	Variable	[34]	H ⁺
log K ₆ = 12.94 log K ₅ = 11.14 log K ₄ = 6.85 log K ₃ = 3.04 log K ₂ = 2.00 log K ₁ = 1.08	0.1 (KNO ₃)	[35]	
log K _(Hg + H3AMT) = 6.05 (?)	1.0 M (KNO ₃)	[36]	Hg ²⁺

M* = especie para la cual se determina la constante.

ANEXO II ALGUNAS PROPIEDADES DE LAS SULFONFTALEINAS

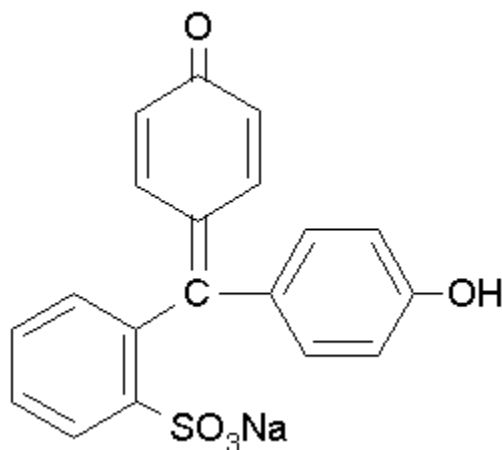


Anexo 2

Algunas Propiedades de las sulfonftaleínas¹

En este anexo se presentan algunas propiedades para las sulfonftaleínas, como son su estructura, sus sinónimos, su fórmula condensada, su peso molecular, entre otras.

A2.1. Rojo de fenol



Número de producto (Aldrich): 11,453-7

Nombre del compuesto en inglés: Phenol Red sodium salt

Sinónimos: Phenolsulfonephthalein sodium salt

Fórmula Molecular: C₁₉H₁₃NaO₅S

Peso molecular: 376.4 g/mol.

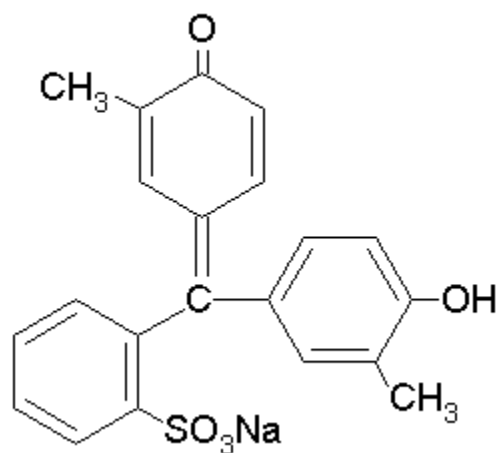
Index: Merck 13, 7213; 13, 7213

Punto de fusión: 285 °C.

Máximo de absorbanza: 423 nm.

¹ Referencia: Hoja web de Aldrich <http://www.sigmaaldrich.com/>

A2.2. Rojo de cresol



Número de producto (Aldrich): 11,448-0.

Nombre del compuesto en inglés: Cresol Red sodium salt

Sinónimos: o-Cresolsulfonphthalein

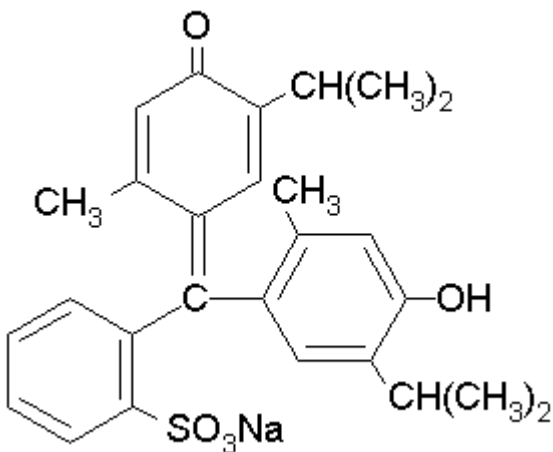
Fórmula Molecular: $C_{21}H_{17}NaO_5S$

Peso molecular: 404.4

Punto de fusión: 250 °C

Máximo de absorbanza: 425 nm

A2.3. Azul de timol



Número de producto (Aldrich): 32727.

Nombre del compuesto en inglés:

Thymol Blue sodium salt

Sinónimos: Thymolsulfonphthalein sodium salt

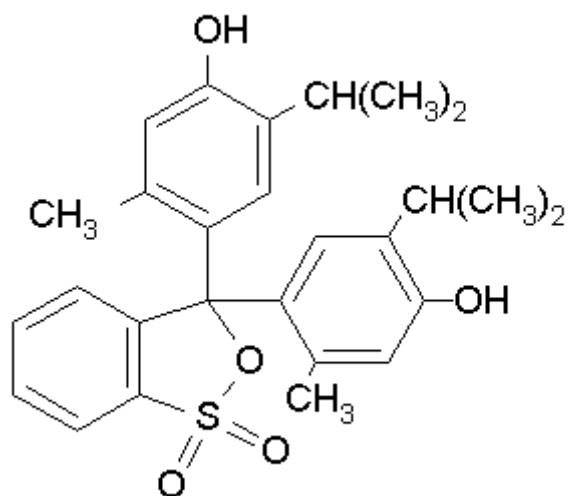
Fórmula Molecular: $C_{27}H_{29}NaO_5S$

Peso molecular: 488.6 g/ mol.

Intervalo de transición (1): 1.2-2.8, de rojo a amarillo.

Intervalo de transición (2): 8.0-9.2, de amarillo a azul.

A2.4. Azul de timol, ciclo



Número de producto (Aldrich): 11, 454-5.

Nombre del compuesto en inglés:

Thymol Blue

Sinónimos: Thymolsulfonphthalein

Fórmula Molecular: $C_{27}H_{30}O_5S$

Peso molecular: 466.6 g/mol.

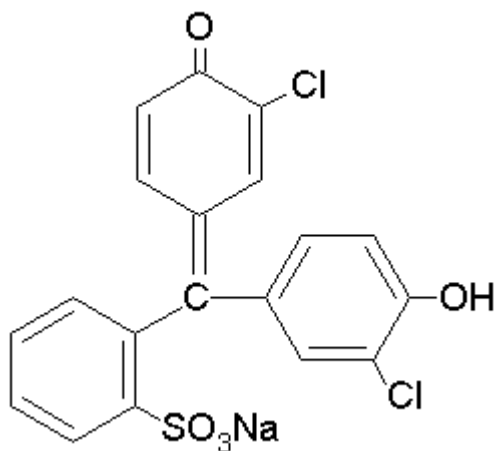
Index: Merck: 13, 9477

Intervalo de transición (1): 1.2-2.8, de rojo a amarillo.

Intervalo de transición (2): 8.0-9.2, de amarillo a azul.

Punto de fusión: 221-224 °C

A2.5. Rojo de clorofenol



Número de producto (Aldrich): 23, 548-2

Nombre del compuesto en inglés:

Chlorophenol Red sodium salt

Sinónimos: 3',3''-

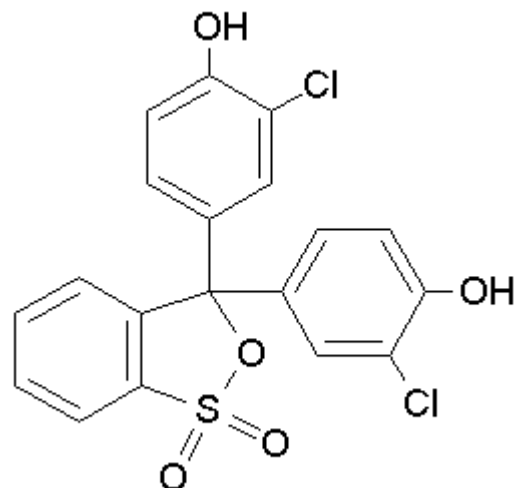
dichlorophenolsulfonephthalein sodium salt

Fórmula Molecular: $C_{19}H_{11}Cl_2NaO_5S$

Peso molecular: 445.2

Máximo de absorbancia: 575 nm

A2.6. Rojo de clorofenol, ciclo



Nombre del compuesto en inglés:

Chlorophenol Red

Sinónimos: 3',3''-

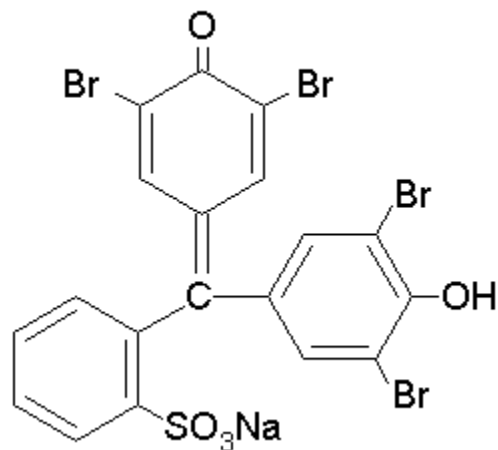
Dichlorophenolsulfonephthalein

Fórmula Molecular: $C_{19}H_{11}Cl_2NaO_5S$

Peso molecular: 445.2 g/mol.

Máximo de absorbancia: 575 nm

A2.7. Azul de bromofenol



Nombre del compuesto en inglés: Bromophenol Blue sodium salt

Sinónimos: 3',3'',5',5''-Tetrabromophenolsulfonephthalein

Fórmula Molecular: $C_{19}H_9Br_4NaO_5S$

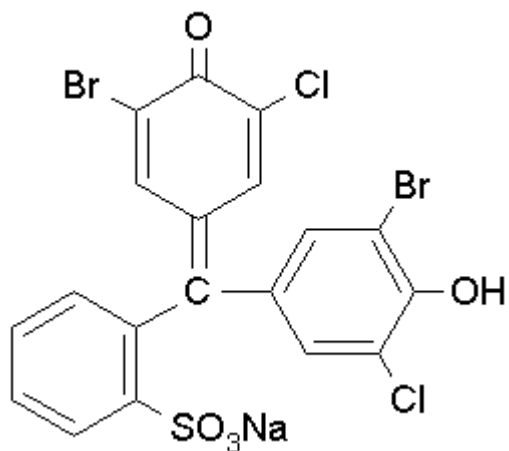
Peso molecular: 691.9

Index *Merck*: 13, 1434

Intervalo de vire: 3.0-4.6, amarillo a azul.

Máximo de absorbancia: 589 nm

A2.8. Azul de bromoclorofenol



Número de producto (Aldrich): 21,298-9

Nombre del compuesto en inglés: Bromochlorophenol Blue sodium salt

Sinónimos: 3',3''-dibromo-5',5''-dichlorophenolsulfonephthalein

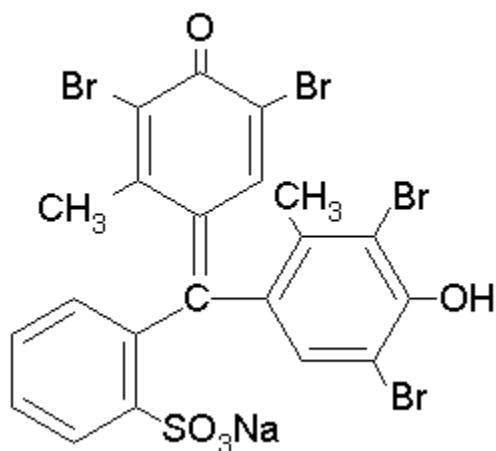
Fórmula Molecular: $C_{19}H_9Br_2Cl_2NaO_5S$

Peso molecular: 603.0 g/mol.

Intervalo de vire: 3.0-4.6, amarillo a azul.

Máximo de absorbanza: 590 nm

A2.9. Verde de bromocresol



Nombre del compuesto en inglés: Bromocresol Green sodium SALT

Sinónimos: 3',3'',5',5''-tetrabromo-m-cresolsulfonephthalein sodium SALT

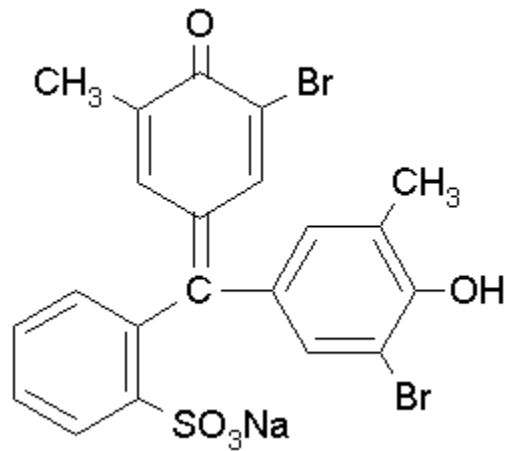
Fórmula Molecular: C₂₁H₁₃Br₄NaO₅S

Peso molecular: 720.0 g/ mol.

Intervalo de vire: 3.8-5.4, amarillo a azul

Máximo de absorbancia: 612 nm

A2.10. Purpura de bromocresol



Número de producto (Aldrich): 86,089-1

Nombre del compuesto en inglés: Bromocresol Purple sodium salt

Sinónimos: Bromocresol Purple solution

5',5''-dibromo-o-cresolsulfonephthalein sodium salt

5',5''-Dibromo-o-cresolsulfonphthalein sodium salt.

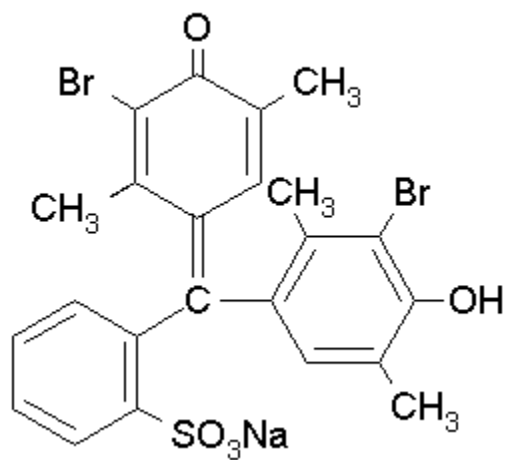
Fórmula Molecular: C₂₁H₁₅Br₂NaO₅S

Peso molecular: 562.2 g/mol.

Punto de fusión: 255 °C.

Máximo de absorbancia: 585 nm.

A2.11. Azul de bromoxilenol



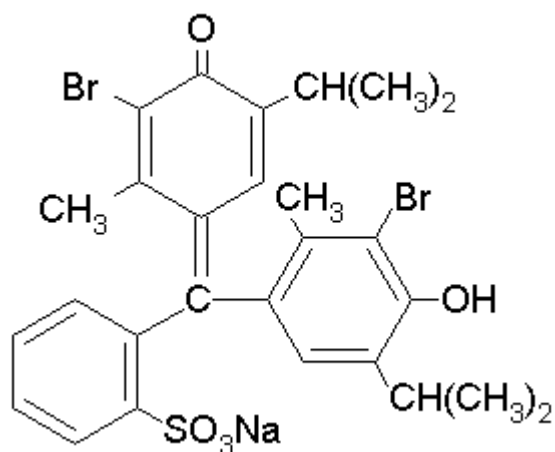
Número de producto (Aldrich): S45,644-6

Nombre del compuesto en inglés: BROMOXYLENOL BLUE

Sinónimos: 3',3''-Dibromo-p-xilenolsulfonphthalein

Fórmula Molecular: C₂₃H₁₉Br₂NaO₅S

A2.12. Azul de bromotimol



Número de producto (Aldrich): 32774

Nombre del compuesto en inglés: Bromothymol blue sodium salt

Sinónimos: 3',3''-dibromothymolsulfonephthalein sodium salt

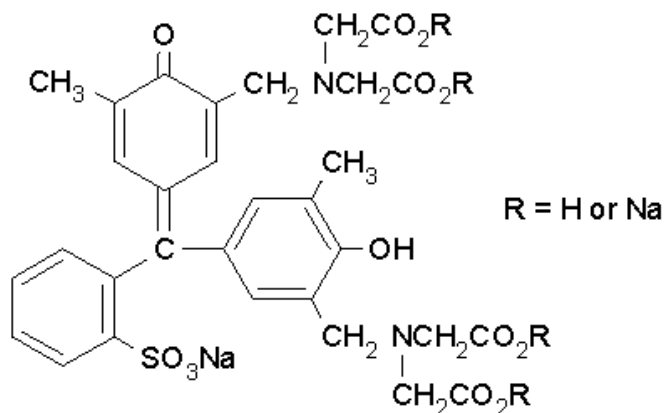
Fórmula Molecular: $C_{27}H_{27}Br_2NaO_5S$

Peso molecular: 646.4 g/mol

Index *Merck*: 13,1435

Intervalo de vire: 6.0-7.6, amarillo a azul.

A2.13. Naranja de xilenol



Número de producto (Aldrich): 39,818-7

Nombre del compuesto en inglés: Xylenol Orange tetrasodium salt

Sinónimos: 3,3'-Bis[N,N-bis(carboxymethyl)aminomethyl]-o-cresolsulfonephthalein tetrasodium salt

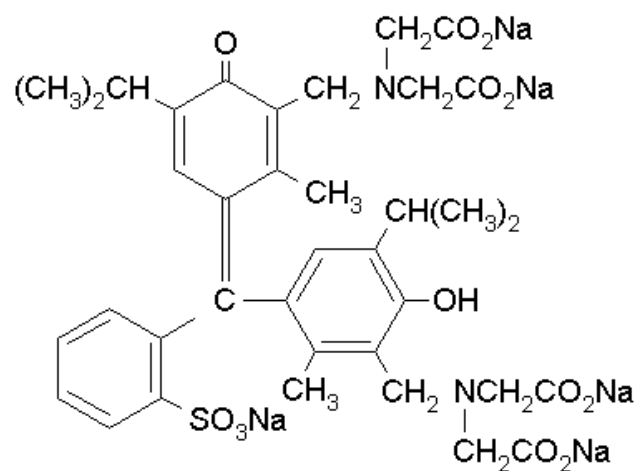
Fórmula Molecular: $C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$

Peso molecular: 760.6

Punto de fusión: 195 °C.

Máximo de absorbanza: 580 nm

A2.14. Azul de metiltimol



Nombre del compuesto en inglés. Methylthymol Blue sodium salt

Sinónimos: 3,3'-Bis(N,N'-di[carboxymethyl]aminomethyl)thymolsulfonphthalein

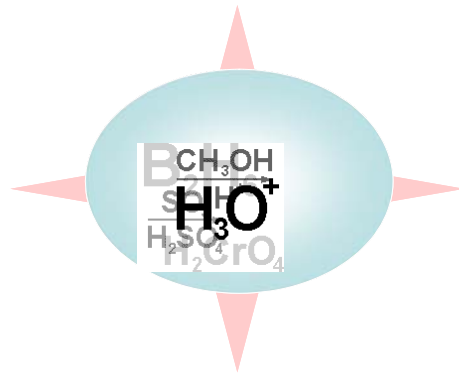
Thymolsulfonphthalein-3',3''-bis(methyliminodiacetic acid sodium salt)

Fórmula Molecular: C₃₇H₄₀N₂Na₄O₁₃S

Peso molecular: 844.8 g/mol.

ANEXO III

CORRECCIÓN DE LOS VALORES DE pH



Anexo 3 Corrección de los valores de pH

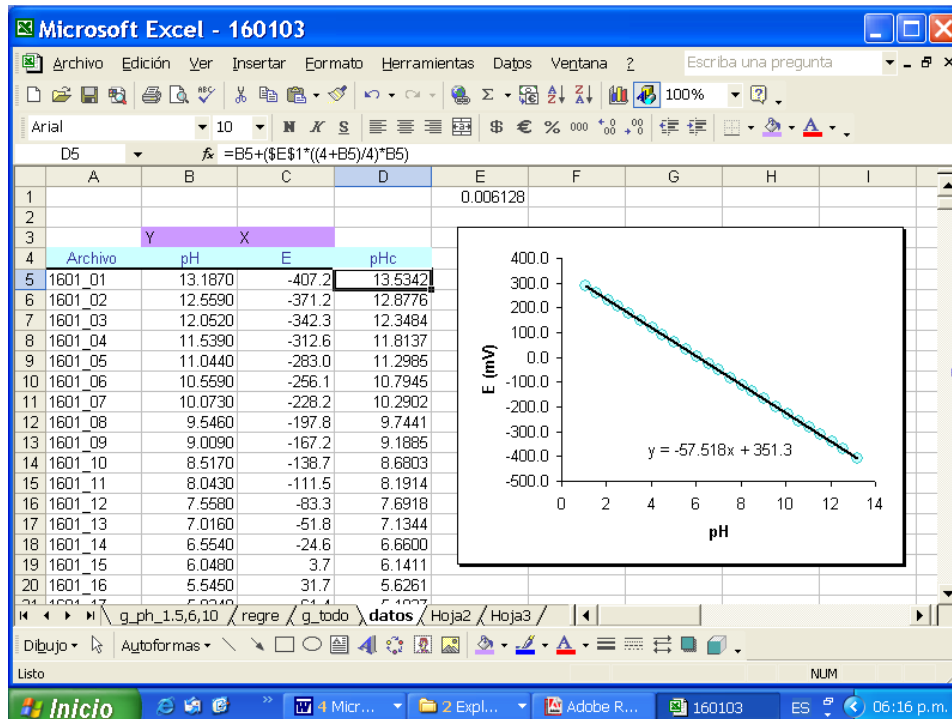
Los valores de pH obtenidos experimentalmente fueron corregidos por medio de la eficiencia de la celda de acuerdo a la ecuación (A3.1).

$$pH_{cor} = \left[pH_{exp} + \frac{(pH_{cal} - pH_{exp})}{pH_{cal}} \right] pH_{exp} E_f \quad \dots \quad . (A3.1)$$

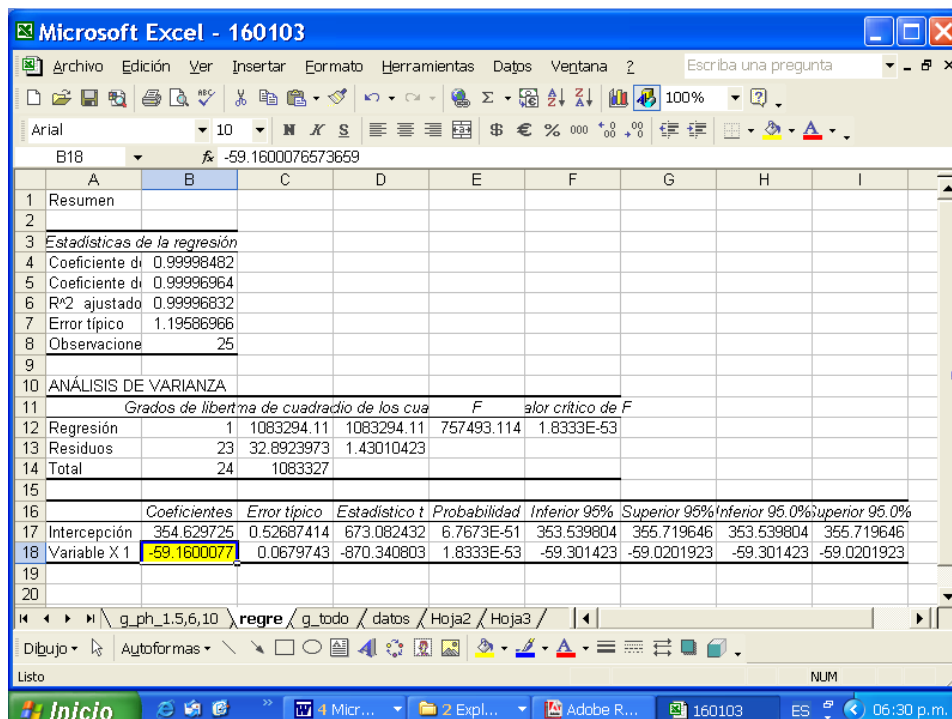
donde pH_{cor} es el valor del pH corregido, pH_{exp} es el valor del pH observado, pH_{cal} es el pH al cual se realizó la calibración y E_f es el valor de la eficiencia de la celda.

De manera que en el programa Excel se realizó para cada determinación de pH realizada, una hoja de cálculo donde se presentan las columnas de pH, E y pH_{cor} y se graficaron los valores de potencial (E) en función del pHc para obtener el gráfico de $E = f(pH_{cor})$ que se puede observar en la figura A3. 1.

De acuerdo a este ejemplo, el pHc depende de la eficiencia de la celda, que se encuentra en la celda E1, la cual se va cambiando progresivamente, realizando en cada cambio de este valor, una regresión lineal, hasta obtener los valores de pH para los cuales se tiene una pendiente de -59.16.



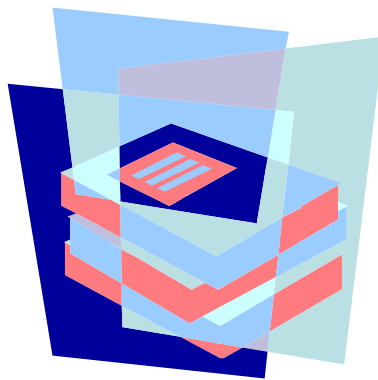
(a)



(b)

Figura A3.1. (a) Hoja de cálculo de Excel, para el cálculo del pH corregido, (b) regresión lineal, obteniendo pendiente de -59.16.

BIBLIOGRAFÍA



Bibliografía

- [1] I. M. Kolthoff, & L. S. Guss, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 2516.
- [2] L.S. Guss & I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 249.
- [3] I.M. Kolthoff, M. K. Chantooni & Sadhana Bhowmik, *Anal. Chem.* **39** (1967) 315.
- [4] L. Nørgaard, *Anal. Chem. Acta* **255** (1991) 143.
- [5] R. Casula, G. Crisponi, F. Cristiani & V. Nurchi, *Talanta* **40** (1983) 1781.
- [6] I. M. & Kolthoff, L.S. Guss & M. K. Chantooni, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1668.
- [7] A. J. Libbey and John T. Sctok, *Anal. Chem.* **42** (1970) 526.
- [8] K. J. Kuhn. & J. T. Dyke, *Analytical Chemistry* **68** (1996) 2890.
- [9] R. T. Andres & F. Sevilla, *Analytica Chimica Acta* **251** (1991) 165.
- [10] F. Albertus, I. Cortes, L. Goran, Danielsson, Ingman, Folke, *Process Control and Quality* **8** (1996) 185.
- [11] M. Pérez, J. Cofre & A. R. Blanch, *Appl. Environ. Microbiol.* **62** (1996) 2673.

[12] D. S. Sankar, D. Satyahari & B. Bhattacharyya, *Indian Chem. Sect. A* **37** (1995) 176.

[13] B. Paull, & P. Jones, *Chromatographia* **42** (1996) 528.

[14] R. M. Buch, *PCT Int. Appl.* **42** (1996) 29047.

[15] H. J. Staehle, V. Spiess, A. Heinecke & H. P. Mueller, *Endod. Dent. Traumatol.* **11** (1995) 163.

[16] R. A. Setterquist & K. Smith, *Nucleic Acids Res.* **24** (1996) 1580.

[17] Métodos de separación para el análisis químico y el desarrollo tecnológico. Determinación de los pKa's del azul de timol en medio acuoso, utilizando los métodos computacionales SQUAD y TRIANG. Patricia Balderas Hernández. Informe de Servicio Social Titulación. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, (1995). México.

[18] Métodos fisicoquímicos para el estudio del azul de timol en solución. Patricia Balderas Hernández. Tesis de Maestría. UAM- Iztapalapa, (1998). México.

[19] P. Balderas-Hernández, M. T. Ramírez, A. Rojas-Hernández & A. Gutiérrez, *Talanta* **46** (1998) 1439.

[20] M. Meloun, & L. Havel, *Computation of Solution Equilibria. A Guide to Methods in Potentiometry, Extraction and Spectrophotometry*, Ellis Horwood Limited, Great Britain, 1988.

[21] J. Havel, L. Jancár, Scripta **20** (1990) 295.

[22] D. Leggett, Computational Methods for the determination of formation Constants, Plenum New York, 1995.

[23] P. Gans, A. Sabatini & Vacca, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1985) 1195.

[24] Simplified Models of Protein structure. Cap. 3, pág. 81.

[25] DISCOVER 2.9.5/94. USER GUIDE. Byosym Technologies, San Diego, CA, USA, 1994, páginas 3-6 - 3-8, 5-2 y 5-3.

[26] Ira Levine, Química Cuántica, Editorial A. C., libros científicos y técnicos, Madrid, España, 1977, pág. 809.

[27] Ira Levine, Fisicoquímica, 3a. ed. Mc. Graw Hill, D.F. México, 1990, pág. 460-461.

[28] Tesis de Maestría en Química. Ruth Martínez Resendiz. Estudio Voltamperométrico de electrodos compositos con matriz de grafito: influencia del método de preparación y de su composición. UAM iztapalapa, septiembre de 1996.

[29] Puigdomenech, MEDUSA (Making equilibrium diagrams / using sophisticated algorithms), Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

[30] M. A. Villegas, D. Bonilla, M. T. Ramírez & A. Rojas, Recent Research Developments in pure & Applied Analytical Chemistry. (1998) Vol. 1 p. 1-7

[31] B. Budesinsky & J. Svec, Anal. Chim. Acta, **61**, (1972) 465.

[32] R. Nayan & A. Dey, J. Inorg. Nucl. Chem. **36** (1974) 2545.

[33] H. Sato & Y. Yokohama, Anal. Chim. Acta, **99** (1978) 167.

[34] J. Körbl & B. Kakac, Collection Czech. Chem. Commun. **25** (1960) 797.

[35] T. Yoshino, H. Imada, s. Murakami & M. Kagawa, Talanta **21** (1974) 211.

[36] L. Anisimova, Sbornik. Dag. Univ. Khim. **7** (1971) 90

[37] P. Balderas-Hernández, A. Rojas-Hernández, M. Galván y M. T. Ramírez-Silva, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **60** (2004) 569-577.

[38] MM3(96) se puede obtener para uso comercial por Tripos Associates, 1699 S. Hanley Road, St. Louis, MO 63144 y para uso no comercial por Quantum

Chemistry Program Exchange, Mr. Richards Counts, QCPE, Indiana University, Bloomington, IN 47405.

[39] R. Vargas, J. Garza, D. A. Dixon, & B. P. Hay, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 5115.

[40] R. Vargas, J. Garza, D. A. Dixon & B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (2000) 4750.

[41] S. Shceiner, T. Kar & Y. J. Gu, *Biol. Chem.* **272** (2001) 9832.

[42] W. Bing, J. F. Hinton, & P. J. Pulay, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 4683

[43] R. Vargas, J. Garza, D. A. Dixon, & B. P. Hay, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **541** (2001) 243.

[44] Discover version 4.0.0. msi.San Diego C A 921211996 U S A .

[45] S. H: Vosko, L. Wilk, & M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.

[46] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.

[47] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1372.

[48] C. Lee, W. Yang, & R. G. Parr, *Rev. B* **37** (1988) 78.

[49] Bernholdt, D. E.; Apra, E.; Fruchtl, H. A.; Guest, M. F.; Harrison, R. J.; Kendall, R. A.; Dutteh, R. A.; Long, X.; Nicholas J. B.; Nichols, J. A.; Taylor, H. L.; Wong A. T.; Fann, G. I.; Littlefield, R. J.; Nieplocha, J. *Int. J. Quantum Chem., Symp.* **29** (1995) 475.

[50] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll & L. v. Szentpaly, Chem. Phys. Lett. **89** (1992) 418.

[51] NWChem Version 4.0. Desarrollado y distribuido por Pacific Northwest National Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352 USA.

[52] Ralph G. Pearson. Chemical Hardness. Edit. Wiley-VCH. Great Britain, 1997, pag. 1.

[53] Geoff R: Canham. Química Inorgánica Descriptiva. 2ª. Ed. Edit. Prentice may. Edo. México, 2000, pag. 141.

[54] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 734.

[55] G. S: Manku, Principios de Química Inorgánica, Mc. Graw Hill, México, 1983, pág. 303.