



11 21  
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**ESTUDIO DE DISOLUCIONES DE REACTIVOS  
ALQUIL-LITIADOS POR ESPECTROFOTOMETRIA  
DE ABSORCION.**

**TESIS PROFESIONAL**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**

P R E S E N T A :

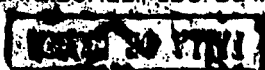
**JOSE DAVID CRUZ OLVERA**

**DIRECTOR DE TESIS,  
M. EN C. RENE MIRANDA RUVALCABA**

**ASESOR DE TESIS,  
DR. JOSE LUIS JURADO BAIZABAL**

**CUAUTITLAN, IZCALTEPEC, EDO. DE MEX.**

**1990**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## I N D I C E

	PAG.
I. INTRODUCCION .....	1
II. GENERALIDADES .....	2
1. Formación de los reactivos Organometálicos .....	2
2. Usos de los reactivos organometálicos .....	3
3. Métodos de Valoración de reactivos Alquil-litios .....	7
4. Reacciones de Valoración .....	14
5. Curvas de Valoración .....	16
6. Principales métodos de detección del p. eq. ....	18
7. El Método Espectrofotométrico .....	20
III. OBJETIVOS .....	26
IV. PARTE EXPERIMENTAL .....	27
1. Esquema de Síntesis .....	27
2. Secado del Tetrahidrofurano .....	28
3. Síntesis de Tosilhidrazonas .....	28
4. Método de Valoración Espectrofotométrica .....	29
V. RESULTADOS Y DISCUSION .....	30
VI. CONCLUSIONES .....	43
VII. BIBLIOGRAFIA .....	45

# INTRODUCCION

## INTRODUCCION

Para el químico moderno dedicado a la síntesis orgánica, le es muy familiar el uso de reactivos organometálicos en disolución destacando muy particularmente el caso de las disoluciones de reactivos alquil-litios debido a su gran versatilidad y utilidad.

Sin embargo dichas especies suelen ser pirofóricas y altamente sensibles al oxígeno y la humedad, lo cual infiere un detrimento continuo en la concentración de éstas, por lo que al momento de utilizarse es necesario realizar una valoración de las mismas.

Para la determinación de la concentración de reactivos alquil-litios la literatura reporta un vasto número de métodos que varían en el grado de exactitud, generalidad y accesibilidad del reactivo indicador, resaltando el hecho de que todas las técnicas tienen sus limitaciones debido a que la determinación del punto de equivalencia se detecta visualmente.

En este trabajo se presenta la utilización de un método instrumental ( espectrofotométrico ), para la detección del punto de equivalencia, en la valoración de reactivos alquil-líticos en solución utilizando reactivos indicadores ya conocidos, como lo son las *Tosilhidrazonas* y el *Bifenilmetanol*. Se comparan los valores obtenidos respecto al método visual, determinándose el grado de confiabilidad. Además se sugiere el uso de la *Tosilhidrazona* de la *Fluorenona* como nuevo reactivo-indicador.

# GENERALIDADES

---

11/11/2011 10:11:11 AM

## GENERALIDADES

### Formación de los Reactivos Organometálicos

Ciertos metales activos como potasio, sodio, litio, zinc y magnesio reaccionan fácilmente con cloruros, bromuros y yoduros de alquilo ( los fluoruros de alquilo son relativamente inertes ), así las reacciones en que participan el sodio y el potasio suelen ser bastantes complejas y por ende llegar a tener un uso muy limitado , sin embargo el litio y el magnesio reaccionan completamente para dar derivados alquil-metalicos con altos rendimientos ( Figura 1 ).

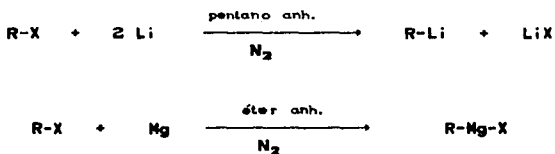


Figura 1.

Los químicos orgánicos utilizan ampliamente compuestos reactivos tales como R-Li y R-Mg-X , los cuales han llegado a ser especies muy importantes y versátiles . Efectivamente, el químico francés Victor Grignard recibió el premio Nobel de Química en 1912, por el descubrimiento y desarrollo de los compuestos Organomagnésicos ( R-Mg-X ).

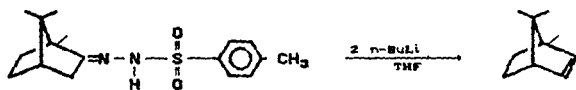
## Usos de los Reactivos Organometálicos

La química de los compuestos organometálicos y en especial los alquil-litios, presentan aspectos importantes tanto desde el punto de vista estructural como de su aplicación en síntesis orgánica y en diversas ramas de la ciencia y ;la investigación debido a sus propiedades básicas y nucleofílicas, algunos casos son los siguientes :

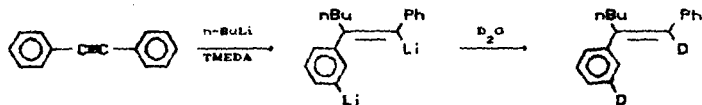
a) Aplicaciones en la síntesis orgánica.

Debido a las propiedades ( B: y Nu: ) de las disoluciones de reactivos alquil-litios, éstas han sido empleadas en estudios de carbaniones de interés teórico y estructural, y en la síntesis de algunas entidades orgánicas. algunos ejemplos son los siguientes :

1) Reacción de Shapiro <sup>(1)</sup>.

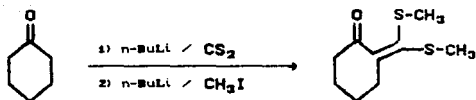


2) Adición a enlaces múltiples carbono-carbono <sup>(2)</sup>.





3) Síntesis de Ditiocetales <sup>(3)</sup>.



b) Aplicaciones en Farmacología.

En farmacología se han empleado los compuestos organometálicos, para la síntesis y modificación estructural de algunos principios activos, por ejemplo : los barbitúricos y las benzodiazepinas, para las cuales la relación estructura-función es importante para su actividad farmacológica.

Por ejemplo, en el caso concreto de los barbitúricos que se obtienen por condensación del ácido maléico con la urea <sup>(4)</sup>.

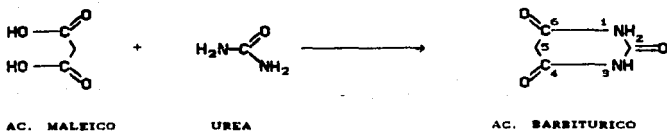


Figura 2

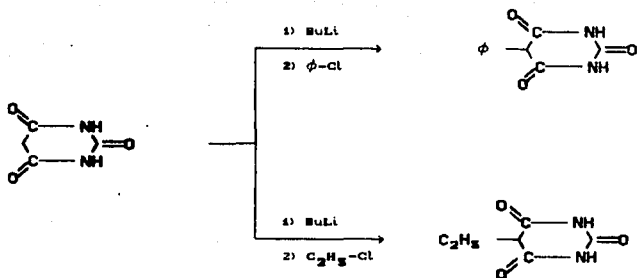


Figura 3

Se sabe que la sustitución ( Figura 3 ) en la posición 5 por grupos alquilo, produce compuestos cuya actividad farmacológica principal es la de ser un hipnótico. En cambio si se introduce un grupo arilo, específicamente un fenilo, el efecto anticonvulsivante es predominante sobre el hipnótico.

c) Aplicación en algunos estudios biológicos.

El reconocimiento molecular como el que existe en los sistemas hormona-receptor, enzima-sustrato y antígeno-anticuerpo, es indispensable para las funciones de los seres vivos. el entendimiento de la esteoquímica implicada en dicho reconocimiento molecular es uno de los problemas centrales de la biología moderna<sup>(5)</sup>. Así los reactivos organometálicos se han utilizado en la síntesis y modificación de algunos compuestos sencillos que han servido como trazadores que han permitido el desarrollo del estudio de los sistemas antes mencionados.

Landsteiner<sup>(6)</sup> demostró cualitativamente que la especificidad de los anticuerpos formados por la presencia de haptenos acoplados a proteínas variaba en función de su composición estructural<sup>1</sup>. Es a partir de entonces que en los isómeros isoestericos<sup>(7)</sup> existe un paralelismo entre semejanza cristalina y equivalencia inmunológica (p. e. reactividad cruzada). Así, los grupos  $-PO_3H$  y  $-AsO_3H$  son equivalentes inmunológicamente, pero diferentes al grupo  $-SbO_3H$ ; a semejanza del isomorfismo entre cristales de fosfato y arsenato son diferentes a antimoniatos. De la misma manera, la formación de cristales mixtos entre el p-dibromobenceno (1), y el p-bromotolueno (2), se imita la equivalencia inmunológica correspondiente unicamente varia la especificidad y por lo tanto la afinidad hacia ambos ( Figura 4 )

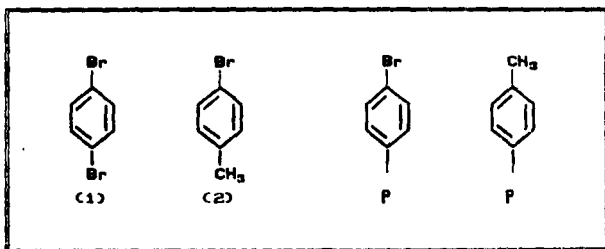


Figura 4. ( P = proteína )

Así también cuando el isoesterismo no se conserva y varia el tamaño molecular, el reconocimiento inmunológico varia notablemente aunque se mantenga la misma configuración electrónica<sup>(8)</sup>. ( Tabla 1 ).

<sup>1</sup> Un hapteno es un compuesto orgánico sintético que por si solo no puede inducir una respuesta inmune, pero que acoplado a proteínas es capaz de inducir la producción de anticuerpos.

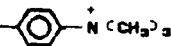
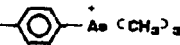
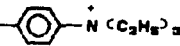
ANTIGENO	RADIO ( A ) <sup>a</sup>	AFINIDAD <sup>b</sup>
P- 	3.5	1.00
P- 	4.0	0.49
P- 	4.5	0.22

TABLA 1.

En la tabla 1 se muestra la afinidad de haptenos diferentes en tamaño hacia un anticuerpo. Donde (a) es el radio del ión correspondiente, y (b) es la constante de afinidad relativa con el anticuerpo preparado contra el hapteno trimetilamonio.

#### Métodos de Valoración de Reactivos Alquil-litiados.

Muy pocas veces, los compuestos alquil-litiados altamente reactivos son aislados, debido a que son sensibles al oxígeno y pueden sufrir combustión espontánea ( piroforesis ) cuando se exponen a la humedad del medio ambiente <sup>(9)</sup>. Sin embargo, en una solución no acuosa en la cual están protegidos y estabilizados por solvatación, pueden usarse con poca dificultad, siempre y cuando se excluya la humedad y se conserven en atmósfera inerte. En consecuencia, los reactivos alquil-litiados se van deteriorando con el tiempo, lo cual les infiere un detrimento continuo de su concentración.

Cabe hacer notar que en las disoluciones de este reactivo, se encuentran también presentes alcóxido e hidróxido de litio<sup>(40)</sup>, aunque este último quizá no exista como tal y reaccione con la base fuerte para dar el óxido de litio. El alquil-litio constituye la base fuerte lo que hace necesario conocer su concentración, por ello es necesario realizar una valoración del mismo al momento de ser utilizado.

Para la determinación de la concentración de reactivos alquil-litiados en disolución la literatura reporta un vasto número de métodos, que varían en el grado de exactitud, generalidad y accesibilidad de los reactivos utilizados, resaltando el hecho de que todos ellos implican un análisis volumétrico (Tabla 2).

AUTOR	METODO	REACTIVOS	REFERENCIAS
Gilman y Wilkinson	Valoración Ac-Base	Ac. minerales	<u>J. Amer. Chem. Soc.</u> <u>45, 150 (1923).</u>
Ziegler y Grösman	Valoración Ac-Base diferencial	Bromuro de n-butilo/ Dibencil mercurio	<u>Ann.</u> <u>473</u> '50 ( 929).
Gilman y Haubein	Doble Valoración Ac-Base	Cloruro de bencilo	<u>J. Amer. Chem. Soc.</u> <u>66, 155 (1944).</u>
Gilman y Gartledge	Doble Valoración Ac-Base	Cloruro de bencilo / Agua	<u>J. Organometal. Chem.</u> <u>3, 447 (1964).</u>
Collins y Kamiensky	Valoración Oxidimétrica	Pentóxido de Vanadio Hidrocarburos	<u>Analyt. Chem.</u> <u>33, 468 (1961).</u>
Eppley y Dixon	Valoración Directa	Ac. Carboxílicos	<u>J. Organometal. Chem.</u> <u>8, 178 (1967).</u>
Watson y Eastman	Valoración Directa	Alcoholes	<u>J. Organometal. Chem.</u> <u>9, 165 (1969).</u>
Kofron y Beclawski	Valoración Directa	Ac. Difenil acético	<u>J. Org. Chem.</u> <u>41, 184, (1976).</u>
Winkle y Lasinger	Valoración Directa	Alcohol Dimetoxi - Bencílico	<u>J. Chem. Soc. Chem.</u> <u>Comm.</u> <u>87</u> , (1980).

En 1980 Lipton y Shapiro <sup>(41)</sup> propusieron utilizar la Tosilhidrazona de la 1,3-Difenil-2-Propanona, como reactivo valorante e indicador, para la valoración de disoluciones de reactivos alquil-litiados. Este procedimiento se basa en la conversión de la tosilhidrazona de la 1,3-difenil-2-propanona (I) en THF al dianión (III) el cual es colorido ( Figura 5 ).

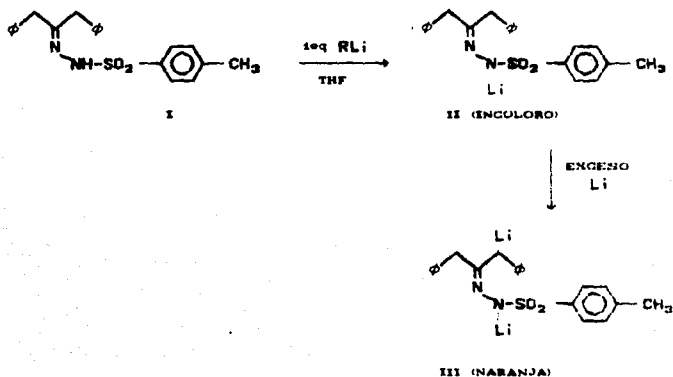


Figura 5.

La formación del dianión III es cuantitativa e instantánea, inclusive a bajas temperaturas en sistemas que contienen átomos de hidrógeno  $\alpha$  al grupo hidrazona; primarios o secundarios. Su estructura ha sido propuesta ya que se conoce bien la conversión de Tosilhidrazonas en alquenos <sup>(42)</sup> por la acción de dos equivalentes de alquil-litio, lo que ha mostrado que procede vía dicho intermediario <sup>(43)</sup>.

Otro método para la determinación de alquil-litios implica el uso del 4-Bifenilmetanol, como reactivo valorante indicador, el cual fue reportado por Juaristi y Martínez en 1983<sup>(18)</sup>. Este método se basa en el hecho de que el dianión del 4-bifenilmetanol da una coloración bastante evidente ( Figura 6 ).

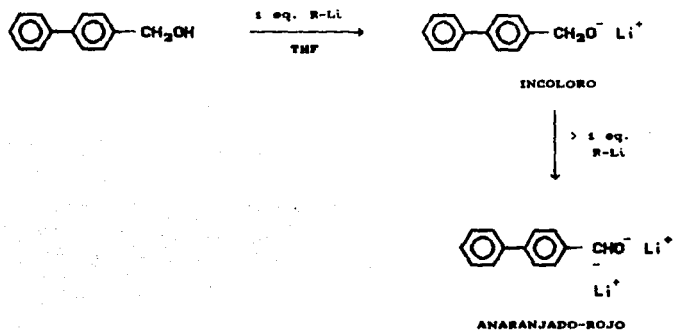


Figura 6.

Recientemente Miranda y cols.<sup>(14)</sup> reportaron el uso de un amplio número de diversas *Benzensulfonil* y *Tosilhidrazonas* como método alternativo en lo que corresponde a reactivos-indicadores, para la valoración de reactivos alquil-litiados. Este estudio es comparable con los reactivos-indicadores ya existentes, teniendo como principal ventaja que los reactivos indicadores utilizados son de fácil preparación y se obtienen a partir de materia prima accesible ( Figura 7 ).



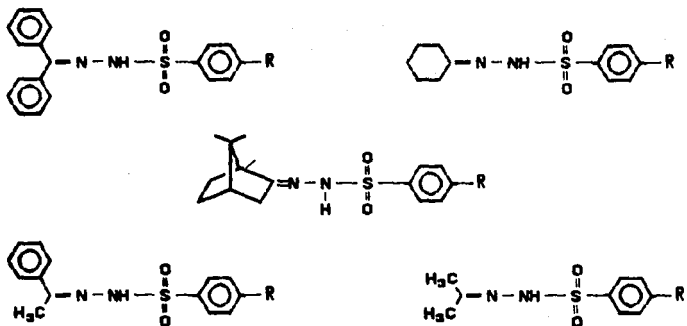


Figura 7. ( R = CH<sub>3</sub> ó H )

Resalta en este trabajo, el hecho de que se realizaron estudios de RMND-COSY y RMND-HETCOR del derivado deuterado de la especie colorida, con el propósito de elucidar la estructura del cromóforo involucrado, para aquellas entidades carentes de hidrógenos α al grupo azometino como lo es el caso específico de la *Tosilhidrazona de la Benzofenona*.

En base al estudio realizado, concluyen que el dianión colorido, es formado mediante la sustracción de un protón orto al grupo tosilato por un segundo equivalente de alquil-litio ( Figura 8 ).

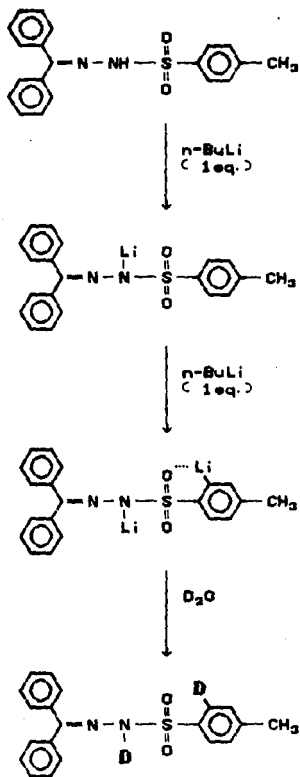
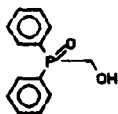
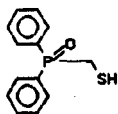


Figura 8.

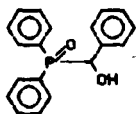
Asimismo de manera muy reciente, Juaristi<sup>(15)</sup> presentó la preparación y evaluación de cuatro compuestos nuevos como reactivos-indicadores para la cuantificación de disoluciones de reactivos alquil-litiados ( Figura 9 ).



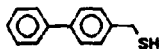
(I)



(II)



(III)



(IV)

### Reacciones de valoración

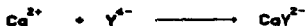
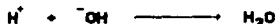
La volumetría es una familia de técnicas del análisis cuantitativo en la cual se mide el volumen estequiométricamente necesario de una solución de concentración conocida, para reaccionar con uno o varios componentes de la mezcla a valorar.

El estudio de la variación de concentraciones de las especies en solución, involucra principalmente dos especies una sustancia de concentración conocida denominada valorante y a la disolución de concentración desconocida se le llama valorada.

En la literatura química se utilizan frecuentemente tres tipos de valoraciones : las valoraciones directas, inversas o por retroceso y las valoraciones por desplazamiento<sup>(16)</sup>.

Las valoraciones directas son aquellas en las cuales el donador o receptor se hacen reaccionar con el reactivo valorante:

Ejemplos :



En las valoraciones inversas, el donador o receptor se hacen reaccionar en un primer paso con un exceso de una sustancia de concentración conocida, este exceso es el que se hace reaccionar, en un segundo paso con el reactivo valorante:



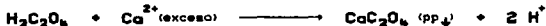
Ejemplos:



Las valoraciones por desplazamiento solo se dan en el caso de donadores y anfolitos; aquí el donador o anfolito se hace reaccionar con una sustancia en exceso ( disociación o dismutante ). La parte del donador o anfolito que halla quedado libre ( partícula, donador conjugado o receptor conjugado ) es la que reacciona con el reactivo valorante:



Ejemplo:

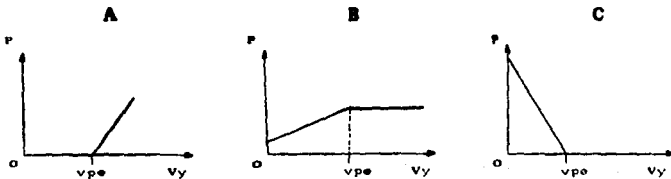


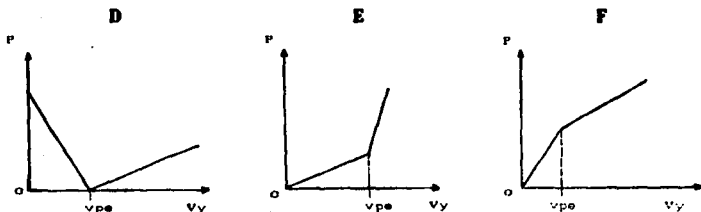
Después de saber cual es el sistema inicial, cual será el valorante elegido y que tipo de valoración a realizar, habra que cuestionarse sobre los problemas relacionados con la espontaneidad del proceso de interés en las condiciones dadas, con la finalidad de conocer si la reacción es cuantitativa en el punto de equivalencia.

### Curvas de Valoración

Por definición, la representación gráfica de la valoración de una mezcla de  $n$  componentes, por un reactivo valorante requiere de un espacio de  $n+1$  dimensiones, pero como esto no resulta práctico se hacen curvas en un espacio que relaciona una propiedad ligada a la concentración de una o varias especies, con otra propiedad que se relaciona con la adición del reactivo, para representarla, estas se llaman curvas de valoración<sup>(17)</sup>.

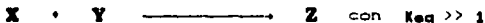
Existen dos tipos principales de curvas de valoración, cuya forma está relacionada con las propiedades y la manera en que interaccionan dos o más especies, estas son las curvas de valoración lineales y no lineales o logarítmicas<sup>(18)</sup>. Para diferentes reacciones, las curvas lineales de valoración que interesan al propósito de esta tesis, son las que a continuación se presentan las cuales son algunos casos que se obtienen experimentalmente:





$P$  = Propiedad del sistema.

Siendo  $Y$  el reactivo valorante,  $v_y$  el volumen del reactivo valorante agregado, considerando hasta un exceso,  $v_{pe}$  el volumen de punto de equivalencia. El estudio de una reacción de valoración estequiométrica 1:1:1 ( correlacionando esto con las gráficas ) puede representarse forma de la ecuación siguiente:



Analizando las curvas anteriores tenemos que la  $P=f(v_y)$  Cuando la propiedad aparece después del punto de equivalencia se concluye que  $Y$  ( titulante generalmente ) da lugar a la propiedad.

Cuando la propiedad inicialmente es cero y va aumentando hasta el punto de equivalencia y después permanece constante, se dice entonces que la propiedad es debida únicamente a  $Z$  ( donde  $Z$  es el producto de la valoración )

Si al inicio la propiedad tiene un valor mayor y va disminuyendo hasta llegar al punto de equivalencia, y después se mantiene constante, se deduce que la propiedad es debida a  $X$  ( titulado ).

Si se presentan curvas con pendientes distintas a cero (dos rectas) se determina que componentes presentan la propiedad (  $X$ ,  $Y$  ó  $Z$  ) para inferir acerca del sistema.

El estudio de las curvas de valoración puede aplicarse para analizar la validez de un método de análisis volumétrico, elegir o diseñar el mejor método volumétrico para una determinación, obtener algunos parámetros fisicoquímicos del sistema y estudiar las reacciones químicas en solución<sup>(18)</sup>.

#### Principales Métodos para la Detección del Punto de Equivalencia

Si lo que interesa es conocer la concentración de una sustancia es preciso saber cuando se ha llegado al punto de equivalencia de la valoración; para ello es necesario detectar un cambio brusco de una propiedad del sistema en las cercanías de este punto.

La elección del método indicador para una valoración en particular se hace determinando el error que se comete en la valoración el cual depende de la espontaneidad de esta reacción y la sensibilidad del método<sup>(19)</sup>.

Entre los métodos indicadores más utilizados, están los siguientes:

##### a) Indicadores visuales.

Consiste en observar variaciones en el sistema ( cambios de color, aparición de precipitado, etc.) gracias a la presencia de una sustancia llamada indicador químico que cambia algunas de sus propiedades observables cerca del punto de equivalencia.



b) Método potenciométrico.

Consiste en observar las variaciones de la fuerza electromotriz ( FEM ) de una celda al agregar el reactivo valorante; en la zona en que hay una variación brusca de la FEM, se dice que se está en el punto de equivalencia. En este tipo de métodos se acostumbra hacer gráficas de FEM,  $E = f$  ( volumen de reactivo adicionado ) o de una propiedad relacionada con la FEM por lo general logarítmica de la actividad de una especie presente en el sistema cuya forma general es logarítmica.

c) Método espectrofotométrico.

Consiste en seguir las variaciones de la absorbancia del sistema al agregar el reactivo valorante; en este método se acostumbra graficar  $A = f$  ( volumen de reactivo adicionado ), obteniéndose formas de curvas principalmente lineales.

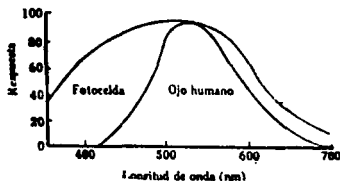
d) Método conductimétrico.

Consiste en seguir las variaciones de la conductividad del sistema al agregar el reactivo valorante, cuando la variación de la conductividad es brusca, se está cerca de el punto de equivalencia. Por lo general se acostumbra graficar la conductividad,  $\Omega = f$  ( volumen de reactivo valorante agregado ), obteniéndose gráficas de forma lineal.

### El Método Espectrofotométrico.

Una de las herramientas más útiles con que se cuenta se basa en el comportamiento de la materia cuando interacciona con la radiación electromagnética, una manifestación de esta radiación es la luz visible. Todos los átomos y las moléculas tienen la capacidad de absorber energía del medio ambiente, y precisamente la radiación electromagnética es una forma de energía, es decir que las moléculas ( ó átomos ), pueden tomar energía de esta radiación ( absorber ); esta absorción depende notablemente de la naturaleza de la sustancia y del tipo de radiación electromagnética, por que habrá diferentes tipos de sistemas y cada sistema se comportará de forma diferente, llamandole al estudio de estas relaciones espectrofotometría de absorción.

El ojo no es un receptor sensible, ni preciso de las radiaciones electromagnéticas, el dominio de las longitudes de onda que nos dan la sensación de visión, así como la noción de "color" es muy reducido y, hay que tomar en cuenta que el fenómeno de la visión es subjetivo, varía de un individuo a otro, un mismo ojo no tiene la misma sensibilidad para todas las longitudes de onda del espectro "visible". La sensibilidad máxima del ojo se encuentra en el dominio de las radiaciones amarillas y verdes aproximadamente a 560nm<sup>(20)</sup>. Las celdas fotoeléctricas permiten extender considerablemente las posibilidades de los métodos espectrofotométricos y permiten comparar las intensidades luminosas diferentes y en momentos distintos, además de que su utilización no se restringe a radiaciones visibles ( Figura 10 ).



**Figura 10.** Respuesta comparativa del ojo humano con respecto a una fotocelda.

Con ciertos aparatos, se pueden alcanzar precisiones del orden de  $\pm 0.1\%$  sobre la determinación de las concentraciones, sin embargo numerosas causas de error pueden limitar la precisión, y en particular, para los aparatos que no permiten operar con radiaciones suficientemente monocromáticas se introducen causas de errores que provienen de la aditividad de las absorbancias.

#### Instrumentación.

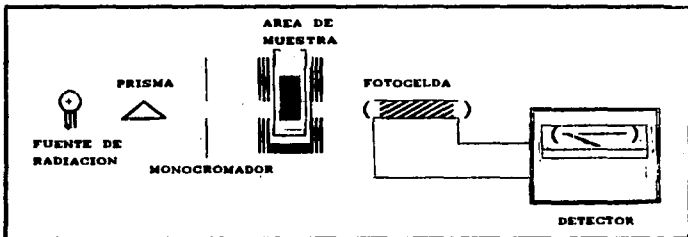
Los equipos utilizados en la espectrofotometría de absorción son llamados comúnmente espectrofotómetros y reciben nombres especiales dependiendo del tipo de radiación que se utiliza, así tenemos espectrofotómetros de ultravioleta y visible, e infrarrojo entre los de uso más generalizado. Este tipo de equipos están constituidos básicamente por los siguientes componentes:

- 1) Fuente de radiación o fuente emisora.- Lugar donde se genera la radiación.
- 2) Monocromador.- En este componente se dispersa la radiación y se selecciona gradualmente para dirigirlos a la sustancia a investigar.

3) Area de muestra.- En esta se coloca la sustancia a investigar ( muestra ) en un contenedor adecuado.

4) Detector.- Realiza la función de recibir la señal emergida de la muestra, y en algunas ocasiones transformarla a una señal eléctrica que pueda amplificarse y registrarse.

Según la complejidad y la calidad de los elementos que componen los espectrofotómetros, las determinaciones son más o menos precisas. La secuencia y las diferentes partes de un espectrofotómetro, se presentan esquemáticamente en el siguiente diagrama :



#### Principio de las Determinaciones.

Método directo.

La relación de Beer<sup>(21)</sup> sirve de base para la determinación de una concentración desconocida. podemos escribirla en la forma :

$$A = K C \quad \text{donde } K = \epsilon l$$

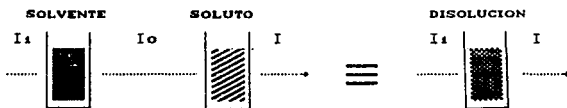
**K** es una constante característica de una sustancia absorbente dada, para una longitud de onda, y una celda cuyo paso óptico es de 1cm.

Si la proporcionalidad sigue la ley de Beer hasta una concentración dada, por lo menos igual a  $C_x$ , la concentración desconocida viene dada por :

$$C_x = \frac{A_x}{K}$$

En la práctica, la intensidad emergente difiere de la incidente, no sólo por que la radiación ha sido parcialmente absorbida por la sustancia absorbente, sino también por que una parte ha sido reflejada por los lados de la celda, ó absorbida por la celda y el solvente mismo.

Para tomar en cuenta estas perturbaciones, es necesario efectuar una prueba en blanco. La intensidad  $I_0$  no es la intensidad incidente, sino la del haz después de atravesar la celda que contiene el solvente excepto la sustancia absorbente:



De una manera general, si se quiere determinar la concentración de una sustancia X, en presencia de otras sustancias absorbentes, se mide la diferencia de absorbancia entre una disolución de X y otra disolución que contiene todas las demás especies excepto X, esta última disolución se llama blanco.

Este método es el más utilizado, es válido con todos los tipos de aparatos. Tiene la ventaja de ser rápido, basta hacer dos medidas (  $I_0$  e  $I$  ) y una determinación precisa de la constante  $K$ , o mejor utilizar una curva patrón, para determinar la concentración de  $X$ .

#### Método indirecto

Cuando la sustancia por valorar no absorbe suficientemente, se trata de encontrar un reactivo absorbente que pueda reaccionar químicamente, dando lugar a un nuevo compuesto que tiene características de absorbancia diferentes. Si se conoce la estequiometría de la reacción, se puede deducir la concentración de reactivo absorbente y la variación de absorbancia. La diferencia entre el método directo e indirecto, tiene ciertos puntos de analogía con la diferencia que existe entre una valoración directa y una valoración por retroceso.

#### Elección de las Condiciones de Medida.

##### Influencia de $c$

Para una misma sustancia absorbente, su coeficiente de absorptividad molar ( ó específico ), puede variar de manera muy importante desde una longitud a otra. Generalmente, el aparato de medida ( colorímetro, fotómetro, espectrofotómetro, etc. ) limita el dominio de las longitudes de onda accesibles. Cuando se dispone de un espectrofotómetro, es recomendable graficar la absorbancia en función de la longitud de onda ( barrido espectrofotométrico ). El valor de longitud de onda que corresponde al máximo de absorción, corresponde también al máximo de sensibilidad de detección de la sustancia absorbente, además, en un máximo de absorción, las desviaciones a la ley de Beer debidas a una falta de monocromaticidad de la radiación utilizada, se vuelven menores<sup>(22)</sup>.

#### Influencia de $l$

Con numerosos aparatos, es posible utilizar celdas de diferentes longitudes, desde 0.5 cm para ciertos aparatos, hasta 10 c.m para otros. Sin embargo, el ambito de variación de  $l$  es bastante limitado.

#### Influencia de $C$

Dos casos deben considerarse :

a) Si se investigan trazas, la concentración es muy pequeña. Debe evitarse diluir  $C$  en ciertos casos, es posible hacer una extracción por disolventes lo que permite concentrar el elemento en la fase, siendo en ésta última sobre la que se realiza la determinación espectrofotométrica ).

b) Si se valoran cantidades importantes de la sustancia problema es posible hacer una dilución.

#### Influencia de $\lambda$

Si se conocen las curvas de  $\epsilon = f(\lambda)$  de la sustancia problema y de las sustancias interferentes, es posible a veces elegir una longitud de onda para la cual éstas últimas tengan un coeficiente de absortividad lo suficientemente débil para que su influencia sea despreciable.

La utilización de un blanco convenientemente realizado es uno de los medios más poderosos de la espectrofotometria y de la fotometria. En el metodo directo, hemos visto que para eliminar la absorbancia debida al disolvente y a la celda, se utiliza primero una celda llena del disolvente puro para ajustar la transmitancia al 100 % .

## **OBJETIVOS**

---



Los objetivos planteados para el desarrollo experimental de este trabajo son los que se presentan a continuación :

#### OBJETIVOS

a) Analizar el comportamiento de las disoluciones de reactivos alquil-litiados durante su valoración con Tosilhidrazonas y el 4-Bifenilmetanol, por medio de espectrofotometría de absorción.

b) Establecer un método analítico instrumental por espectrofotometría de absorción uv-visible en la valoración de disoluciones de reactivos alquil-litiados.

c) Analizar las ventajas y desventajas de este método instrumental en comparación al método visual.

d) Estudiar el comportamiento de la Tosilhidrazona de la Fluorenona por ambos métodos para probar su viabilidad de ser utilizada como un nuevo reactivo-indicador.

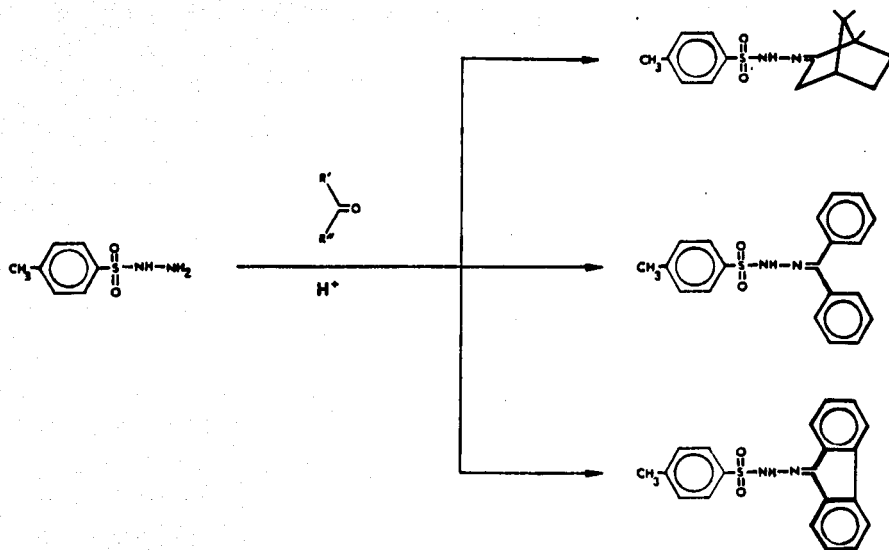
## PARTE EXPERIMENTAL

---

## PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo de las reacciones, así como la pureza de los reactivos indicadores se determinó por cromatografía en capa fina utilizando cromatoplaques de gel de sílice  $F_{254}$ , y como eluyente *n*-hexano-AcOEt en diversas proporciones; como reveladores sulfato cerico al 1% en ácido sulfurico 2N, vapores de yodo y/o luz ultravioleta. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no fueron corregidos. En el esquema de síntesis se muestran los productos obtenidos.

Todos los productos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos comunes (I.R.; RMN- $H^1$ ; E.M.). Los espectros de masas se obtuvieron en un aparato Hewlett Packard 5985-B mediante la técnica de impacto electrónico a 70 eV. Los espectros de RMN- $H^1$  se registraron en un aparato Varian EM-390, el disolvente usado en todos los casos fue Deuteriocloroformo ( $CDCl_3$ ) con tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los espectros de I.R. se determinaron en un aparato Pye Unicam SP3-200, empleando la técnica de pastilla de bromuro de potasio. Las lecturas de absorbancia fueron determinadas en un Espectrofotómetro Bausch and Lomb Spectronic-20, tanto para las curvas de valoración como para los barridos a diferentes longitudes de onda. Se utilizaron celdas de vidrio, de la misma marca de 13 x 100 mm con capacidad de 10 ml para realizar las mediciones.



ESQUEMA DE SINTESIS

**TERTRAHIDROFURANO SECO :** El tetrahidrofurano usado como disolvente en la valoración de reactivos alquil-litiados se purificó y se secó; pasándose inicialmente a través de una columna de alumina y posteriormente se sometió a un reflujo en presencia de alambre de sodio metálico y benzofenona como indicador. Todo el material de vidrio usado en las valoraciones se secó durante una noche anterior a 100 °C y posteriormente se enfrió en un desecador de  $\text{CaCl}_2$  anhidro a vacío. La barra magnética, los septums y los matraces fuerón tratados de la misma manera; a la cánula se le paso una corriente de nitrógeno previa a su uso.

**4-BIFENILMETANOL :** Comprado directamente de la Aldrich Chemical Company, Inc.; 940 West Saint Paul Av. Milwaukee, Wisconsin 53233 USA. Catalog Handbook ( 12883-8 ) 1988-1989.

**TOSILHIDRAZONAS :** En un matraz bola provisto de refrigerante y agitación magnética se colocaron 0.2 moles de la cetona y 0.24 moles de p-Toluen sulfonilhidrazina. disolviendose en 300 ml de etanol al 95% , se le adicionaron 7 ml de HCl concentrado. La mezcla con agitación se llevó a reflujo y se mantuvo de 20 minutos a 3 horas. Terminado el periodo de reflujo se enfrió en hielo para inducir cristalización, lograda esta se filtró el sólido, se lavó con etanol frío y se secó a vacío. se recrystalizó en etanol o etanol/THF por tres ocasiones para obtener muestras analíticas.

**METODO DE VALORACION ESPECTROFOTOMETRICO<sup>2</sup>** : En una celda de vidrio de 13 x 100 mm se colocaron 50 mg del reactivo indicador, se tapó la celda con un septum de hule, y se introdujo nitrógeno a fin de crear una atmósfera inerte. Se adicionaron 5 ml de THF previamente deperóxidado y anhidro, mediante una cánula, con esta disolución se ajustó el espectrofotómetro a cero de absorbancia ( la longitud de onda seleccionada para trabajar fue de 500 nm ). Con una jeringa<sup>3</sup> se adicionó gota a gota la solución del alquil-litio de concentración desconocida, registrandose la lectura después de cada adición<sup>4</sup>. Mediante el uso de la regresión lineal se determinó el punto de equivalencia.

2. Con el fin de obtener datos comparativos entre ambos métodos, la valoración visual se realizó de acuerdo a la manera reportada en la referencia No. 14. con la modificación de haberla realizado en una celda de vidrio y no en un matraz Erlen Meyer, para efecto de tener condiciones similares.

3. En la literatura se reporta<sup>(28,29)</sup> que los errores volumétricos cometidos durante la transferencia de pequeños volúmenes del reactivo alquil-litio por medio de una jeringa, son menores al 3% del valor de dispersión entre los valores numéricos.

4. La agitación de la mezcla de reacción se realizó mediante el burbujeo con una corriente de nitrógeno para cada adición.

## **RESULTADOS Y DISCUSION**

---

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Caracterización de los Compuestos.

La caracterización de los compuestos obtenidos de acuerdo al esquema de síntesis, para utilizarse como reactivos-indicadores fue realizada en comparación con algunas constantes físicas reportadas (14). En la tabla 3 se presentan las características de las señales obtenidas utilizando los métodos espectroscópicos anteriormente mencionados, así como la asignación para cada una de las señales en cada método:

E S P E C T R O S C O P I A			
PRODUCTOS	R M N - H <sup>1</sup> δ (ppm)	INFRARROJO ν (cm <sup>-1</sup> )	E. MASAS (M/Z)
ALCANFOR p-TOLUENSULFONIL HIDRAZONA.	0.48 (s,3H) 0.87 (d,6H) 1.05 - 2.15 (m,7H) 2.38 (s,3H) 7.52 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> ,4H)	3260 (N-H) 1985 (C=N) 1375 (S=O) 1150 (S=O)	320 M <sup>+</sup>    165 P. B.
BENZOFENONA p-TOLUENSULFONIL HIDRAZONA.	1.55 (s,1H) 2.4 (s,6H) 7-7.4 (m,10H) 7.62 (s,4H)	3780 (N-H) 1340 (S=O)  1175 (S=O)	350 M <sup>+</sup>   195 P. B.
FLUORENONA p-TOLUENSULFONIL HIDRAZONA.	2.38 (s,3H)   7.4 (m, 8H)	3400 (N-H)  1320 (S=O) 1150 (S=O)	348 M <sup>+</sup>   164 P. B.



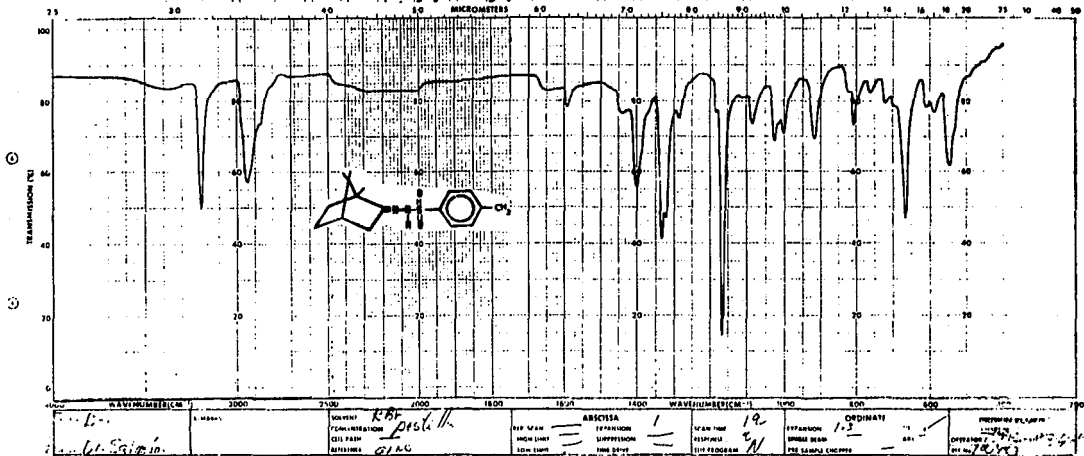
El análisis correspondiente de la espectroscopia en el infrarrojo de los compuestos sintetizados es congruente con la estructura de los mismos identificándose algunas bandas de absorción características como:

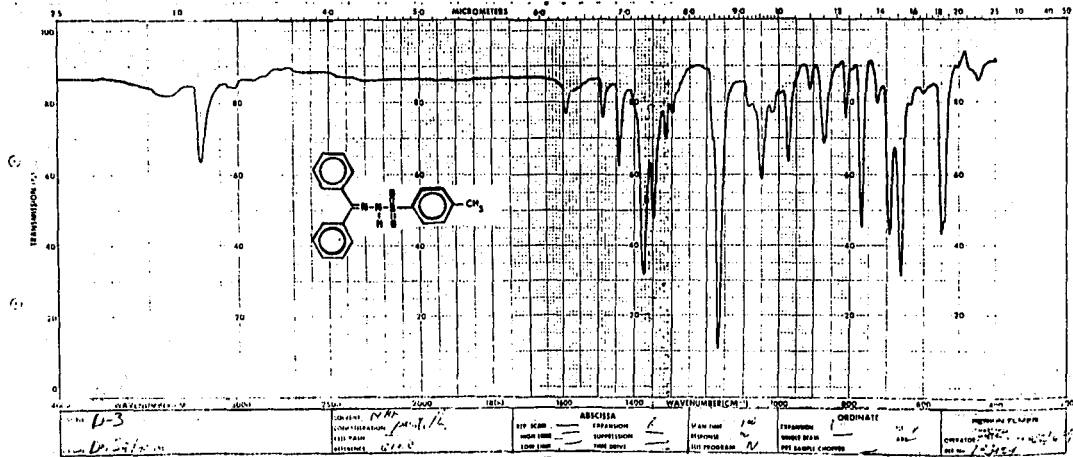
- a) De  $3095-3380\text{ cm}^{-1}$  estiramiento N-H
- b) De  $1309-1375\text{ cm}^{-1}$  estiramiento asimétrico S=O
- c) De  $1150-1175\text{ cm}^{-1}$  estiramiento asimétrico S=O
- d) De  $1585-1660\text{ cm}^{-1}$  estiramiento C=N, de intensidad variable.

La Resonancia Magnética Nuclear proporciona evidencias congruentes con las estructuras sintetizadas. En las señales obtenidas, correspondientes para cada una de estas se observo que los protones N-H, aparecen a campos bajos con desplazamiento de alrededor de  $\delta = 10$  ó más altos dependiendo de la tosilhidrazona que se trate.

Las señales correspondientes a los protones del metileno y del metilo aparecen a campos altos;  $\delta = 0.45 - 2.4$ , correspondiendo el mayor desplazamiento a los protones metilénicos unidos a anillos aromáticos.

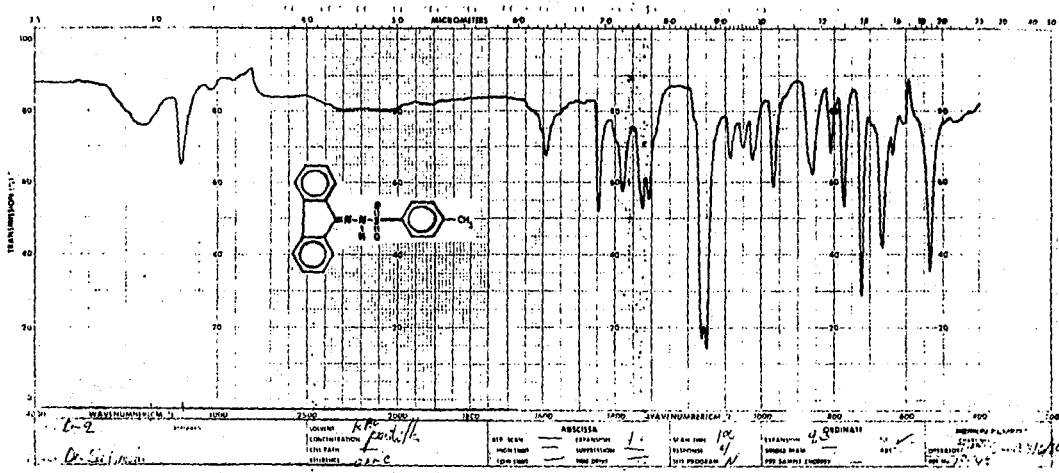
Debido a la desprotección de los protones unidos a anillos aromáticos, las señales correspondientes aparecen en desplazamientos entre  $\delta = 7.0$  y  $\delta = 8.03$ , como multipletes o sistemas  $A_2B_2$  para las Tosilhidrazonas.

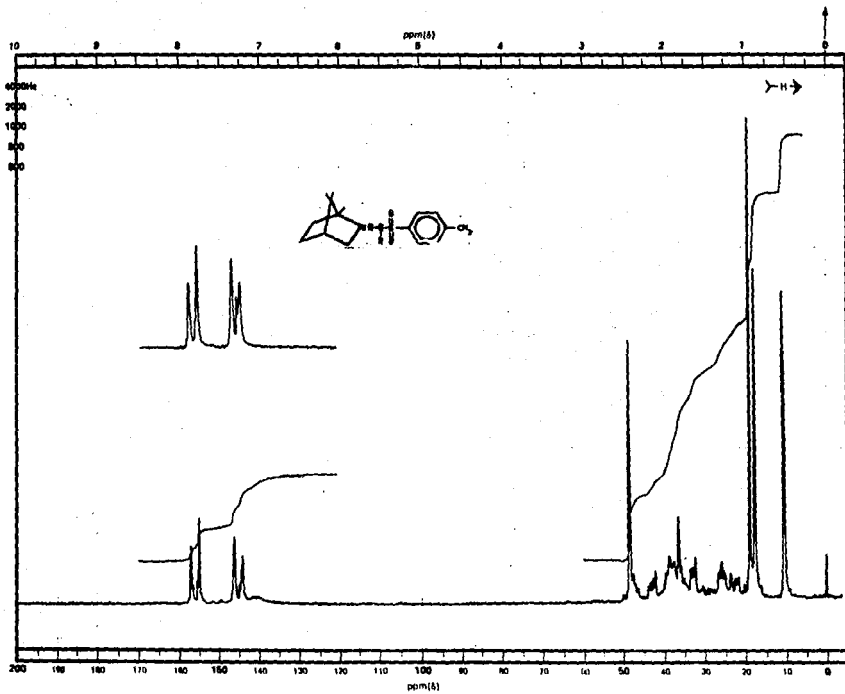




D-3  
 CONCENT. *1.0%*  
 KBr PAST. *1.0%*  
 DISPERSE. *1.0%*

SET SCAN _____ HIGH TIME _____ LOW TIME _____	ABSORBER _____ REFERENCE <i>K</i> SAMPLES _____ NAME ONLY _____	SCAN RATE <i>100</i> RESPONSE _____ SFT PROGRAM <i>N</i>	TRANSMIT _____ WAVELENGTH _____ PER SAMPLE CHOPPED _____	ORIGINAL PLASTER _____ OPERATOR _____ RUN NO. <i>1000</i>
---	--	--	--	---





CFT-20  
 SPECTRUM NO. 2581  
 OPERATOR IT DATE 11/15/57  
 SAMPLE M. S. J. L. M.  
 TUBE OD: 5mm (3-8mm) (18mm)

NUCLEI: 1H 13C 15N 19F 31P 109Ag 125Te 171Yb 199Au 209Bi 223Rn 225Ac 227Ac 228Ac 232Th 233Th 235U 238U 244Pu 247Pu 252Cf 254Cf 258Cf 261Cf 265Cf 267Cf 271Cf 273Cf 287Cf 289Cf 294Cf 297Cf 301Cf 303Cf 307Cf 309Cf 311Cf 315Cf 317Cf 319Cf 321Cf 323Cf 325Cf 327Cf 329Cf 331Cf 333Cf 335Cf 337Cf 339Cf 341Cf 343Cf 345Cf 347Cf 349Cf 351Cf 353Cf 355Cf 357Cf 359Cf 361Cf 363Cf 365Cf 367Cf 369Cf 371Cf 373Cf 375Cf 377Cf 379Cf 381Cf 383Cf 385Cf 387Cf 389Cf 391Cf 393Cf 395Cf 397Cf 399Cf 401Cf 403Cf 405Cf 407Cf 409Cf 411Cf 413Cf 415Cf 417Cf 419Cf 421Cf 423Cf 425Cf 427Cf 429Cf 431Cf 433Cf 435Cf 437Cf 439Cf 441Cf 443Cf 445Cf 447Cf 449Cf 451Cf 453Cf 455Cf 457Cf 459Cf 461Cf 463Cf 465Cf 467Cf 469Cf 471Cf 473Cf 475Cf 477Cf 479Cf 481Cf 483Cf 485Cf 487Cf 489Cf 491Cf 493Cf 495Cf 497Cf 499Cf 501Cf 503Cf 505Cf 507Cf 509Cf 511Cf 513Cf 515Cf 517Cf 519Cf 521Cf 523Cf 525Cf 527Cf 529Cf 531Cf 533Cf 535Cf 537Cf 539Cf 541Cf 543Cf 545Cf 547Cf 549Cf 551Cf 553Cf 555Cf 557Cf 559Cf 561Cf 563Cf 565Cf 567Cf 569Cf 571Cf 573Cf 575Cf 577Cf 579Cf 581Cf 583Cf 585Cf 587Cf 589Cf 591Cf 593Cf 595Cf 597Cf 599Cf 601Cf 603Cf 605Cf 607Cf 609Cf 611Cf 613Cf 615Cf 617Cf 619Cf 621Cf 623Cf 625Cf 627Cf 629Cf 631Cf 633Cf 635Cf 637Cf 639Cf 641Cf 643Cf 645Cf 647Cf 649Cf 651Cf 653Cf 655Cf 657Cf 659Cf 661Cf 663Cf 665Cf 667Cf 669Cf 671Cf 673Cf 675Cf 677Cf 679Cf 681Cf 683Cf 685Cf 687Cf 689Cf 691Cf 693Cf 695Cf 697Cf 699Cf 701Cf 703Cf 705Cf 707Cf 709Cf 711Cf 713Cf 715Cf 717Cf 719Cf 721Cf 723Cf 725Cf 727Cf 729Cf 731Cf 733Cf 735Cf 737Cf 739Cf 741Cf 743Cf 745Cf 747Cf 749Cf 751Cf 753Cf 755Cf 757Cf 759Cf 761Cf 763Cf 765Cf 767Cf 769Cf 771Cf 773Cf 775Cf 777Cf 779Cf 781Cf 783Cf 785Cf 787Cf 789Cf 791Cf 793Cf 795Cf 797Cf 799Cf 801Cf 803Cf 805Cf 807Cf 809Cf 811Cf 813Cf 815Cf 817Cf 819Cf 821Cf 823Cf 825Cf 827Cf 829Cf 831Cf 833Cf 835Cf 837Cf 839Cf 841Cf 843Cf 845Cf 847Cf 849Cf 851Cf 853Cf 855Cf 857Cf 859Cf 861Cf 863Cf 865Cf 867Cf 869Cf 871Cf 873Cf 875Cf 877Cf 879Cf 881Cf 883Cf 885Cf 887Cf 889Cf 891Cf 893Cf 895Cf 897Cf 899Cf 901Cf 903Cf 905Cf 907Cf 909Cf 911Cf 913Cf 915Cf 917Cf 919Cf 921Cf 923Cf 925Cf 927Cf 929Cf 931Cf 933Cf 935Cf 937Cf 939Cf 941Cf 943Cf 945Cf 947Cf 949Cf 951Cf 953Cf 955Cf 957Cf 959Cf 961Cf 963Cf 965Cf 967Cf 969Cf 971Cf 973Cf 975Cf 977Cf 979Cf 981Cf 983Cf 985Cf 987Cf 989Cf 991Cf 993Cf 995Cf 997Cf 999Cf

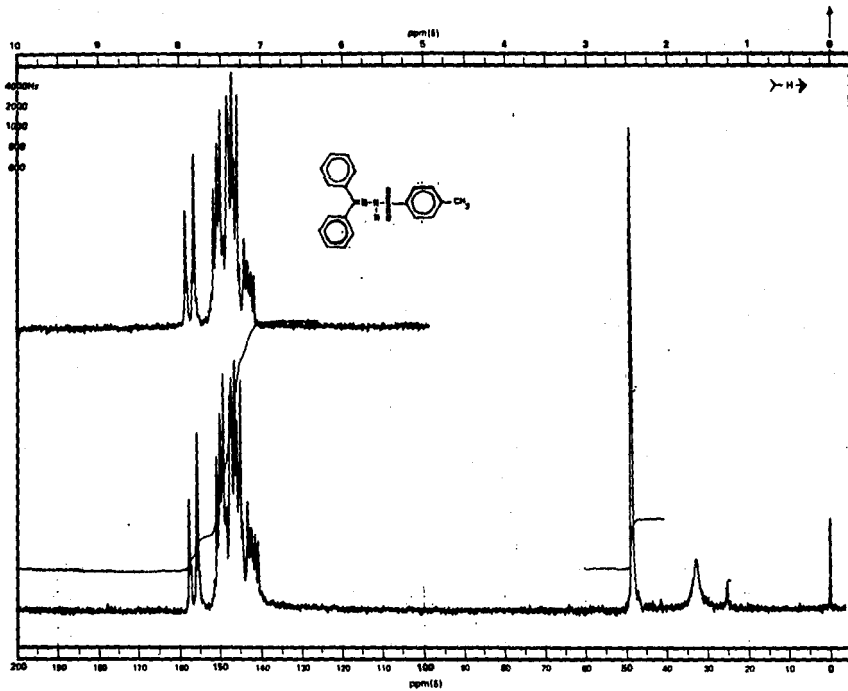
LOCK: INTERNAL EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL: ORIG  
 SPIN RATE: \_\_\_\_\_ RPM. TEMP: \_\_\_\_\_ °C

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (BW) 10000 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ SEC.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ μSEC.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ SEC.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ dB  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_



CPT-39  
 STRUCTURE NO. 2.1.P.0  
 OPERATOR AT. SULLIVAN DATE 11/1/72  
 SAMPLE AT. SULLIVAN  
 TUBE ID: 50017 (500) (1000) (1)

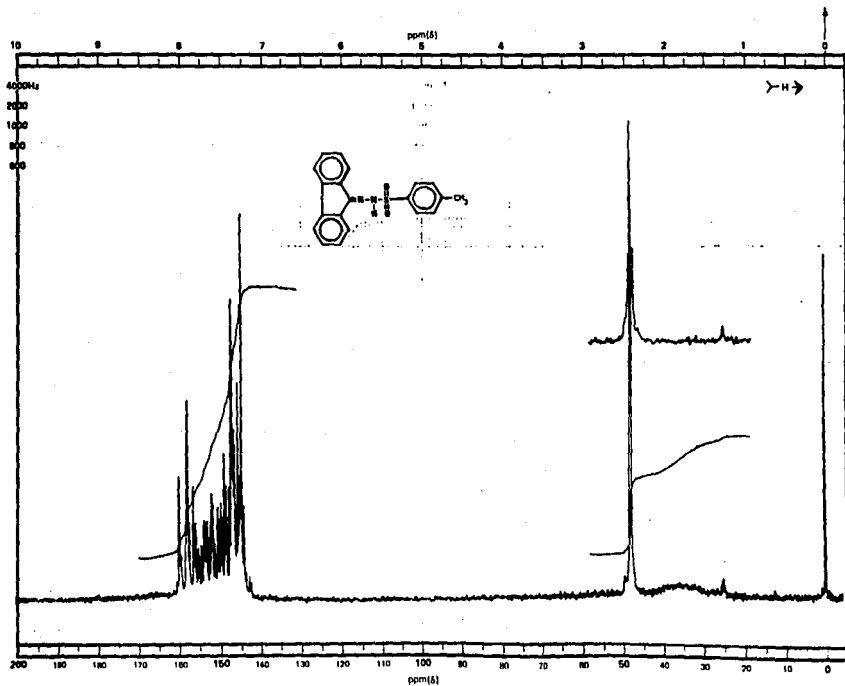
NUCLEI:  <sup>1</sup>H  <sup>13</sup>C  <sup>19</sup>F  <sup>31</sup>P  
 LOCK:  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL: CS-311  
 SPIN RATE: \_\_\_\_\_ RPM TEMP: \_\_\_\_\_ °C

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW): \_\_\_\_\_ Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT): \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT): \_\_\_\_\_ SEC  
 PULSE WIDTH (PW): \_\_\_\_\_ SEC  
 PULSE DELAY (PD): \_\_\_\_\_ SEC  
 DATA POINTS (DP): \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO): \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD: \_\_\_\_\_ LOW FIELD: \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG): \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER MODE (DM): \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO): \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB): \_\_\_\_\_ MHz  
 ACQUISITION MODE (AM): \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE): \_\_\_\_\_ SEC  
 WIDTH OF PLOT (WP): \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP): \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC): 100 Hz  
 END OF CHART (EC): \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS): 20  
 REFERENCE LINE (RL): 7.20

**W** WILMAB-DANES CO., INC.  
 U.S. Patent 3,612,462 and 3,612,463  
 Buffalo, N.Y. 14203 U.S.A.  
 Printed in U.S.A. 4-64010 CHART NO. WC-V-29



CFT-30  
 SPECTRUM NO. 2582  
 OPERATOR WJ DATE 2-1-79  
 SAMPLE acetone  
 TUBE OD: 5mm | 8mm | 10mm

D-2

NUCLEI:   $^1\text{H}$    $^{13}\text{C}$    $^{15}\text{N}$    $^{31}\text{P}$    
 LOCK SIGNAL  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL 7.7  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rpm TEMP \_\_\_\_\_  $^{\circ}\text{C}$

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (BW) \_\_\_\_\_ Hz  
 NO. OF TRANSFORMS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_  $\mu\text{sec}$   
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

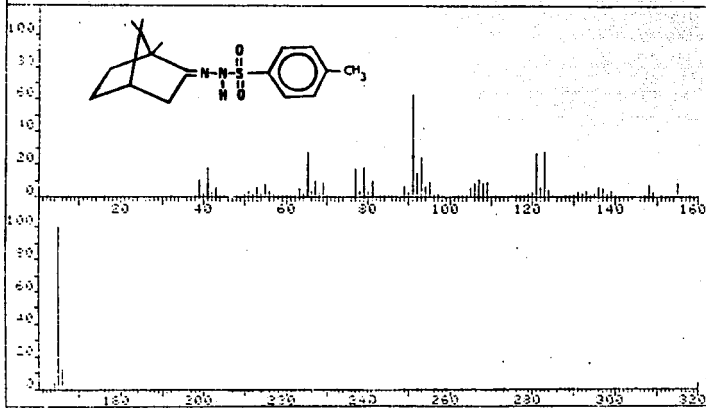
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ Hz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 2.00 Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_

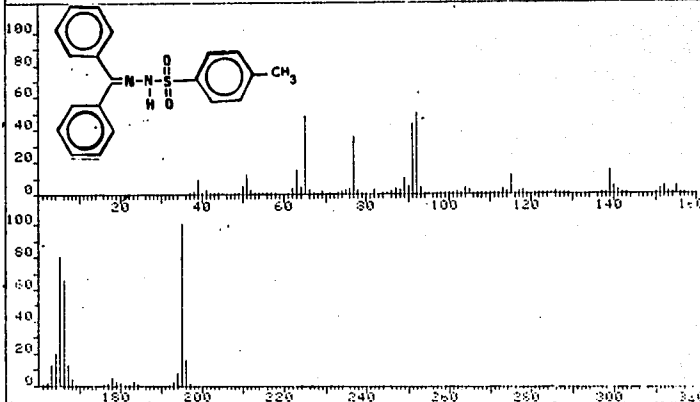
WILMAD GLASS CO., INC.  
 1000 WILMAD DRIVE  
 FORT LINDSEY, NEBRASKA 68024  
 PHONE (402) 333-1111  
 CHART NO. WCV 30

FRN 5316	SPECTRUM 25	RETENTION TIME 1.9
LRPOST 4: 165.2, 100.0	91.3, 62.8	123.1, 27.3
LRIT 4: 307.2, .1	220.2, 3.7	65.1, 27.9
		322.2, .3
		PAGE 1 V = 1.00

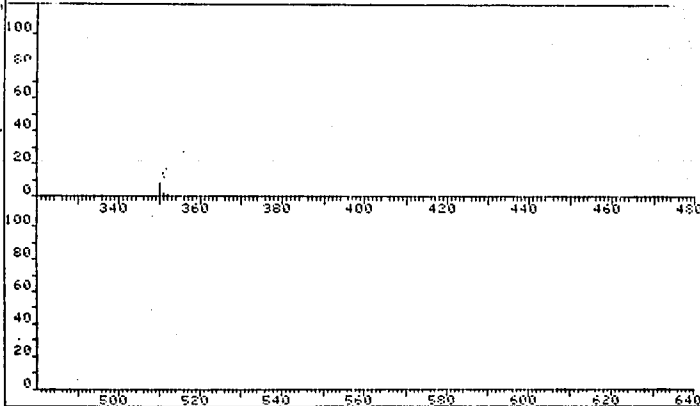


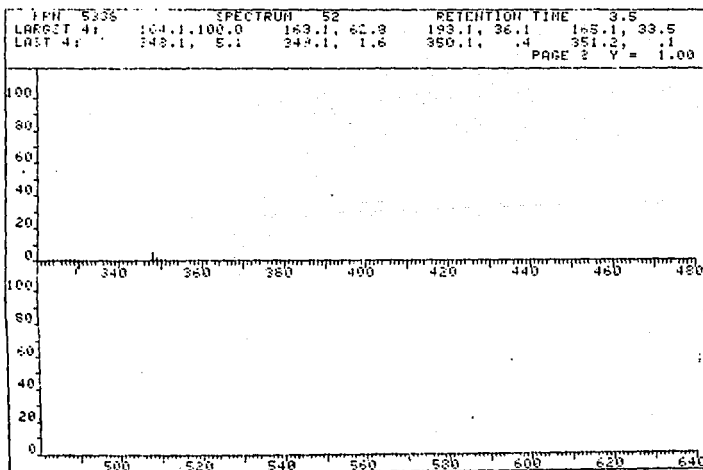
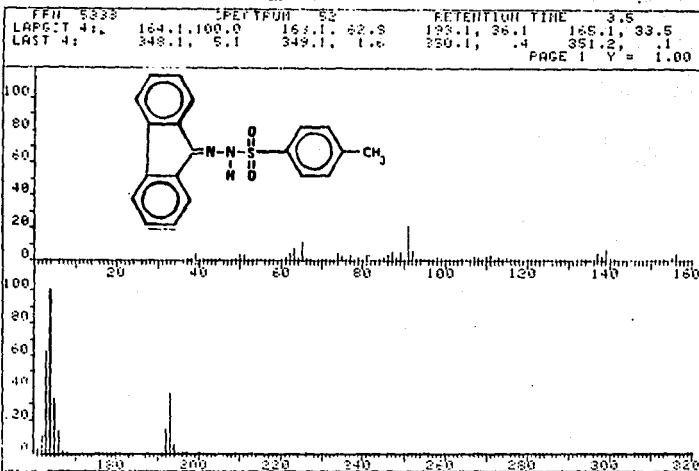


FRN 5334	SPECTRUM 50	RETENTION TIME 3.4
LARGST 4: 195.2, 100.0	165.1, 80.5	168.1, 65.5
LAST 4: 285.2, .5	350.2, 7.8	351.2, 1.7
		92.2, 49.5
		352.2, .6
		PAGE 1 1 = 1.00



FRN 5334	SPECTRUM 50	RETENTION TIME 3.4
LARGST 4: 195.2, 100.0	165.1, 80.5	168.1, 65.5
LAST 4: 285.2, .5	350.2, 7.8	351.2, 1.7
		92.2, 49.5
		352.2, .6
		PAGE 2 1 = 1.00



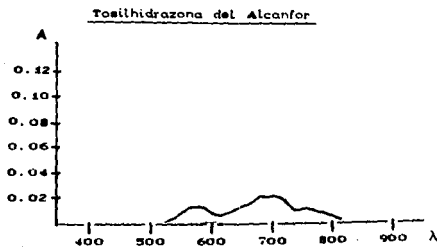


A su vez , los datos de Espectrometria de Masas tambien resultan congruentes para las entidades sintetizadas debido a que los iones moleculares corresponden con los pesos moleculares de los compuestos estudiados. Por otro lado todas las Tosilhidrazonas siguen un patrón de fragmentación muy característico, resaltando la ruptura del enlace N-S formandose dos fragmentos que son  $R_1-C = N-NH^+$  y  $R_2-C_6H_4SO_2^+$  siendo el primero de ellos el correspondiente al pico base de la mayoría de los espectros.

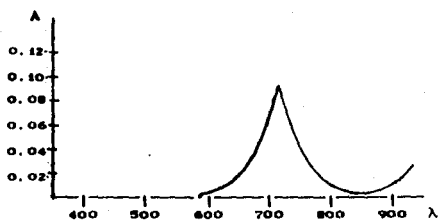
#### Valoración de los Reactivos Alquil-litiados.

Para la selección de la longitud de onda adecuada para la valoración espectrofotométrica utilizando los reactivos-indicadores, así como el disolvente utilizado se obtuvieron los espectros  $A = f(\lambda)$  de disoluciones representativas obteniéndose las siguientes curvas para cada uno de ellos:

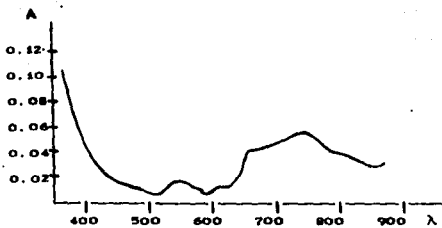
**BARRIDO ESPECTROFOTOMETRICO DE LAS ENTIDADES UTILIZADAS COMO REACTIVOS-INDICADORES. DE 360 A 900 nm.**

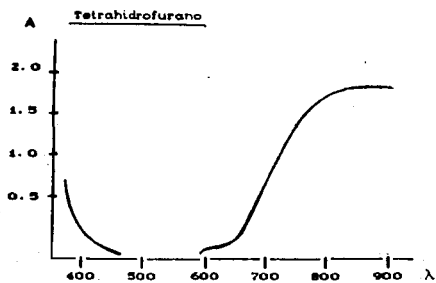
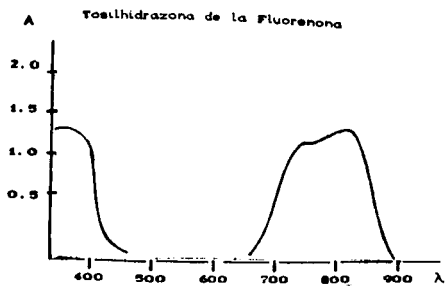


Tosilhidrazona de la Bensofenona

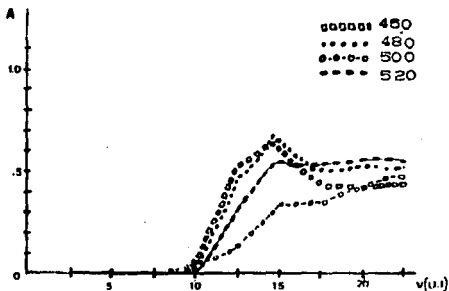


4-Bifenilmetanol





Asimismo, a la par de estas pruebas, se realizaron varias valoraciones de prueba utilizando como indicador a la Tosilhidrazona de la Benzofenona y un lote de BuLi, variando las longitudes de onda, obteniéndose las curvas correspondientes para cada longitud de onda que son las que a continuación se presentan:



En base a esto, como se puede observar aquella longitud de onda que ofrece las mejores posibilidades de realizar la valoración por la definición de las rectas, la forma de la curva y en la cual el coeficiente de absorbtividad individual de los reactivos indicadores es máximo (constatándose esto con las curvas anteriores) y por lo tanto no causan interferencias en el transcurso de las valoraciones es a 500nm.

Una vez caracterizados los compuestos y seleccionada la longitud de onda, para las valoraciones, se procedió a la realización de las mismas obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla 4, donde las concentraciones Molares se calcularán para cada indicador y para cada lote de alquil-litio. Así mismo en la figura 11 se muestran las formas típicas de las curvas para cada indicador.

VALORACION DE ALQUIL LITIADOS					
LOTE	METODO	Alcator	Benzotetrazol	Fluorocrom	Difenilmetanol
1	V	0.907	0.952	0.957	0.952
	E	1.458	1.447	1.438	1.448
2	V	0.855	0.871	0.811	
	E	0.787	0.718	0.787	
3	V	0.781	0.818	0.884	0.885
	E	1.044	1.040	1.084	1.088

Tabla 4

De los resultados obtenidos se observa que no hay una diferencia realmente importante en los valores obtenidos utilizando las *Tosilhidrazonas* de los diferentes reactivos junto con el *Bifenilmetanol* para cada uno de los métodos, no siendo así si se hace la comparación entre los métodos utilizados, ya que existe una diferencia significativa, estadísticamente hablando, corroborada al realizar un análisis de diseño experimental en bloque<sup>(24)</sup>, que se presenta a continuación:

La prueba se realizó en base a dos pruebas de hipótesis planteadas, tanto para los indicadores como para los lotes de cada alquil-litio valorado.

## CURVAS DE VALORACION

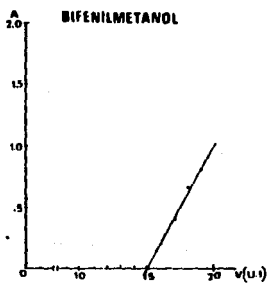
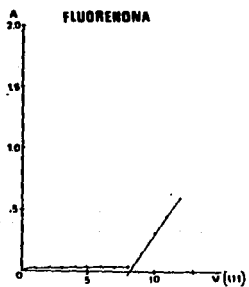
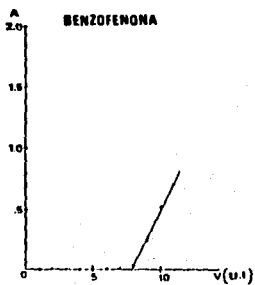
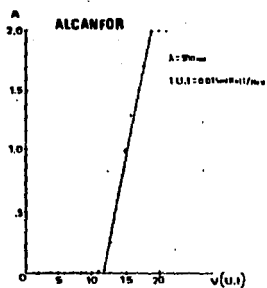


Figura 11.



a) Prueba de hipótesis para los indicadores.

$H_0$  :  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$  ( El tipo de indicador no influye en la determinación de la concentración ).

$H_a$  : No todas las  $\mu_j$  son iguales ( El tipo de indicador si influye en la determinación ).

Se rechaza  $H_0$  si  $F_a > F.95$  ó  $F_a > F.99$  ( para ambas pruebas ).

Obteniendose los siguientes valores :

	$F_a$	F 95%	F 99%
LOTE 1	1.408	9.28	29.46
LOTE 2	1.874	9.28	29.46
LOTE 3	2.54	9.28	29.46

Como se puede observar no existe una diferencia significativa entre las concentraciones determinadas por los diferentes indicadores para los diferentes lotes, es decir , el tipo de indicador no influye, lo que valida la proposición de la Tosilhidrazona de la Fluorenona como nuevo reactivo-indicador .

b) Prueba de Hipótesis para el Método utilizado.

$H_0$  :  $\mu_1 = \mu_2$  ( El método utilizado no influye en la determinación de la concentración ).

$H_a$  :  $\mu_1 \neq \mu_2$  ( El método utilizado si influye en la determinación de la concentración ).

Obteniendose los siguientes resultados para cada lote :

	$F_a$	F 95%	F 99%
LOTE 1	269.20	10.19	34.12
LOTE 2	49.26	10.19	34.12
LOTE 3	170.12	10.19	34.12

Como se puede apreciar en la determinación de la concentración en los tres lotes, la diferencia al utilizar uno u otro método para la valoración, es extremadamente notoria lo que nos indica que el método espectrofotométrico resulta ser más confiable, ya que al realizar una valoración por el método visual se comete un error que va desde un 35% para las soluciones más concentradas, hasta un 25% para las soluciones de concentración menor. Por ello se decidió a realizar las valoraciones con el lote del alquil-litio más concentrado a diferentes concentraciones ( dilución seriada ) para observar la influencia de la concentración en los resultados, que se resumen en la Tabla 5 .

VALORACION A DILUCION SERIADA				
METODO	En diluir	1,2	1:8	1:16
V	0,735	0,650	0,714	0,714
E	0,803	0,842	0,860	0,843

Tabla 5

Como se puede observar al diluir ambos reactivos, el valor de la concentración calculada, tiende a disminuir para el método visual y aumentar para el espectrofotométrico, estabilizandose los valores para las dos últimas diluciones.

También se puede observar que el método visual detecta el segundo punto de equivalencia en donde los dianiones que resultan de cada indicador-valorante pueden sufrir rearrreglos moleculares, mientras que el método espectrofotométrico detecta el primer punto de equivalencia en donde no existen reacciones de interferencia. Esto se justifica en base a la figura 12.

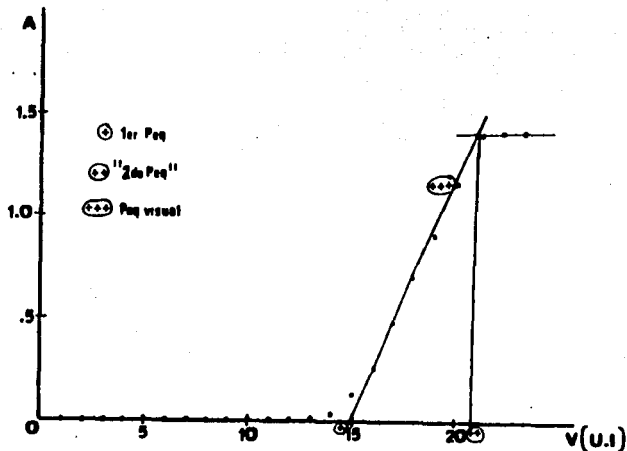
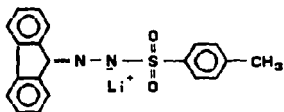
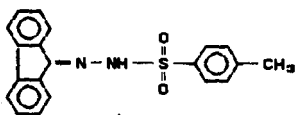


Figura 12.

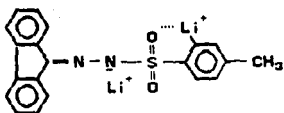
El segundo punto de equivalencia aparente se registra a 21 u.l que no es exactamente el doble en volumen del primero, por lo que se puede plantear que el dianión formado presenta una reacción adyacente, lo que hace que los valores de absorbancia se mantengan constantes lo cual se observa en la figura 11. En esa misma figura se señala el punto de equivalencia detectado visualmente; teniéndose que no corresponde ni al primer punto de equivalencia ni al segundo punto de equivalencia espectrofotométrico aparente, lo que hace pensar que el método visual debe ser estudiado más a fondo para establecer su validez; puesto que en las gráficas espectrofotométricas demuestran la validez de este método al determinar congruentemente el primer punto de equivalencia.

De las especies estudiadas resalta plenamente la mayor sensibilidad que presenta experimentalmente la *Tosilhidrazona* de la *Fluorenona*, tanto por la forma de la curva típica de la valoración de ésta, como por la detección del cambio de coloración al emplear el método visual, en comparación con las respectivas *Tosilhidrazonas* del *Alcanfor* y de la *Benzofenona* al igual que con el compuesto *4-Bifenilmetanol*, ya que da cambios de coloración bien definidos en el punto de equivalencia, con un pequeño volumen del alquil-litio agregado, obteniéndose valores semejantes de concentración en comparación con los otros, lo que pudiera justificarse haciendo una correlación entre la estructura y la reactividad de ésta entidad.

En la formación del dianión correspondiente a la *Tosilhidrazona* de la *Fluorenona*, se observa que procede por la vía reportada en la introducción para entidades que carecen de hidrógenos  $\alpha$ , el mecanismo que de alguna manera se propone se presenta en la **Figura 13**. Se puede observar que por analogía a la *Tosilhidrazona* de la *Benzofenona* éstas presentan una estructura muy similar difiriendo únicamente en un enlace carbono-carbono que confiere mayor rigidez a la estructura del derivado de la *Fluorenona*, por lo que se puede inferir que la rigidez molecular en estas entidades puede desempeñar un papel importante en cuanto a su sensibilidad y utilidad para ser empleadas en la valoración de disoluciones de reactivos alquil-litiados, como reactivos-indicadores.



(AMARILLO)



(ROJO-CAFE)

Figura 13

Cabe hacer notar que Miranda y Cols<sup>(14)</sup> en el estudio que realizaron para diversas Tosilhidrazonas, observaron que los compuestos que pueden utilizarse mejor como reactivos-indicadores para la valoración de disoluciones de reactivos alquil-litios, son aquellos que en su estructura presentan como grupos sustituyentes adyacentes al grupo tosilhidrazo, grupos aromáticos. Esto puede atribuirse a una mayor probabilidad para que la carga negativa entre en resonancia con los anillos aromáticos del compuesto tal como es el caso de la Benzofenona y de la Fluorenona.

Esto nos sugiere que en el diseño de nuevas entidades derivadas de las Tosilhidrazonas, se deben de tomar en cuenta dos parámetros estructurales que determinan la reactividad para con los alquil-litiados : a) la presencia de sustituyentes aromáticos ; y b) la rigidez molecular del compuesto sintetizado.

## **CONCLUSIONES**

---

## CONCLUSIONES

1. El método espectrofotométrico empleado para la valoración de disoluciones de reactivos alquil-litiados en comparación con el método visual es más confiable tanto experimental como estadísticamente, por lo que se puede utilizar como un método alternativo de rutina en la valoración de dichas entidades, además de que los costos casi no se incrementan con su implementación, por lo que se recomienda su uso en lugar del método visual.
2. Se sugiere el estudio detallado del método visual, para establecer su validez ya que al compararlo con el método espectrofotométrico se pudo constatar que existen discrepancias al detectar el punto de equivalencia, en correlación a la generación del dianión, implicando esto un error volumétrico que conduce a un valor erróneo en la determinación de la concentración de dichos organometálicos.
3. Se propone como nuevo reactivo-indicador a la *Tosilhidrazona* de la *Fluorenona*, debido a que brinda resultados muy similares en comparación con los otros indicadores anteriormente probados, además de presentar una mayor sensibilidad en la generación del dianión involucrado en la valoración del organometálico, a pequeños volúmenes de adición de este, traduciendo esto en una mayor facilidad para detectar el punto de equivalencia, por el cambio de la intensidad de color para ambos métodos.



4. Para el diseño estructural de entidades tales como las Tosilhidrazonas destinadas a ser utilizadas como reactivos-indicadores en la valoración de estos organometálicos, se deben considerar dos parámetros importantes en la relación estructura-funcionalidad los cuales son : la presencia de sustituyentes aromáticos adyacentes al grupo tosilhidrazo y la rigidez molecular que estos presenten.

## **BIBLIOGRAFIA**

---

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) Shapiro R.H., Heat, W.J. J. Am. Chem. Soc., 89, (22), (1967).
- 2) Mc Dougal, P.G., Rico, J.G. Tetrahedron Lett., 25, (52), 5977-5978, (1984).
- 3) Miranda R., Angeles E., Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan, comunicación personal.
- 4) Ariens J.E., Simonis A.M., Rosum M.J., "Molecular Pharmacology", Vol. 1, Academic Press : New York (1984) p. 132.
- 5) Lehmann P.A., Cuatrecasas P., Graves M.F. "Receptors and Recognition", Vol. A5, Chapman and Hall : Londres (1978) p.p. 1-77.
- 6) Landsteiner K. "The Specificity of Serological Reactions" Harvard University Press, 2a. Ed. : Cambridge 1945.
- 7) Bell I.G., Perelson S.A., Pimbley H.G. "Theoretical Immunology", Vol. 8, Marcel Dekker : New York (1978) p.p. 281-288.
- 8) Juaristi E., Eliel L.E., Lehmann A.P., Dominguez A.J., "Temas Modernos de Electroquímica", Limusa : México (1983), p.p. 105-119.
- 9) Wakefield B.J., "The Chemistry of Organolithium Compounds", Pergamon : Oxford (1974) p.p. 72-74.

- 10) Brown T.L., Pure Appl. Chem., 23, 458, ( 1970 ).
- 11) Lipton M.F., Sorensen C.M., Sadler A.C., Shapiro R.H.,  
J. Organometal. Chem., 186, 155-158 ( 1980 ).
- 12) Shapiro R.A., Org. Reactions, 23, 405, ( 1976 ).
- 13) Juaristi E., Martínez R.A., García R.A., Cruz S.J., J. Org. Chem., 48, 2603, ( 1983 ).
- 14) Miranda R., Hernández A., Angeles E., Cabrera A., Salmón M., Joseph-Nathan P., New Journal of Chem., en revisión ( 1989 ).
- 15) Juaristi E., Ordoñez M.P., Ruiz C.S., XXIV Congreso de Química Pura y Aplicada, Rev. Soc. Quim., 32, 165, ( 1988 ).
- 16) Hiskey F.C., Anal. Chem., 21, 1440, ( 1949 ).
- 17) Skoog D.A., West D.M., " Principles of Instrumental Analysis " , Helt, Richard and Wiston : USA. ( 1971 ) p.p. 101-109.
- 18) Ramette R.W. " Chemical Equilibrium Analysis " , Adisson Wesley Publishing : Massachuset ( 1981 ). p.p. 75-84.
- 19) Reilley C.N., Crawford C.M., Anal. Chem., 27, 716, ( 1955 ).
- 20) Hume N.D., Goddu R.I., Anal. Chem., 26, 1740, ( 1954 ).
- 21) Orna M.V., J. Chem. Educ., 55, 478, ( 1978 ).

- 22) Higuchi T., Connors A.K., Bodin J.J., Rehm G., Anal. Chem., 31, 438, ( 1959 ).
- 23) Mc Lafferty W.F., " Interpretation of Mass Spectra " , University Science Book 3a. Ed. : USA. ( 1980 ).
- 24) Daniels W.W., " Biostatistics " , John Wiley and Sons 1a. Ed. : Michigan ( 1982 ). p.p. 193-241.
- 25) Colthup B.N., " Interpretation of Infrared Spectra " , American Cyanamid 1a. Ed. : USA. ( 1970 ).
- 26) Colthup B.N., J. Opt. Soc. Amer., 40, 347, ( 1950 ).
- 27) Cooper J.W., " Spectrometric Techniques for Organic Chemists " , Wiley : New York ( 1980 ).
- 28) Brown H.C., " Organic Synthesis Via Boranes " , Wiley : New York ( 1975 ), p.p. 207 - 209.
- 29) Watson S.C., Eastham J.F., J. Organomet. Chem., 9, 165-168 ( 1967 ).