

**Universidad de los Andes (Colombia)**

Programa de Doctorado en Ciencias-Química

**Universidad de Alcalá (España)**

Programa de Doctorado en Química Fina

**Estudio Físicoquímico de Resorcin[4]arenos Sulfonados  
en Solución Acuosa y su Acomplejamiento  
con Iones de Interés**

**Edilma Sanabria Español**

**Directores**

Edgar Francisco Vargas Escamilla Dr. Sc.

Departamento de Química de la Universidad de los Andes

Miguel Ángel Esteso Díaz Ph. D.

Departamento de Química Analítica, Química Física e Ingeniería Química  
de la Universidad de Alcalá



Universidad  
de Alcalá



Universidad de  
**los Andes**  
Facultad de Ciencias

Tesis Doctoral presentada para optar al Grado de Doctor  
por la Universidad de Alcalá y por la Universidad de los Andes

**2016**



---

**Jesús Alberto Escarpa Miguel**, Director del Departamento de Química Analítica, Química Física e Ingeniería Química de la Universidad de Alcalá,

**CERTIFICA:**

Que la presente memoria titulada “**Estudio Físicoquímico de Resorcin[4]arenos Sulfonados en Solución Acuosa y su Acomplejamiento con Iones de Interés**” ha sido realizada por Edilma Sanabria Español en el Departamento de Química Analítica, Química Física e Ingeniería Química de la Universidad de Alcalá (España) y en el Departamento de Química de la Universidad de los Andes (Colombia), dirigida por los profesores Dr. Miguel Ángel Esteso Díaz y Dr. Sci. Edgar Francisco Vargas Escamilla y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

1 de junio de 2016

Fdo.: Dr. Jesús Alberto Escarpa Miguel



# Producción científica

Los resultados descritos en este trabajo han sido o serán parcialmente presentados en las siguientes publicaciones:

## Artículos

1. E. Sanabria, M.A. Esteso, A. Perez-Redondo, E. Vargas, M. Maldonado, Synthesis and Characterization of Two Sulfonated Resorcinarenes: A New Example of a Linear Array of Sodium Centers and Macrocycles. *Molecules* 20 (2015) 9915-9928.
2. E. Sanabria, M.A. Esteso, G. Hefter, E. Vargas. Thermodynamics of the dissolution of two sodium tetrasulfonateresorcin[4]arenes in methanol, ethanol and water. *Sometido*
3. E. Sanabria, M.A. Esteso, M. Maldonado, E. Vargas, Partial molal volumes and compressibilities of two sulfonated resorcinarenes in water and dimethylsulfoxide at several temperatures. *Sometido*
4. E. Sanabria, M.A. Esteso, N. Moreno, E. Vargas, Electrical conductivities of aqueous solutions of two sulfonated resorcinarenes from (278.15 to 308.15) K. *En preparación.*
5. E. Sanabria, M.A. Esteso, M. E. Vargas, Viscosities of aqueous solutions of two sodium sulfonateresorcin[4]arenes at several temperatures. *En preparación.*
6. E. Sanabria, M.A. Esteso, M. Maldonado, E. Vargas, Experimental comparative study of solvent effects on the structure of a sulfonated resorcinarenes. *En preparación.*

7. E. Sanabria, M.A. Esteso, M. Maldonado , E. Vargas, Recognition properties of two sodium sulfonateresorcin[4]arenes in aqueous solution at 293.15K toward ions of analytical, pharmacological and environmental interest. *En preparación.*

## **Presentación en Congresos**

1. E. Sanabria, E. Vargas. Estudio de Propiedades Volumétricas del C-tetra(2-metiltioetil) resorcin[4]tetrasulfonato de sodio en DMSO en Función de la Temperatura.  
*International Conference on Chemical Thermodynamics, IUPAC, agosto de 2014, Durban, Sur Africa. Presentación Oral.*
2. E. Sanabria, M. Maldonado E. Vargas. Estudio de las propiedades conformacionales de C-tetra(2-metiltioetil) resorcin[4]tetrasulfonato de sodio en agua y metanol a varias temperaturas.  
*The XXVI Biennial Meeting in Organic Chemistry, Royal Society of Chemistry of Spain (RSEQ), junio de 2016, Huelva, España, Poster.*

# Agradecimientos

---

Agradezco a Dios porque me ha guiado y me ha permitido culminar este trabajo.

Agradezco al profesor Edgar Vargas que depositó su confianza en mí, por su acertada dirección, por la formación académica que me impartió, por su paciencia y por ser el ejemplo del maestro a seguir.

Al profesor Miguel Ángel Esteso que me acogió en su grupo de investigación y me ha apoyado todo este tiempo hasta mi sustentación en la Universidad de Alcalá. Gracias por sus enseñanzas y orientación.

A mi esposo porque ha creído en mí, aún en tiempos donde yo misma pensé que no podía salir adelante, porque más que mi esposo es un amigo incondicional.

A la Universidad de Los Andes porque ha hecho posible esta investigación, porque me ha formado y apoyado durante todo este tiempo con la asistencia graduada y porque me dio la oportunidad de ser docente por primera vez y saber lo bien que se siente enseñar química.

A la Universidad de Alcalá que me ha acogido en su programa doctoral, que me ha formado y ahora me permite exponer los resultados de mi trabajo frente a un jurado internacional.

A la Universidad Nacional que es una universidad de puertas abiertas, porque me formó en el pregrado y me dio los conocimientos que, después de tanto tiempo sin estudiar, me permitieron ingresar al programa de doctorado de la Universidad de los Andes.

Al profesor Adrian Pérez Redondo, por su valiosa colaboración en los estudios de difracción de rayos X.

A mis hijos Laura y Juan Sebastián por ser el motor de mi vida, por su paciencia y apoyo incondicional en los tiempos difíciles y por disfrutar conmigo la estancia en Alcala.

A mis compañeros de laboratorio Andrés, Diana, Vivian, Madelen, Gerson, Nicolás y Valeria por su valiosa amistad y ayuda. Especialmente a Andrés y Diana por su compañía en los ratos de fortuna y adversidad.

A Edwin Baquero, de la Universidad de Alcalá, y a Francisco Tenjo, de la Universidad de los Andes, porque sin conocerme me ayudaron desinteresadamente.

A mi madre, por su buen ejemplo y tenacidad.

Gracias a todas las personas que, de una u otra forma, me ayudaron. Gracias por su apoyo y generosidad.



# Tabla de contenido

SUMMARY .....	1
INTRODUCCIÓN .....	3
Bibliografía .....	5
Hipótesis.....	7
Objetivos .....	7
Objetivo general .....	7
Objetivos específicos .....	7
1. Síntesis y caracterización estructural de los resorcin[4]arenos sulfonados.....	9
1.1. Antecedentes .....	9
1.2. Parte experimental.....	21
Síntesis de los macrociclos.....	21
Caracterización de los macrociclos .....	23
1.3. Resultados .....	24
Síntesis y caracterización .....	24
Efecto del solvente y estudio conformacional de los Na <sub>4</sub> RA en función de la temperatura.....	29
Cristalografía.....	31
1.4. Discusión de resultados.....	33
Síntesis y caracterización .....	33
Efecto del solvente y estudio conformacional de los Na <sub>4</sub> RA en función de la temperatura.....	35
Propiedades termodinámicas asociadas al proceso de intercambio conformacional corona-bote en agua. ....	37
Cristalografía.....	40
1.5. Conclusiones .....	45
1.6. Bibliografía .....	46
Anexos Capítulo 1.....	51
2. Solubilidades de Na <sub>4</sub> BRA y Na <sub>4</sub> SRA en agua, MeOH y EtOH en función de la temperatura. ....	69
2.1. Antecedentes .....	69
2.2. Parte experimental.....	72
2.3. Resultados .....	74
2.4. Discusión de resultados.....	82
<i>Ecuaciones de correlación</i> .....	83
<i>Propiedades termodinámicas de solución</i> .....	83
2.5 Conclusiones .....	86

2.6. Bibliografía.....	87
3. Volúmenes molares parciales y Compresibilidades isentrópicas de Na <sub>4</sub> BRA y Na <sub>4</sub> SRA en agua y DMSO en función de la temperatura. ....	89
3.1. Antecedentes .....	89
Volúmenes molares aparentes y volúmenes molares estándar (dilución infinita).....	89
Compresibilidad isentrópica, compresibilidad isentrópica estándar (dilución infinita) y números de solvatación. ....	92
3.2. Parte experimental.....	93
3.3. Resultados .....	95
Volúmenes molares aparentes y volúmenes molares estándar (dilución infinita).....	95
Volúmenes molares iónicos.....	102
Compresibilidad isentrópica, compresibilidad isentrópica estándar y números de solvatación.....	107
Dependencia de $V^{\circ}(\text{RA}^{4-})$ y $\kappa_{s,\phi}^{\circ}(\text{Na}_4\text{RA})$ con la temperatura .....	113
3.4. Discusión de Resultados.....	116
3.5. Conclusiones .....	120
3.6. Bibliografía.....	122
Anexos Capitulo 3.....	127
4. Viscosidades de Na <sub>4</sub> BRA y Na <sub>4</sub> SRA en agua en función de la temperatura. ....	161
4.1. Antecedentes .....	161
Parámetros de flujo viscoso.....	163
4.2. Parte experimental.....	164
4.3. Resultados .....	167
Parámetros de flujo viscoso.....	173
4.4. Discusión de Resultados.....	175
4.5. Conclusiones .....	180
4.6. Bibliografía.....	181
5. Conductividad electrolítica Na <sub>4</sub> BRA y Na <sub>4</sub> SRA en agua a varias temperaturas.....	185
5.1 Antecedentes .....	185
5.2 Parte experimental.....	189
5.3 Resultados .....	190
5.4 Discusión de Resultados.....	199
5.5 Conclusiones .....	202
5.6. Bibliografía.....	203
Anexos Capitulo 5.....	207
6. Diagramas de distribución de especies, propiedades de agregación y acomplejamiento de Na <sub>4</sub> BRA y Na <sub>4</sub> SRA en agua con sales de tetraalquilamonio, iones de interés farmacológico y metales.....	211

6.1. Diagramas de distribución de especies de Na <sub>4</sub> BRA y Na <sub>4</sub> SRA .....	211
6.1.1 Antecedentes .....	211
6.1.2. Parte experimental.....	212
6.1.3. Resultados .....	213
6.1.4. Discusión de resultados .....	217
6.2. Concentración de agregación .....	218
6.2.1. Antecedentes .....	218
6.2.2. Parte experimental.....	219
6.2.3. Resultados .....	221
6.3. Propiedades de acomplejamiento de Na <sub>4</sub> BRA y Na <sub>4</sub> SRA .....	222
6.3.1. Antecedentes .....	222
<i>Conductimetría</i> .....	223
<i>Espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H</i> .....	224
<i>Potenciometría ácido-base</i> .....	225
<i>Método sonométrico</i> .....	226
<i>Potenciometría con electrodo selectivo de (ESI)</i> .....	227
<i>Absorción atómica</i> .....	227
6.3.2 Parte experimental.....	228
<i>Conductimetría</i> .....	229
<i>Espectroscopia RMN <sup>1</sup>H</i> .....	230
<i>Potenciometría ácido-base</i> .....	230
<i>Sonometría</i> .....	230
<i>Potenciometría ESI</i> .....	231
<i>Absorción atómica</i> .....	231
6.3.3. Resultados y discusión .....	232
<i>Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr</i> .....	232
<i>Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr</i> .....	236
<i>Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con ChCl</i> .....	236
<i>Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con LDC</i> .....	241
<i>Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con Pb<sup>2+</sup></i> .....	245
<i>Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con Cu<sup>2+</sup></i> .....	247
<i>Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con Cd<sup>2+</sup> y Hg<sup>2+</sup></i> .....	248
<i>Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>SRA con Hg<sup>2+</sup></i> .....	249
<i>Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>SRA con (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr, ChCl, LDC, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup></i> .....	251
6.4. Conclusiones .....	253
6.5. Bibliografía .....	254
CONSIDERACIONES GENERALES .....	261

GENERAL CONCLUSIONS .....	265
LISTA DE SÍMBOLOS .....	269

# SUMMARY

---

In the present investigation, two novel resorcin[4]arenes were prepared and purified. The purity were evaluated by HPLC and characterization was performed by using TG,  $^1\text{H-NMR}$ , MS, IR and DRX (for  $\text{Na}_4\text{BRA}$ ). Physicochemicals properties such as solubilities in water, MeOH and EtOH, conductivities and viscosities in water and volumes and compressibilities in water and in DMSO, were measured. Additionally, the complexation processes with  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ , LDC, ChCl,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Hg}^{2+}$  were evaluated in water by using conductivity, potentiometry, sonometry and  $^1\text{H-NMR}$  methods.

The TG analysis revealed that both compounds were trihydrate in the amorphous solid state and the DRX study only showed the crown conformation for  $\text{Na}_4\text{BRA}$ . In water, the crown and boat conformations were presented for both  $\text{Na}_4\text{RAs}$ , while in DMSO just the crown conformation was observed by  $^1\text{H-NMR}$ . The values of solution molar properties determined by solubility were interpreted in terms of the hydrogen bonds occurrence and Van der Waals interactions. The values of  $B_v$  indicated that these  $\text{Na}_4\text{RAs}$  are hydrophobic solutes. The results found from volume and compressibility measurements in water and in DMSO, indicated that the solute-solvent interactions for  $\text{Na}_4\text{SRA}$  are larger compared with  $\text{Na}_4\text{BRA}$ . The values positives of Jones-Dole coefficient for both solutes in water, were associated to a making structure effect and were corroborates by conductivity measurements. The distribution diagram indicated that at pHs close 7, the not deprotonated species predominate in the solution. At this pH,  $\text{Na}_4\text{BRA}$  is able to form host-guest complex with  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ , LDC, ChCl,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , while  $\text{Na}_4\text{SRA}$  only form complex with  $\text{Hg}^{2+}$ . The host-guest complex formation was explicated by considering the several interaction in solution.



# INTRODUCCIÓN

---

Los resorcin[4]arenos son macrociclos que han mostrado gran versatilidad en el reconocimiento de sustancias, lo que les permite ocupar un lugar importante en la química supramolecular [1]. Estos compuestos forman una cavidad tridimensional donde pueden alojar iones o moléculas neutras, dando lugar a la formación de complejos huésped-anfitrión. La estabilidad de los complejos está mediada por interacciones no covalentes entre las que se pueden mencionar puentes de hidrógeno, dipolo-dipolo, catión- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$  e interacciones hidrofóbicas [2].

Un tipo especial de resorcin[4]arenos son los funcionalizados con grupos sulfonato en el borde superior del macrociclo. La presencia de estos grupos polares, sobre el anillo aromático, permite aumentar la solubilidad en agua, mientras la variación de las cadenas en el borde inferior, permite variar la hidrofobicidad. Los resorcin[4]arenos sulfonados ( $\text{Na}_4\text{RAs}$ ) son ácidos débiles, debido a la presencia de cuatro residuos de resorcinol, por lo que su capacidad y forma de acomplejamiento puede variar con el pH, lo que implica que un mismo huésped pueda acomplejarse de diferentes maneras o que se modifique su constante de estabilidad [3].

Se ha encontrado que los  $\text{Na}_4\text{RAs}$  tienen la habilidad de complejar una gran variedad de moléculas huésped, entre las que se encuentran sales de tetraalquilamonio [3, 4], aminoácidos [2], metalocompuestos y moléculas neutras [5]. Así mismo, se ha reportado la utilidad de estos macrociclos en una gran variedad de aplicaciones, entre las que se destacan: purificación de aguas contaminadas [6], acomplejamiento de proteínas [7], receptores artificiales de complejos metálicos en medio neutro y alcalino [8], como modificadores de tintes [9] y como aditivos para electroforesis capilar [10].

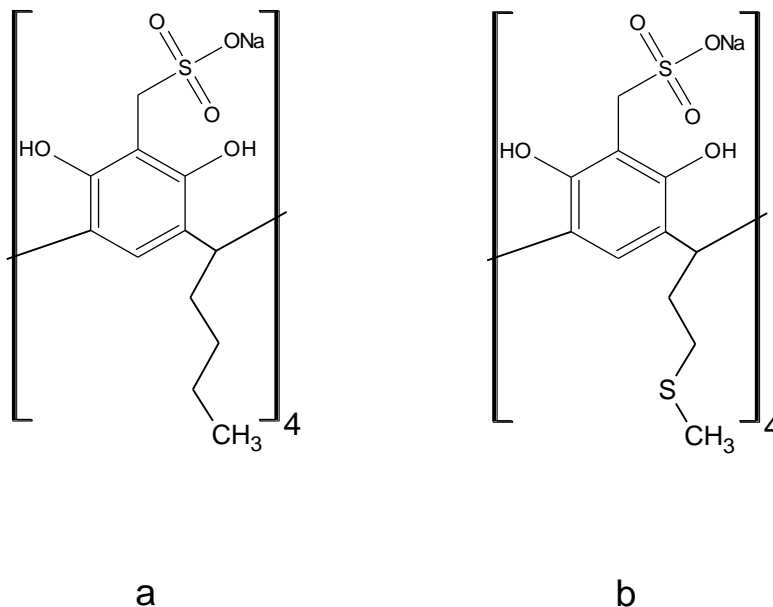
Son muy pocos los estudios reportados sobre propiedades fisicoquímicas de los Na<sub>4</sub>RAAs en solución acuosa y los que se encuentran, se enfocan principalmente a propiedades de acomplejamiento, determinadas en su mayoría, por potenciometría, RMN <sup>1</sup>H y conductividad [3, 4]. Con el propósito de entender el comportamiento de este tipo de macrociclos en solución y en el proceso de acomplejamiento, en este trabajo, dos nuevos resorcin[4]arenos sulfonados: C-tetra(butil) resorcin[4]tetrasulfonato de sodio, Na<sub>4</sub>BRA, figura 1(a) y C-tetra(metiltioetil)resorcin[4]tetrasulfonato de sodio, Na<sub>4</sub>SRA, figura 1(b), fueron sintetizados y caracterizados. El comportamiento en solución de estos dos macrociclos fue estudiado mediante la determinación de propiedades tales como solubilidad en agua, etanol y metanol; viscosidades y conductividades en agua; volúmenes molares parciales y compresibilidades molares parciales en agua y en DMSO. Además, se estudió la formación de complejos huésped-anfitrión en solución acuosa, usando como huéspedes: bromuro de tetrametilamonio, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr) y bromuro de dodeciltrimetilamonio (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr), que son usadas como moléculas modelo; cloruro de colina (ChCl) y lidocaína (LDC) que son de interés farmacológico y sales de metales pesados de Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Hg<sup>2+</sup>, que son de interés ambiental.

Adicionalmente, el estudio de los dos resorcinarenos permitió analizar la influencia sobre las propiedades en solución y el proceso de acomplejamiento del cambio de un átomo de carbono por un átomo de azufre en las cadenas butil, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, pertenecientes al borde inferior de los Na<sub>4</sub>RAAs.



**Figura 1. (a)** C-tetra(butil)resorcín[4]tetrasulfonato de sodio

**(b)** C-tetra(2- metiltioetil)resorcín[4]tetrasulfonato de sodio



## Bibliografía

1. V. K. Jain, P.H. Kanaiya, Chemistry of calix[4]resorcinarenes, Russian Chemical Reviews, 80 (2011) 75- 101.
2. E. Kh. Kazakova, A. U. Ziganshina, L. A. Muslinkina, J. E. Morozova, N. A. Makarova, A.R. Mustafina, W. D. Habicher, The Complexation Properties of the water-Soluble Tetrasulfonatomethylcalix[4]resorcinarene toward  $\alpha$ -aminoacids, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 43 (2002) 65-69.
3. A. R. Mustafina, S. V, Fedorenko, N. A. Makarova, E. Kh. Kazakova, Z.G. Bazhanova, V.E. Kataev, A. I. Konovalov. The Inclusion Properties of a New Watersoluble Sulfonated Calix[4]resorcinarene towards Alkylammonium and N-Methylpyridinium Cations, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem, 40 (2001) 73-76.

4. R. R. Amirov, Z. T. Nugaeva, A.R. Mustafina, S.V. Fedorenko, V.I. Morozov, E. Kh. Kazakova, W.D. Habicher, A.I. Konovalov. Aggregation and counter ion binding ability of sulfonatocalix[4]resorcinarenes in aqueous solutions. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 240 (2004) 35-43.
5. P. Lhotak, S. Shinkai, Cation- $\pi$  interactions in Calix[n]arene and related systems, *J. Phys. Org. Chem.* 10 (1997) 273-285.
6. L. Nicod, F. Chitry, E. Guabert, M. Lemaire. Application of Water Soluble Resorcinarenes in Nanofiltration- complexation with Cesium and Strontium as targets, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem* , 34 (1999) 141-151.
7. E. Silva, C.F. Rousseau, I. Zanella-Cleon, M. Bechi, A. W. Coleman, Mass spectrometric determination of association constants of bovine serum albumin (BSA) with para- sulphonato- Calix[n]arene derivatives. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 54 (2006) 53-59.
8. A. R. Mustafina, V.V. Skripacheva, E. Kh. Kazakova, N.A. Markarova, V. E. Kataev, L.V. Ermolaeva. A water sulfonate methylated Calix[4] resorcinarene as Artificial Receptor of Metal Complexes. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 42 (2002) 77-81.
9. D. A. Mironova, L.A. Muslinkina, J. E. Morozova, Y.V. Shalaeva, E.Kh. Kazakova, M. T. Kadyrov, M.T. Kadyrov, I. R. Nizameev, A. L. Konovalov, Complexes of tetramethylsulfonatocalix[4] resorcinarene aggregates with methyl orange: Interactions with guest and driving force of color response, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* 468 (2015) 339-345.
10. P. Britz-Mckibbin, D.D. Y. Chen, A Water-Soluble Tetraethyl sulfonate Derivative of 2-Methylresorcinarene as an Additive for Capillary Electrophoresis, *Anal. Chem.* 70 (1998) 907-912.

# Hipótesis

Las interacciones soluto-soluto, soluto-solvente y solvente-solvente, de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en solución acuosa influyen en las propiedades fisicoquímicas de la solución y en las propiedades de acomplejamiento.

# Objetivos

## Objetivo general

Estudiar las propiedades fisicoquímicas de dos resorcin[4]arenos sulfonados en solución y el proceso de acomplejamiento con cationes de interés.

## Objetivos específicos

- Sintetizar, purificar y caracterizar los macrociclos Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA.
- Determinar las solubilidades de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua, metanol y etanol, en función de la concentración y de la temperatura.
- Determinar las conductividades y viscosidades de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua, en función de la concentración y de la temperatura.
- Determinar las densidades y compresibilidades adiabáticas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua y DMSO, en función de la concentración y de la temperatura.
- Determinar el diagrama de especies para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA.
- Estudiar el proceso de acomplejamiento huésped-anfitrión de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA con bromuro de tetrametilamonio, bromuro de

dodeciltrimetilamonio, colina, lidocaína, plomo (II), mercurio (II), cadmio (II) y cobre(II) en solución acuosa, a 298.15 K.

- Interpretar los resultados en términos de interacciones en solución e interacciones huésped-anfitrión.

# CAPÍTULO 1

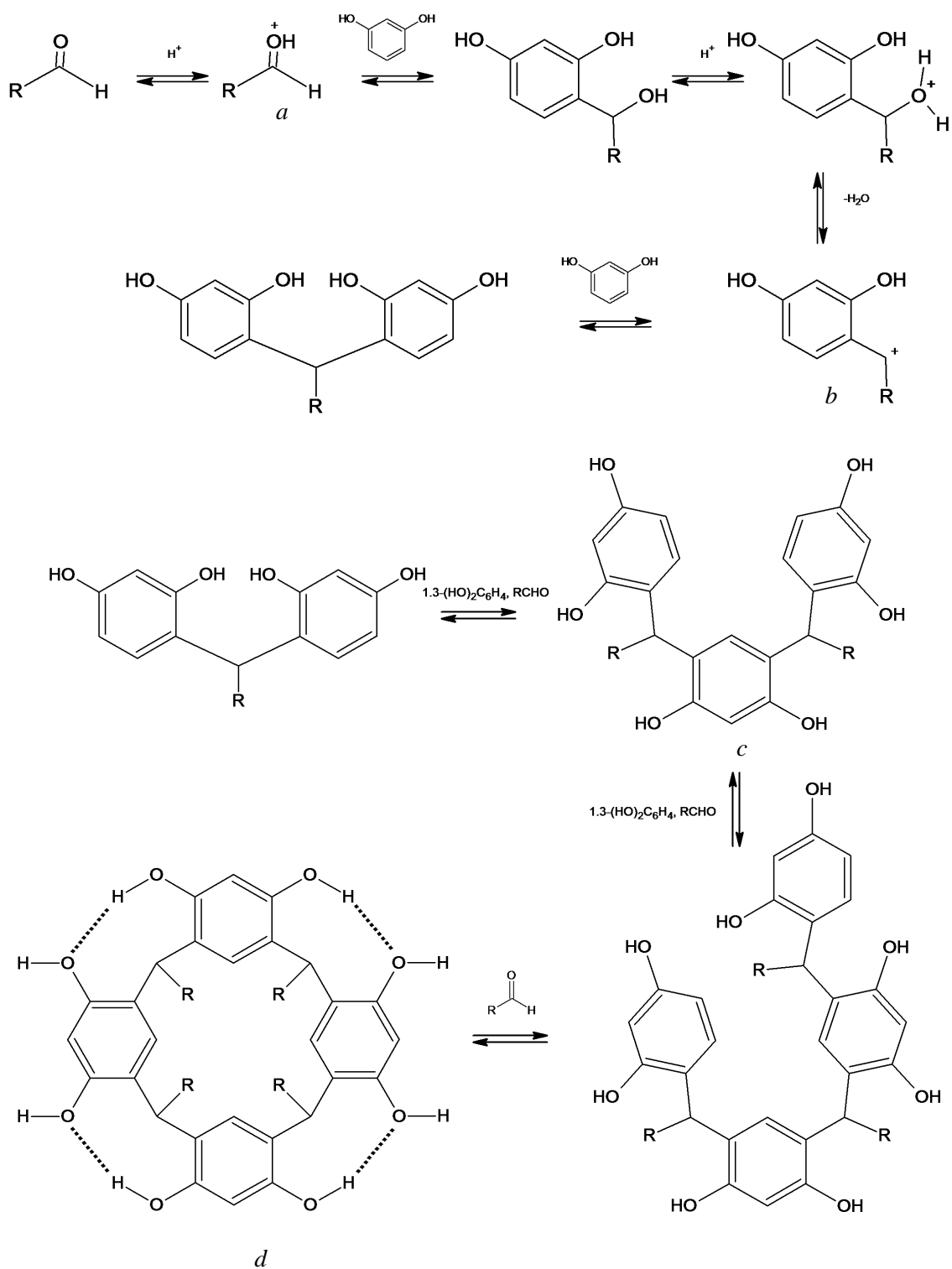
---

## 1. Síntesis y caracterización estructural de los resorcin[4]arenos sulfonados

### 1.1. Antecedentes

La síntesis de los resorcin[4]arenos (RAs) es llevada a cabo mediante la condensación en medio ácido de un aldehído y resorcinol, siguiendo diversos procedimientos que se encuentran reportados en la literatura [1,2,3]. El método comúnmente usado es la síntesis bajo condiciones de reflujo, el cual puede ser llevado a cabo bajo condiciones homogéneas o heterogéneas. En el primer caso la síntesis se realiza en una mezcla agua-alcohol, en esta mezcla el resorcinareno formado es soluble y no ocurre su precipitación [3]. En el segundo caso la reacción se realiza en agua donde el producto es insoluble y precipita durante la reacción. En ambos casos la mezcla se mantiene a 75°C con tiempos de reacción que varían entre 1 y 10 horas [3,4]. Otros procedimientos, menos usados, son la reacción a temperatura ambiente (25°C) con tiempos de reacción de 1 día [2] y la reacción asistida por microondas en presencia de cantidades catalíticas de ácido, con un tiempo de reacción de 3 a 5 minutos [4]. El rendimiento por el método de reflujo puede estar entre el 57 y 80%, el de temperatura ambiente entre 56 y 95% y por microondas entre el 82 y 90%. Sin embargo se prefiere el procedimiento a reflujo y en condiciones homogéneas ya que se conoce que favorecen la formación de un solo isómero conformacional [5]. El mecanismo de condensación entre el resorcinol y el aldehído fue propuesto por Weinelt y Schneider [6] y puede ser descrito considerando las siguientes etapas (Figura 1.1):

**Figura 1.1.** Mecanismo de condensación en medio ácido de resorcinol con aldehído [1]

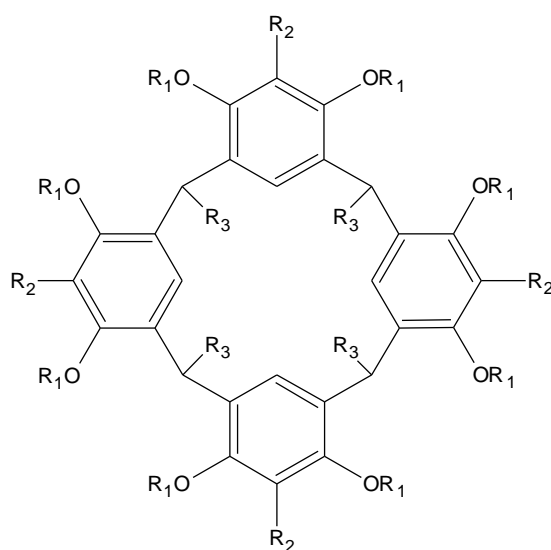


1. El aldehído se protona en medio ácido para producir una especie electrofílica (*a*) que se adiciona en la posición *orto* respecto a uno de los hidróxilos del resorcinol. 2. El alcohol resultante es protonado nuevamente con la posterior eliminación de una molécula de agua, dando lugar a un carbocatión (*b*). 3. El carbocatión reacciona con otra molécula de resorcinol produciendo un dímero, el cual reacciona con otras moléculas de resorcinol para formar intermediarios que contienen tres, cuatro o más anillos aromáticos (*c*). 4. Estos intermediarios se presentan en diferentes concentraciones a lo largo de la reacción, sin embargo el ciclo de cuatro se ve favorecido sobre estructuras lineales y otros ciclos de mayor número de unidades (*d*).

Jain y colaboradores [5] han indicado que la reacción es termodinámicamente controlada y que el tetrámero cíclico se ve favorecido, ya que los hidroxilos fenólicos forman puentes de hidrógeno entre los residuos de resorcinol estabilizando la estructura [1].

Los resorcin[4]arenos pueden ser modificados directamente sobre los grupos hidroxilo ( $R_1$ ) (figura 1.2) y también pueden ser funcionalizados en la posición orto libre ( $R_2$ ) respecto a los hidroxilos. Lo anterior sumado a la naturaleza del sustituyente ( $R_3$ ) proveniente del aldehído de partida da lugar a una gran variedad de compuestos con propiedades particulares, entre las que se destacan la solubilidad en diferentes solventes, la hidrofobicidad o hidrofiliidad y el aumento o disminución de su capacidad de acomplejamiento.

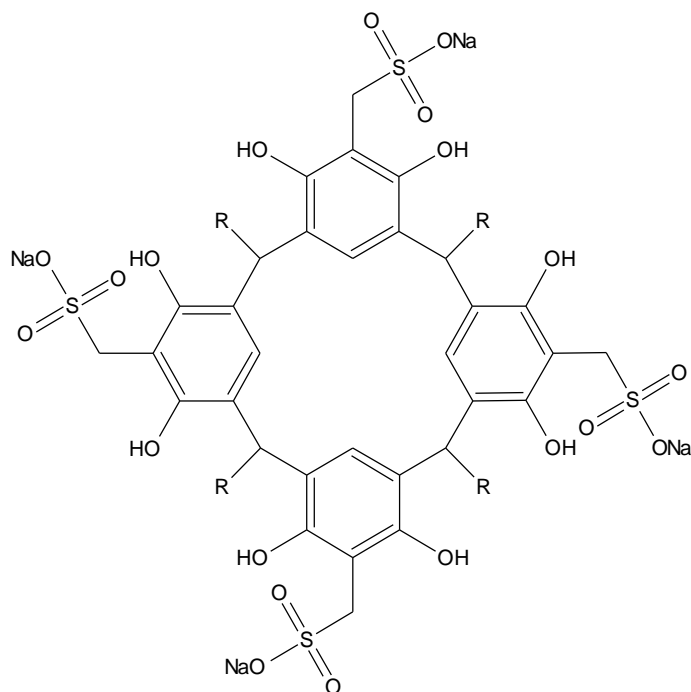
**Figura 1.2.** Posiciones ( $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ ) donde pueden ser modificados los resorcin[4]arenos.



Un grupo especial de resorcin[4]arenos funcionalizados son los resorcin[4]arenos sulfonados ( $\text{Na}_4\text{RAs}$ ) (figura 1.3). Para obtenerlos, se adicionan grupos metilsulfonato a la posición orto de los grupos hidroxilo, mediante la reacción del resorcin[4]areno con formaldehído y sulfito de sodio. En general, los rendimientos de estas reacciones suelen ser altos, entre el 50 y el 77% [7]. La presencia de los grupos sulfonato mejora significativamente la solubilidad del macrociclo en solventes polares, especialmente en agua.



**Figura 1.3.** Resorcin[4]areno sulfonado ( $\text{Na}_4\text{RA}$ )



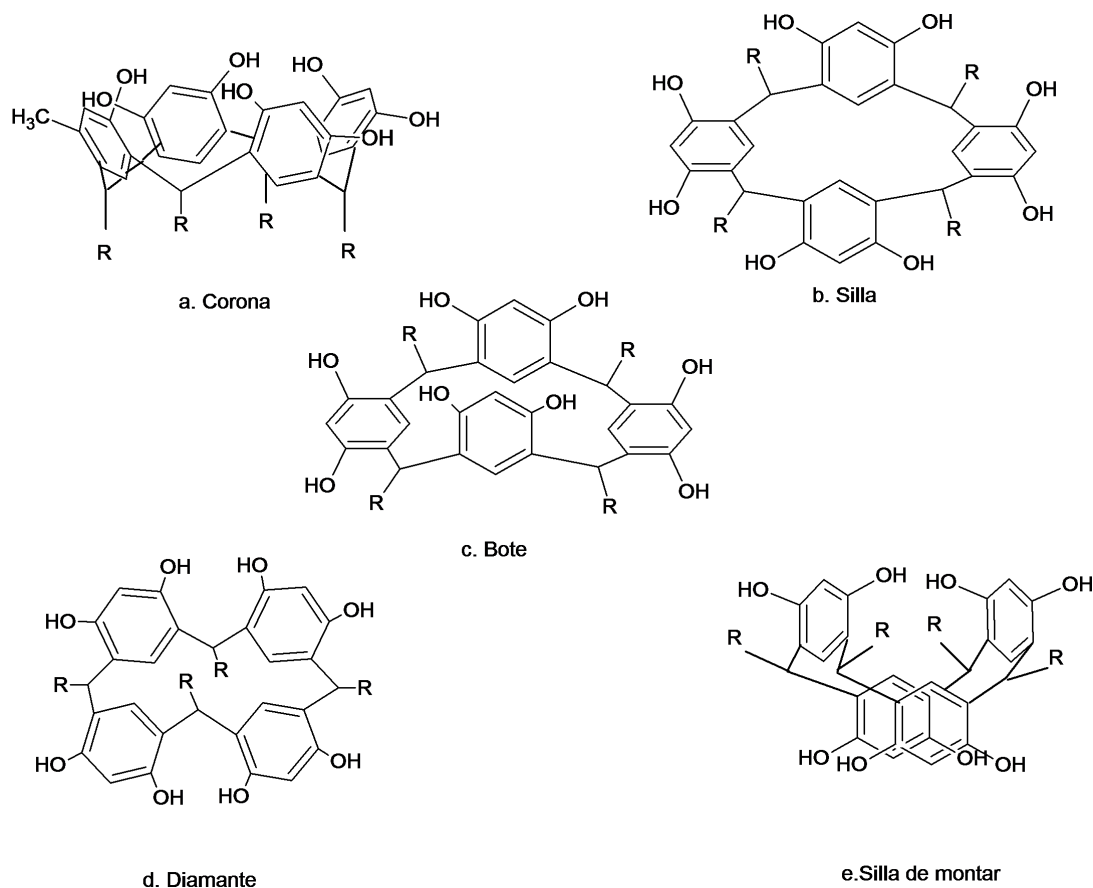
Los resorcina[4]arenos pueden ser caracterizados mediante técnicas experimentales, como espectroscopia infrarroja (TF-IR), resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN  $^1\text{H}$ ) y de carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) [7, 8, 9,10], análisis termogravimétrico (TGA), espectrometría de masas (MS), difracción de rayos X (DRX) [11, 12] y potenciometría [8]. RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  permiten obtener información de la estructura, conformación y configuración predominante de los resorcin[4]arenos en solución, mientras que en estado sólido dicha información puede ser encontrada mediante cristalografía de rayos X [2,11]. La formación de solvatos puede ser evaluada mediante análisis termogravimétrico y la titulación potenciométrica acido-base permite construir los diagramas de especies en solución [8].

Los resorcin[4]arenos pueden tener varias formas isoméricas, la estereoquímica está definida por la combinación de los siguientes tres elementos [5]:

**1. La conformación del macrociclo:** Los RAs pueden adoptar los siguientes cinco arreglos conformacionales (figura 1.4):

- a.* Corona: Todos los anillos se encuentran orientados hacia arriba de forma vertical y los carbonos puente hacia abajo.
- b.* Silla: Dos anillos alternados se encuentran de forma horizontal y los otros dos de forma vertical, uno más arriba que el otro.
- c.* Bote: Dos anillos no adyacentes se encuentran orientados de forma horizontal y los otros dos de forma vertical, todos a la misma altura.
- d.* Diamante: Todos los anillos se encuentran orientados de forma horizontal pero dos de los carbonos puentes no adyacentes se encuentran alejados entre sí y los otros dos cercanos.
- e.* Silla de montar: Todos los anillos se encuentran orientados de forma vertical pero de forma alternada, dos se encuentran arriba y los otros dos abajo.

**Figura 1.4.** Posibles arreglos conformacionales de los resorcin[4]arenos



**2. La configuración relativa de los sustituyentes sobre el carbono puente:** Los RAs pueden adoptar cuatro posibles arreglos configuracionales dependiendo de la orientación de los sustituyentes del carbono puente (figura 1.5) [1]:

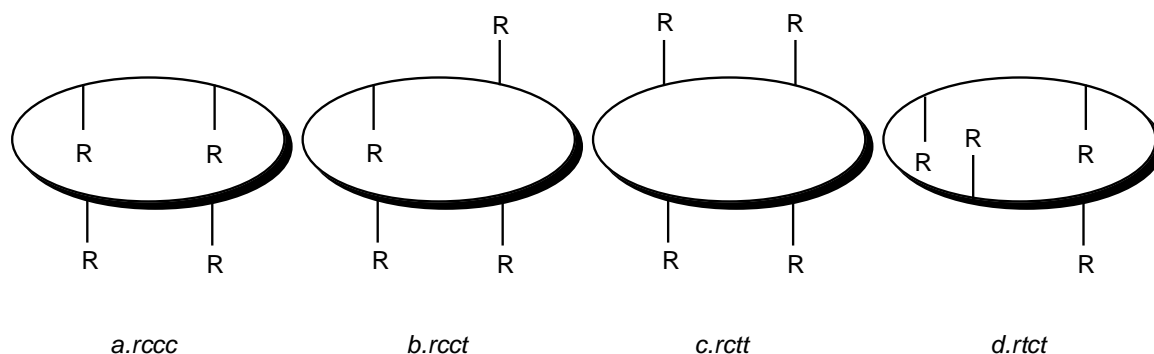
*a. rccc:* Todos los sustituyentes del mismo lado que el de referencia (*r*) cis-cis-cis (cono).

*b. rcct:* Dos del mismo lado y el otro del lado opuesto cis-cis-trans (semicono).

*c. rctt*: Uno del mismo lado y dos del lado opuesto cis-trans-trans (1,2-alternado).

*d. rtct*: Alternado trans-cis-trans (1,3-alternado)

**Figura 1.5.** Configuración relativa de los sustituyentes sobre los carbonos puente



**3. La configuración individual de los sustituyentes sobre el carbono puente:** Los sustituyentes de los RAs pueden adoptar dos orientaciones respecto al eje del anillo macrociclo que puede ser axial o ecuatorial. En la conformación corona mostrada en la figura 1.4, todos los sustituyentes son axiales [1].

La combinación de estos tres elementos estereoquímicos produce un variado número de posibles isómeros que pueden presentarse en el transcurso de la síntesis en concentraciones variables [1]. Sin embargo, solo unos pocos han sido encontrados experimentalmente [4, 8, 10, 13]. Cuando la reacción es llevada a cabo bajo condiciones homogéneas, sin la precipitación del producto, la condensación es reversible y prevalece un isómero sobre otro, siendo la reacción determinada por control termodinámico, dando de esta forma el isómero más estable. Por el contrario si en el transcurso de la reacción hay precipitación del producto, la proporción relativa de los isómeros producidos será determinada por la solubilidad relativa de los diferentes isómeros en el solvente de la reacción [5]. Hogber y colaboradores

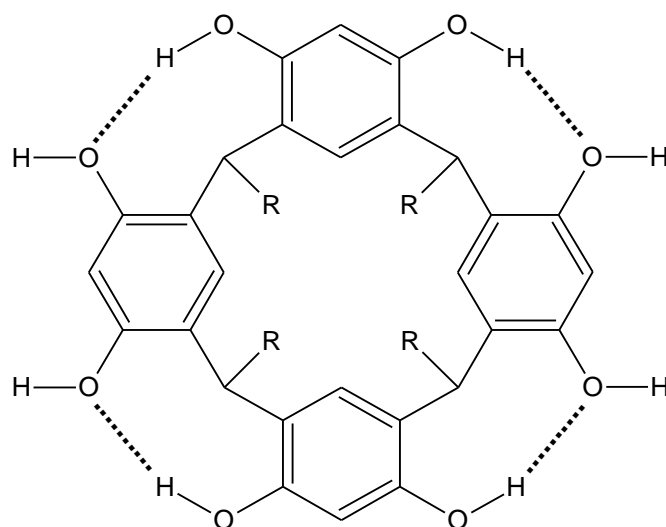
[3] por ejemplo, han reportado que la reacción de resorcinol con acetaldehído llevada a cabo bajo condiciones heterogéneas en medio acuoso produce la precipitación de los confórmeros silla y bote. Pero si la misma reacción es llevada bajo condiciones homogéneas, en una mezcla agua-etanol (1:1) no hay lugar a la precipitación y solo el isómero bote es observado.

Los isómeros bote, silla y diamante tienen una relación diastereoisomérica (no son imágenes especulares) por lo que la interconversión, por rotación de uno o más anillos del macrociclo cambia la configuración individual de los sustituyentes de axial a ecuatorial o viceversa dando lugar a diferentes isómeros. Para conservar la posición de los sustituyentes se requiere que se rompan al menos dos enlaces covalentes y normalmente esta situación no ocurre por lo que el macrociclo tiende a conservar la conformación inicial [1, 5]. Sin embargo bote, silla o diamante independientemente si pueden interconvertirse a corona y por eso, por ejemplo, la conformación bote a veces es reportada como corona, pero es debido a la existencia de dos conformaciones bote que se intercambian rápidamente entre sí dando en promedio la conformación corona [5, 13].

Adicional a lo anterior, hay dos características que hacen predominar unos isómeros sobre otros:

- i. Formación de puentes de hidrógeno: Los resorcinarenos pueden formar puentes de hidrógeno intramoleculares, entre los grupos hidroxilos fenólicos adyacentes, estabilizando así la estructura del macrociclo. Las conformaciones con el mayor número de puentes de hidrógeno son favorecidas sobre otras. (Figura 1.6).

**Figura 1.6.** Formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre los grupos hidroxilo de los anillos aromáticos adyacentes.

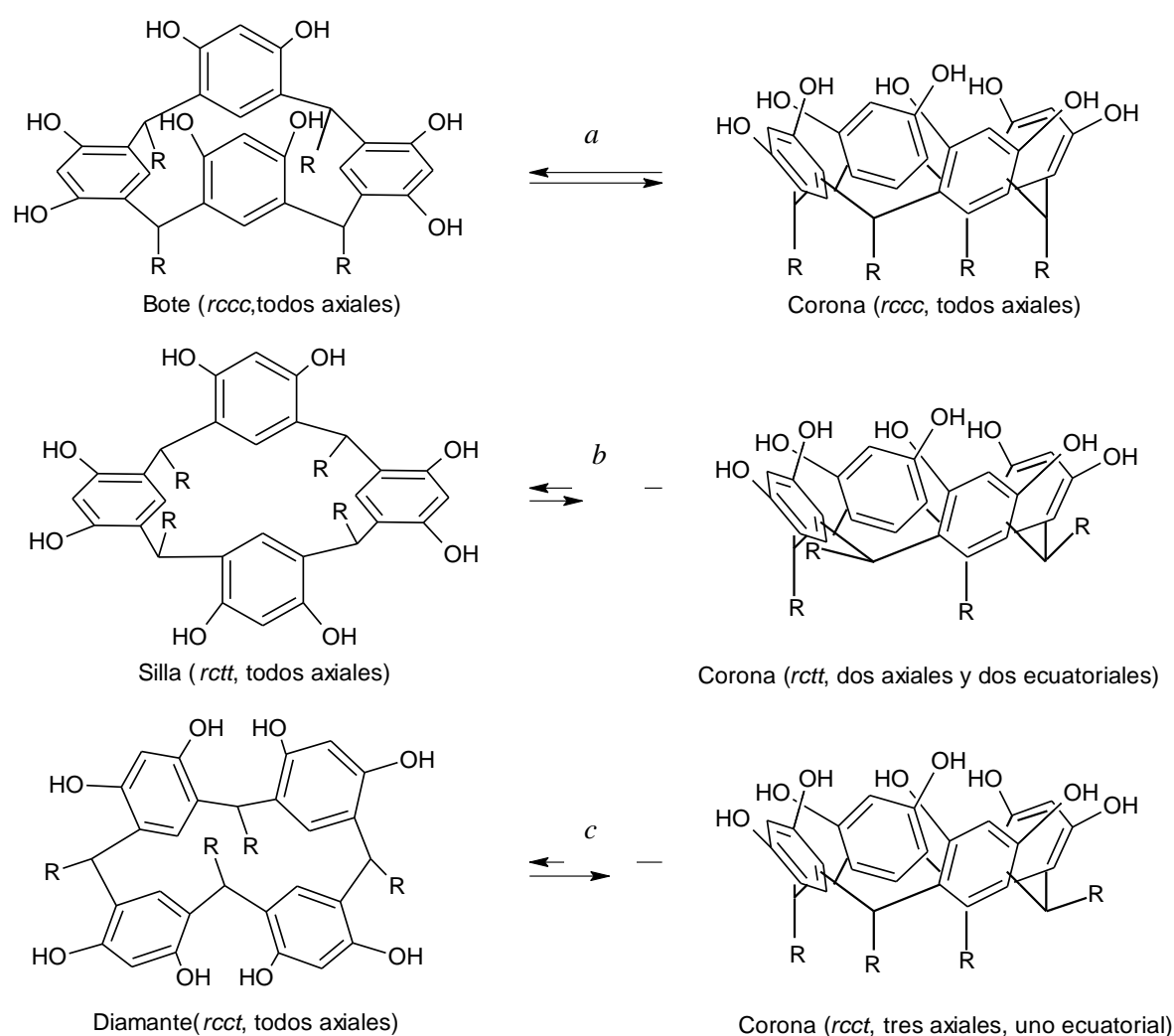


ii. Orientación relativa de los sustituyentes: Cuando los sustituyentes son alquílicos, las orientaciones en posición axial son preferidas sobre las ecuatoriales, debido a que pueden producirse interacciones hidrofóbicas entre las cadenas que estabilizan la estructura [1].

Estas últimas observaciones se pueden ilustrar mejor citando el estudio conformacional del hexilresorcin[4]areno en acetona, reportado por Abis y colaboradores. Estos autores separaron por cromatografía los confórmeros bote, silla y diamante y encontraron que de forma independiente cada uno de ellos está en equilibrio con diferentes formas configuracionales del isómero corona (figura 1.7). El isómero bote en interconversión con corona presenta el mayor número de puentes de hidrógeno y la estructura se estabiliza mejor con todos los sustituyentes hexil en la posición axial.. Sin embargo en los isómeros silla y diamante los dos efectos anteriores no se pueden conseguir al mismo tiempo y por eso se encuentran mezclas configuracionales donde el confórmero corona (con el mayor número de puentes de hidrógeno) se forma pero a expensas de situar uno o dos sustituyentes en la posición ecuatorial. En este ejemplo el confórmero corona en interconversión con bote (figura

1.7a), es diferente al conformero corona en interconversión con silla (figura 1.7b) y al conformero corona en interconversión con diamante (figura 1.7c), porque en el primer caso todos los sustituyentes están en posición axial, mientras en el segundo caso hay dos sustituyentes en la posición axial y dos en la posición ecuatorial y en el tercer caso hay tres en la posición axial y uno en la ecuatorial.

**Figura 1.7.** Interconversión de hexilresorcín[4]areno de las formas bote, silla o diamante a diferentes configuraciones del conformero corona en acetona.



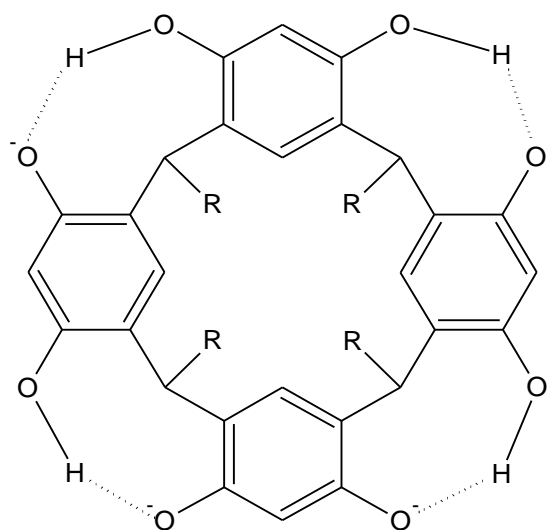
El solvente también juega un rol determinante en la conformación de los resorcín[4]arenos. En el mismo estudio del hexilresorcín[4]areno, Abis y colaboradores [14] reportaron que las mezclas conformacionales silla-corona

y diamante-corona observadas en acetona no se observan cuando se cambia el solvente a DMSO y solo los isómeros silla y diamante son observados a las temperaturas estudiadas.

Los resorcin[4]arenos son altamente solubles en soluciones acuosas básicas, debido a la formación de un tetrafenolato soluble que se produce por la desprotonación de cuatro de los ocho hidroxilos del macrociclo (figura 1.8). Los cuatro protones restantes no pueden ser removidos, incluso con una base fuerte como  $\text{NaOCH}_3$  [1]. Mustafina y colaboradores [9] determinaron que los  $\text{pK}$  de los primeros cuatro protones ácidos del C-tetra(metil)resorcin[4]areno sulfonado son 9, 9.3, 10.8 y 10.6 . Con base en estos resultados, se ha propuesto que los cuatro protones no ácidos de los anillos aromáticos pueden formar puentes de hidrógeno intramoleculares que ayudan a estabilizar la estructura del macrociclo (figura 1.8). La estabilidad del tetrafenolato formado es el resultado de una disposición geométrica ideal por el arreglo O-H-O debido a los puentes de hidrógeno y la posibilidad de deslocalización de la carga negativa. Como consecuencia, el tetra(metil)resorcin[4]areno en solución básica solo existe en la conformación corona con todos los sustituyentes en posición cis [1].



**Figura 1.8.** Estructura del tetrafenolato formado en solución básica.



## 1.2. Parte experimental

### Síntesis de los macrociclos

Los macrociclos estudiados en este trabajo, fueron el 5,11,17,23-tetrakisulfonatometilen-2,8,14,20-tetra(butil)resorcinareno llamado en forma corta *C*-tetra(butil)resorcin[4]areno sulfonado ( $\text{Na}_4\text{BRA}$ ) (figura 1.9 *a*) y el 5,11,

17,23-tetrakisulfonatometilen-2,8,14,20-tetra(2-(metiltio)etil)resorcinareno Llamado, en forma corta, *C*-tetra(2-(metiltio)etil)resorcin[4] areno sulfonado ( $\text{Na}_4\text{SRA}$ ) (figura 1.9 *b*). Estos compuestos fueron sintetizados en dos etapas, una de ciclación y otra de funcionalización. En la etapa de ciclación se obtuvieron los resorcin[4]arenos “base” y en la segunda éstos fueron funcionalizados con grupos metilsulfonato en la posición orto de los anillos aromáticos. La síntesis de los resorcin[4]arenos “base” *C*-tetra(butil)resorcin[4]areno (BRA) y de *C*-tetra(2-(metiltio)etil)resorcin[4]areno (SRA), se realizó a través de la ciclocondensación en medio ácido de resorcinol con

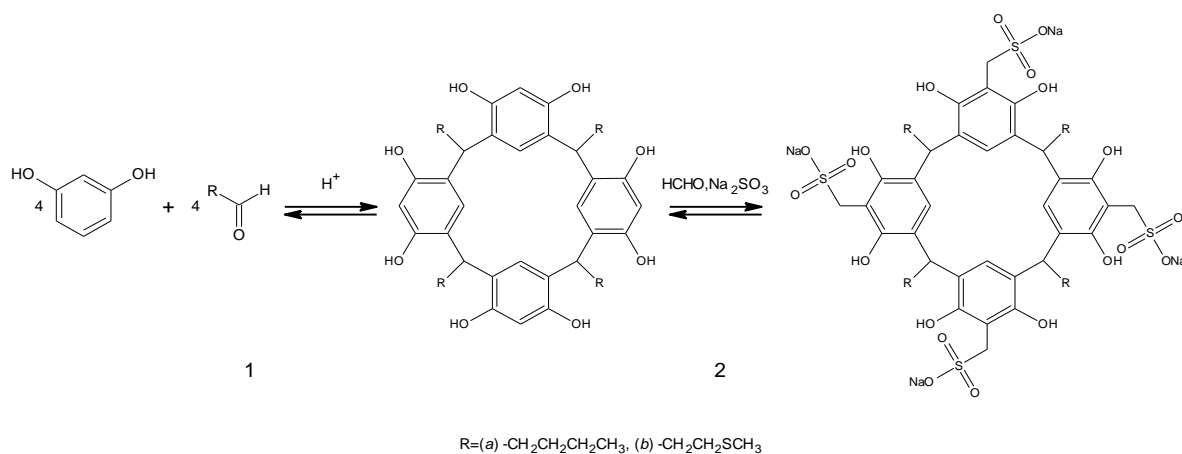
un aldehído, valeraldehído y 3-metilpropanaldehído respectivamente, en una mezcla agua-etanol (Figura 1.9-1). El método de síntesis para los resorcin[4] arenos base se basó en el reportado por Hogberg [3]. El procedimiento seguido se describe a continuación.

A una solución de 11 g resorcinol, 20 mL de etanol, 20 mL de agua y 10 mL de ácido clorhídrico concentrado, se le adicionaron lentamente 8.6 g de valeraldehído o 10.4 g del 3-metilpropionaldehído según correspondió (el etanol disuelve los productos formados y evita su precipitación). La mezcla de reacción se agitó y se mantuvo en reflujo por seis horas a  $\approx 75^{\circ}\text{C}$ . Luego se precipitó con agua fría en baño de hielo y finalmente se filtró. El precipitado obtenido se disolvió en etanol, se recristalizó con agua, luego se lavó y secó en alto vacío ( $\approx 0.001$  Pa) a  $60^{\circ}\text{C}$  por 48 horas.

En la segunda etapa, la síntesis se llevó a cabo por reacción directa del macrociclo con formaldehído y sulfito de sodio, siguiendo el procedimiento reportado por Kazakova y colaboradores [8] (figura 1.9-2). El procedimiento se describe a continuación:

Se tomaron 14.2 g de BRA o 15.7 g de SRA según fuera el caso, y se disolvieron en una solución de 8.2 g de formaldehído al 37%, 12.6 g sulfito de sodio y 60 mL de agua. La mezcla se agitó por un periodo de 4 h a  $90-95^{\circ}\text{C}$ , se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y luego se neutralizó con ácido clorhídrico concentrado. Los compuestos  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  se precipitaron en acetonitrilo (ACN) y etanol (EtOH) respectivamente y se recristalizaron en agua con los mismos solventes de precipitación. Posteriormente se lavaron y secaron en alto vacío a  $80^{\circ}\text{C}$  por 24 horas, se guardaron en frascos de vidrio ámbar y se almacenaron dentro de un desecador con sílica gel activada.

**Figura 1.9.** Síntesis de (a) Na<sub>4</sub>BRA y (b) Na<sub>4</sub>SRA



### Caracterización de los macrociclos

La caracterización de los compuestos fue realizada mediante diferentes técnicas experimentales, usando la metodología que se describen a continuación:

La pureza fue determinada por HPLC usando un equipo Hewlett Packard modelo 1100 con bomba cuaternaria y detector VWD, inyector manual con loop de 20μL y software Chemstation B.04.00. La columna usada fue una columna ProntoSil 200-5-C18 ace -EPS 5.0 (250mm X 4.6mm; 5.0 μm; 200Å). El Na<sub>4</sub>BRA se disolvió en MeOH-ACN 50:50 y el Na<sub>4</sub>SRA en ACN. La fase móvil consistió de ACN (A) y buffer de fosfatos 25mM pH 7(B). El gradiente de la fase móvil fue el siguiente: 0-6 minutos 0-30% B y de 6-10 minutos 30-50% B. La detección se realizó a 295nm para Na<sub>4</sub>BRA y 288 nm para Na<sub>4</sub>SRA con un detector UV-VIS.

Los espectros de masas se tomaron en un equipo LC/MS Agilent modelo 1260 Infinity con un detector tipo Q-TOF modelo 6520. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo Netzsch STA 409 thermobalance. El rango de temperatura usado fue de 293 a 1000 K, con una velocidad de calentamiento de 10K/min. Las medidas fueron realizadas bajo

atmosfera de nitrógeno a un flujo de 16.66 mL/min y la muestra fue colocada en un crisol de alúmina.

Los espectros TF-IR se tomaron en un equipo Thermo Nicolet Modelo Nexus, usando KBr como matriz sólida en la preparación de las muestras.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron en un equipo Bruker Avance (400MHz para  $^1\text{H}$ -RMN y 100MHz para  $^{13}\text{C}$ -NMR).

El análisis de difracción de rayos X de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  se realizó en un difractómetro Bruker-Nonius Kappa CCD provisto de un criostato Oxford Cryostream 700. Los cristales del compuesto  $\text{Na}_4\text{BRA}$  se obtuvieron directamente de una mezcla agua/acetona (1:1), que fue sobresaturada a temperatura ambiente, por evaporación lenta del disolvente.

### **1.3. Resultados**

#### **Síntesis y caracterización**

Los compuestos BRA y SRA fueron obtenidos como polvos finos de color amarillo pálido, con rendimientos del 87% y 82% respectivamente, mientras sus derivados sulfonados  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  fueron obtenidos como polvos de color ocre, con rendimientos del 81% y 65% respectivamente. Los cromatogramas obtenidos se muestran en los anexos 1A1 y 1A2. La pureza cromatográfica fue de 98.8% y de 98.9% para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  respectivamente. Los pesos moleculares fueron corroborados por ESI-MS con pérdida de uno o dos átomos de sodio de la sal correspondiente. Los espectros de masas se muestran en los anexos 1A3 y 1A4 respectivamente. Para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  se observaron los picos  $m/z$  1153.41 ( $\text{M}-\text{Na}^+$ ) y 565.04 ( $\text{M}-2\text{Na}^+$ ) y para  $\text{Na}_4\text{SRA}$  601.03 ( $\text{M}-2\text{Na}^+$ ).

El número de moléculas de agua de solvatación para ambos  $\text{Na}_4\text{RAs}$  se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA). Los termogramas se

muestran en el anexo 1A5 para (a) Na<sub>4</sub>BRA y (b) Na<sub>4</sub>SRA. De acuerdo con estos resultados los Na<sub>4</sub>RAs pierden masa en dos etapas. La primera etapa corresponde a la pérdida de agua y la segunda a la descomposición del Na<sub>4</sub>RA. Los datos de pérdida de masa en la primera etapa, indican que hay tres moléculas de agua por cada molécula de Na<sub>4</sub>RA y que la proporción se mantiene igual para ambos resorcin[4]arenos. La presencia de esta cantidad de agua fue confirmada por análisis de Karl Fisher con Na<sub>4</sub>BRA y los resultados se muestran en el anexo 1A6.

Las síntesis y caracterizaciones de SRA, Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA no están reportadas en la literatura, mientras que para BRA si hay literatura al respecto [15]. Por tanto, en este trabajo se realiza el análisis estructural de SRA, Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA y se discute la conformidad de los datos obtenidos para BRA, con los reportados en la literatura.

Los espectros por IR para SRA, Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA se muestran en los anexos 1A7, 1 A8 y 1A9 respectivamente. La asignación de señales se describe a continuación:

**SRA:** IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3442.46 (O-H), 1191.49 (C-O).

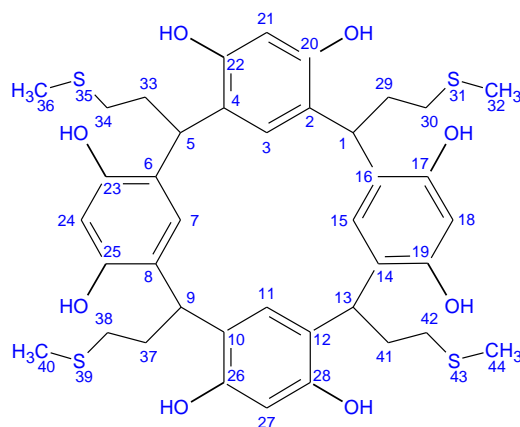
**Na<sub>4</sub>BRA:** IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3421.56 (O-H), 2929.26 (C-H), 1608,63 (C=C, Ar), 1213.41 (C-O), 1148.79.11, (S=O), 772.32 (S-O).

**Na<sub>4</sub>SRA:** IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 3344.41 (O-H), 2916.23 (C-H), 1617.41 (C=C, Ar), 1205.49 (C-O), 1162.41 (S=O), 842.37 (S-O).

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C en CH<sub>3</sub>OD de SRA, se muestran en los anexos 1A10 y 1A11. En la figura 1.10 se encuentran la asignación de señales correspondientes. El espectro RMN-<sup>1</sup>H mostró las señales características para los hidrógenos alifáticos de los sustituyentes y del puente metileno entre los anillos de resorcinol, sin embargo debido a que el espectro

se obtuvo en CD<sub>3</sub>OD los hidrógenos de los grupos hidroxilos no fueron observados.

**Figura 1.10.** Asignación de las señales de RMN para el compuesto SRA en CD<sub>3</sub>OD.



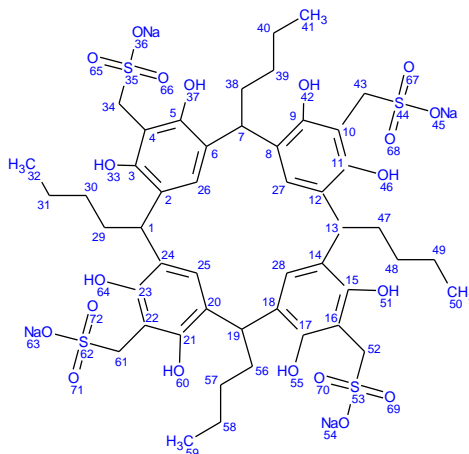
Posición	Señal en RMN- <sup>1</sup> H (ppm)	Señal en RMN- <sup>13</sup> C (ppm)
32, 36, 40, 44	2.13 (s)	15.8
29, 30, 33, 34, 37,38, 41,42	2.47 (m)	33.7, 34.8
1, 5, 9, 13	4.50(m)	48.1
3, 7, 11, 15	7.24 (s)	104.1
18, 21, 24, 27	6.39 (s)	148.8
2, 4, 6, 8, 10,12, 14,16	---	124.8
17, 19, 20, 22, 23, 25, 26, 28	---	153.4

(s) singlete, (m) multiplete.

Para Na<sub>4</sub>BRA los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C en CH<sub>3</sub>OD se muestran en los anexos 1A12 y 1A13. En la figura 1.11 se encuentran la asignación de señales completa. El espectro RMN-<sup>1</sup>H presentó 6 señales en la región alifática y una en la región aromática, mientras el espectro RMN-<sup>13</sup>C mostró

en total 10 señales, 6 se asignaron a los carbonos de la región alifática y 4 a la región aromática.

**Figura 1.11.** Asignación de las señales de RMN para el compuesto Na<sub>4</sub>BRA en CD<sub>3</sub>OD



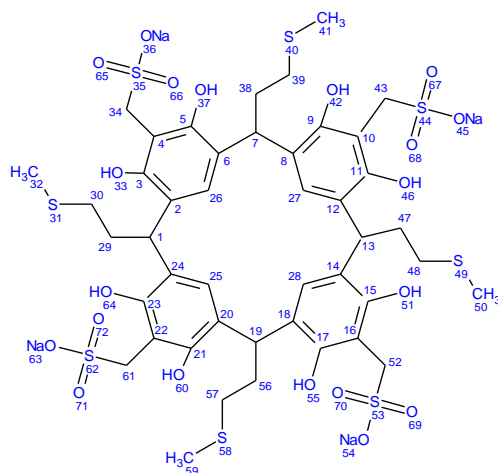
Posición	Señal en RMN- <sup>1</sup> H (ppm)	Señal en RMN- <sup>13</sup> C (ppm)
32, 41, 50, 59	1.24 (t)	14.5
31, 40, 49, 58	1.38 (m)	23.9
30, 39, 48, 57	1.98 (m)	31.5
29, 38, 47, 56	2.16(c)	35.0
1, 7, 13, 19	4.39 (t)	35.5
25, 26, 27, 28	7.19 (s)	110.2
4, 10, 16, 22	---	126.9
3, 5, 9, 11, 15, 17, 21, 23	---	151.7
2, 6, 8, 12, 14, 18, 20, 24	---	124.1
34, 43, 52, 61	4.22 (s)	50.1

(s) singlete, (t) triplete, (c) cuarteto, (m) multiplete.

El RMN <sup>1</sup>H de Na<sub>4</sub>SRA fue tomado en DMSO, el espectro se muestra en el anexo 1A14 y la asignación de señales correspondientes se muestra en la

figura 1.12. En total, se presentaron 6 señales de las cuales 4 fueron asignados a la región alifática, una a la región aromática y otra a los hidrógenos de los grupos hidroxilos en los anillos aromáticos.

**Figura 1.12.** Asignación de las señales de RMN para el compuesto Na<sub>4</sub>SRA en DMSO.



Posición	Señal en RMN- <sup>1</sup> H (ppm)
32, 41,50,59	2.09 (s)
29, 30,	2.50(m)
38,39,47,48,56,57	
1,7,13,19	3.96 (m)
34,43,52,61	3.71 (s)
25,26,27,28	7.00(s)
33,37,42,46,51,55,60,64	9.86

(s) singlete, (m) multiplete.

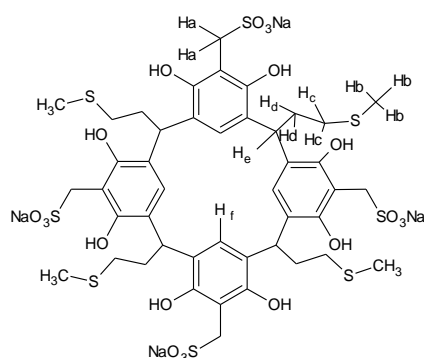
El espectro de BRA en CD<sub>3</sub>OD (Anexo 1 A15) mostró señales por RMN <sup>1</sup>H que guardan buena correlación con los datos reportados por Tunstad y colaboradores [15]: 0.95 (t, 12H, J = 7.3 Hz, -CH<sub>3</sub>), 1.27-1.47 (m, 16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.19 (dd, 8H, J = 15.2, 7.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.29 (t, 4H, J = 7.9 Hz, CH), 6.23 (s, 4H, ArH, orto a OH), 7.21 (s, 4H, ArH, meta a OH).



## Efecto del solvente y estudio conformacional de los Na<sub>4</sub>RAs en función de la temperatura.

Con el objetivo de evaluar el efecto del solvente sobre las formas conformacionales de los Na<sub>4</sub>RAs, se tomaron los espectros RMN <sup>1</sup>H de Na<sub>4</sub>BRA en D<sub>2</sub>O y DMSO (anexo 1A16 y anexo 1A17 respectivamente) y para el Na<sub>4</sub>SRA se tomaron en D<sub>2</sub>O (anexo 1A18), CD<sub>3</sub>OD, y DMSO (la asignación de señales se muestra en la figura 1.13). Adicionalmente, se estudió el efecto de la temperatura para el Na<sub>4</sub>BRA en D<sub>2</sub>O y CD<sub>3</sub>OD (figura 1.14) y para Na<sub>4</sub>SRA en D<sub>2</sub>O (tabla 1.2 parámetros derivados en la sección de discusión de resultados).

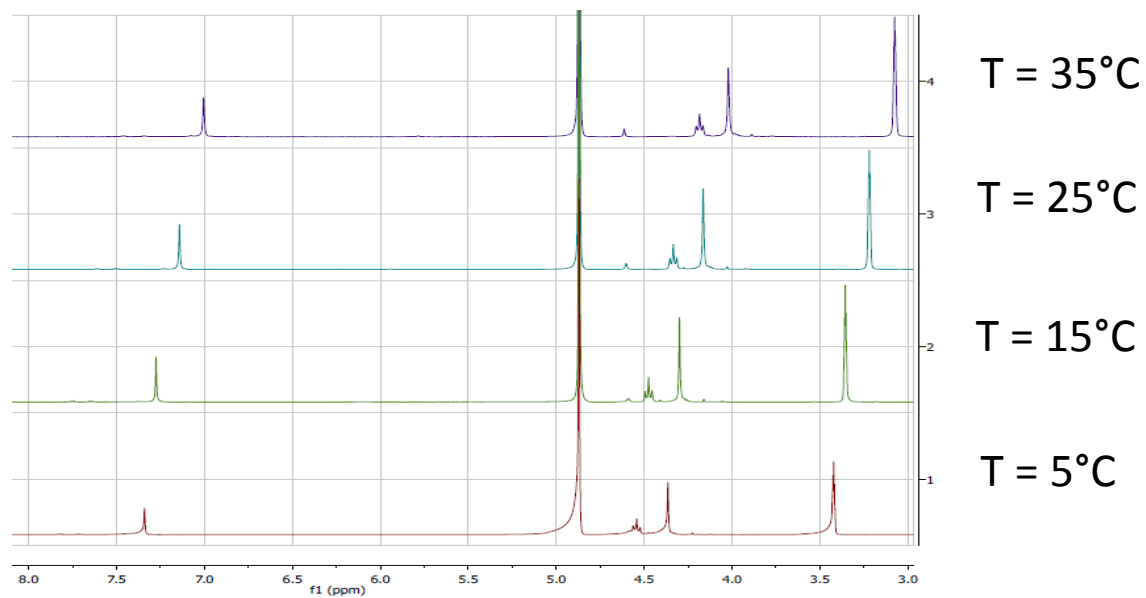
**Figura 1.13.** Valores de desplazamientos químicos,  $\delta$  /ppm, para Na<sub>4</sub>SRA en D<sub>2</sub>O, CD<sub>3</sub>OD, DMSO.



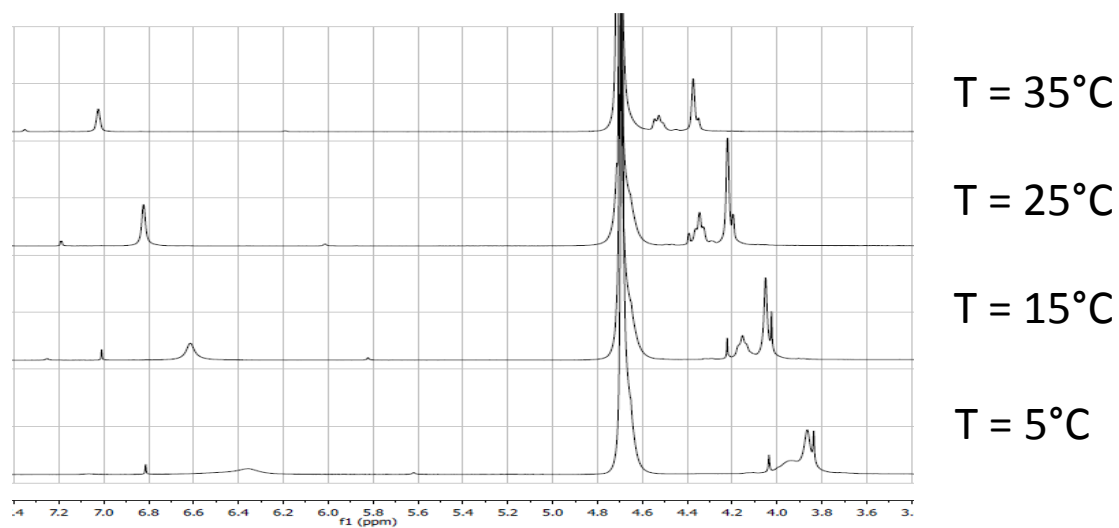
Solvente	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>d</sub>	H <sub>e</sub>	H <sub>a</sub>	H <sub>f</sub>
D <sub>2</sub> O	2.06 (t)	2.49 (m)	2.81(m)	4.44 (t)	4.27 (s)	7.15 (s)
				4.39( t)	4.24 (s)	7.24 (s)
CD <sub>3</sub> OD	2.11(t)	2.46 (m)	2.65 (m)	4.36 (t)	4.11 (s)	7.20(s)
				4.25( t)	4.09 (s)	7.23 (s)
DMSO	2.09 (t)	2.39 (m)	2.73 (m)	3.96 (t)	3.72 (s)	6.99 (s)

**Figura 1.14.** Estudio conformacional de Na<sub>4</sub>BRA en (a) CD<sub>3</sub>OD y (b) D<sub>2</sub>O en función de la temperatura.

(a) Na<sub>4</sub>BRA en CD<sub>3</sub>OD



(b) Na<sub>4</sub>BRA en D<sub>2</sub>O



## Cristalografía

Los compuestos Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA se cristalizaron en una mezcla agua: acetona 1:1, por evaporación lenta del disolvente, para su análisis por difracción de rayos X (DRX). Los cristales fueron extraídos de la solución madre e inmediatamente fueron cubiertos con Fomblin Y (perfluoropoliéter) para evitar su descomposición, la cual ocurre cuando son expuestos al aire, probablemente debido a la pérdida de moléculas del solvente. Con este procedimiento se logró analizar el Na<sub>4</sub>BRA mientras que el Na<sub>4</sub>SRA perdió su cristalinidad antes del análisis. Uno de los cristales de Na<sub>4</sub>BRA fue seleccionado con ayuda del microscopio, se montó en el equipo con ayuda de un “cryoloop” y se enfrió con corriente de nitrógeno hasta 200 K. La estructura se resolvió usando el paquete WINGX [16] y métodos directos (SHELXS-2013) [17]. Los datos cristalográficos de Na<sub>4</sub>BRA se muestran en la tabla 1.1.

En el análisis, los átomos distintos de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno aromáticos, metil, metilén y metino y fueron posicionados geométricamente y refinados usando un modelo de “riding” en los últimos ciclos de refinamiento, mientras que los grupos hidroxilos y los hidrógenos de las moléculas de agua fueron isotrópicamente refinados. La restricción de SADI fue empleada para las moléculas de agua, excepto O (1w) que fue tratada con la instrucción DFIX. Los átomos de hidrógeno H (1A) y H (1B) unidos a O (1w), fueron fijados a un valor de 0.05.

**Tabla 1.1.** Datos cristalográficos para el compuesto Na<sub>4</sub>BRA

Parámetros del Cristal	Datos/valores
Número de depósito CCDC <sup>a</sup>	1050083
Formula empírica	C <sub>54</sub> H <sub>88</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>30</sub> S <sub>4</sub>
Formula del solvato	C <sub>51</sub> H <sub>82</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>29</sub> S <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
Peso formula	1437.44
Temperatura	200(±2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclinic
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 12.06(\pm 2)$ Å,
	$\alpha = 80.28(\pm 1)^\circ$
	$b = 12.38(\pm 1)$ Å,
	$\beta = 88.26(\pm 1)^\circ$
	$c = 23.563(\pm 3)$ Å,
	$\gamma = 72.81(\pm 1)^\circ$
Volumen	3312(±8) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada (D <sub>cal.</sub> )	1.442 g cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de absorción	0.256 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1520
Tamaño del cristal	0.16 × 0.10 × 0.10 mm <sup>3</sup>
Rango	3.06 to 27.50°
	-15 to 15
Rango de índices (h, k, l)	-16 to 16
	-30 to 30
Reflecciones recolectadas	99438
Datos únicos	15183, R(int) = 0.107
Datos observados	8986
[I > 2σ(I)]	
Bondad de ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.040
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.066, wR2 = 0.136
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.134, wR2 = 0.167
Mayor dif. Pico y agujero	1.219 and -0.572 e.Å <sup>-3</sup>

<sup>a</sup>. Centro de datos cristalográficos de Cambridge

## 1.4. Discusión de resultados

### Síntesis y caracterización

De acuerdo con los resultados, BRA, SRA y sus derivados sulfonados Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA fueron obtenidos con los rendimientos esperados para reacciones de ciclocondensación [3] y sulfometilación [7] respectivamente. Mediante el proceso de purificación se consiguió obtener una pureza mayor al 98 %, necesaria para la determinación de las propiedades fisicoquímicas en solución y los ensayos de acomplejamiento. Las modificaciones estructurales introducidas en el borde inferior de los resorcin[4]arenos sulfonados, para dar lugar a SRA, Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA no habían sido reportados en la literatura y constituyen nuevos ejemplos de funcionalización.

Los análisis termogravimétricos y de Karl Fisher mostraron la presencia de tres moléculas de agua por cada molécula de Na<sub>4</sub>RA. La afinidad de Na<sub>4</sub>BRA por el agua, también se pudo evidenciar por DRX, ya que el difractograma mostró que el agua es una parte esencial en la celda unitaria y se observó que no es posible cristalizar en su ausencia. La presencia de agua en compuestos homólogos como los calix[n]arenos sulfonados es una característica común y ha sido reportada por otros autores [12, 18, 19]. Steed y colaboradores [18] reportaron que la estructura en el estado sólido del *p*-sulfonatocalix[4]arene esta preorganizada por la inclusión de una molécula de agua en el macrociclo y que ésta molécula es estabilizada por interacciones OH--- $\pi$  con el sistema aromático del macrociclo. También reportan que cuando se pasa a un sistema de mayor cavidad como el *p*-sulfonatocalix[5]arene, tres moléculas de agua son incluidas en la cavidad y quince más permanecen en sus alrededores, formando puentes de hidrógeno con los grupos fenólicos del calixareno.

En los espectros infrarrojos de los Na<sub>4</sub>RA<sub>s</sub> se destacan las bandas de tensión OH de los residuos fenólicos observadas a 3421.56 cm<sup>-1</sup> para el Na<sub>4</sub>BRA y a 3344.41 cm<sup>-1</sup> para Na<sub>4</sub>SRA, las cuales son muy anchas, indicando la presencia de puentes de hidrógeno entre los hidroxilos de los residuos de resorcinol. Las bandas entre 1250-1140 cm<sup>-1</sup> y 1000 y 750 cm<sup>-1</sup> son características de la presencia de grupos sulfonatos.

Los espectros de RMN <sup>1</sup>H del Na<sub>4</sub>BRA en CD<sub>3</sub>OD (anexo 1A12) y Na<sub>4</sub>SRA en DMSO (anexo 1A14) mostraron una única señal en 7.19 y 7.00 ppm respectivamente, en la región aromática, lo que indica que i) la reacción de sulfonatometilación ocurrió exclusivamente en las posiciones *orto* a los dos grupos hidroxilos de los anillos de resorcinol ii). todas las posiciones *orto* fueron sulfometiladas y iii). en este solvente solamente hay un conformero. Para ambos solutos puede suponerse que el conformero presente es corona ya que los ocho hidrógenos son equivalentes y no se observa entre ellos ninguna diferenciación.

En D<sub>2</sub>O, se observan dos señales en la región aromática que aparecen en 6.7 y 7.08 ppm para Na<sub>4</sub>BRA (anexo 1 A16) y en 7.24 y 8.05 ppm para Na<sub>4</sub>SRA (anexo 1 A18). Este resultado sugiere la presencia de dos isómeros conformacionales en agua que podrían ser atribuidos a los conformeros corona y bote en interconversión, ya que las dos síntesis fueron llevadas bajo condiciones homogéneas (figura 1.7 a) [1]. La región alifática del espectro RMN-<sup>1</sup>H permite corroborar lo anterior, ya que se puede apreciar la aparición de nuevas señales con respecto a los espectros tomados en CD<sub>3</sub>OD que indica una diferenciación en los hidrógenos alifáticos de los sustituyentes de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA. Un estudio más profundo de estas observaciones en función del solvente y de la temperatura se describe en la siguiente sección.

## **Efecto del solvente y estudio conformacional de los Na<sub>4</sub>RAs en función de la temperatura.**

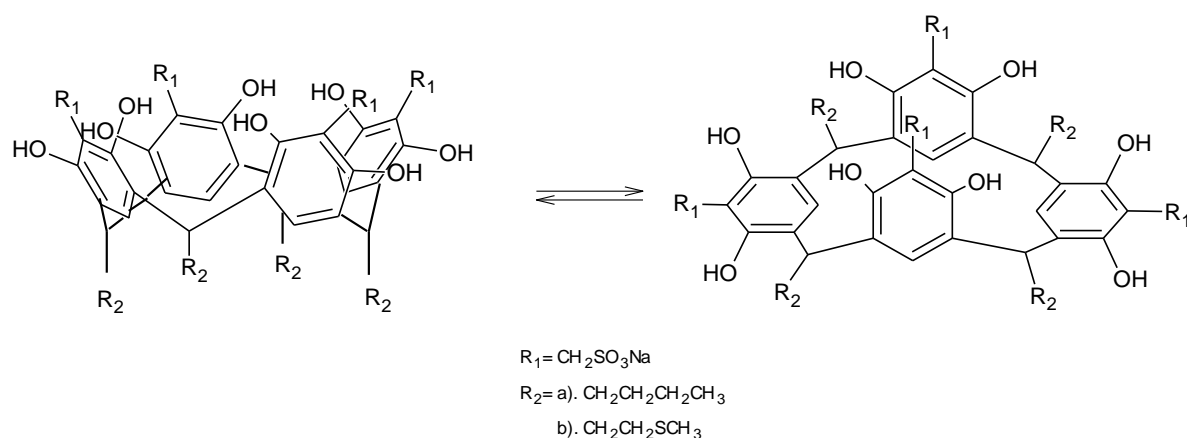
### *a).* Na<sub>4</sub>BRA

De acuerdo con los espectros de RMN <sup>1</sup>H para el Na<sub>4</sub>BRA en CD<sub>3</sub>OD en función de la temperatura (Figura 1.14 *a*), la presencia de una sola señal en la región aromática indica que no se presenta la formación de isómeros conformacionales o configuracionales en este solvente a ninguna de las temperaturas estudiadas. Mientras que en D<sub>2</sub>O se observan las dos señales en la región aromática mencionadas en la sección de caracterización, pero su proporción varía con la temperatura (figura 1.14 *b*). El comportamiento de estas señales con la temperatura sugiere que i) están presentes los isómeros conformacionales corona y bote a las temperaturas de estudio (figura 1.15), ii) una de las conformaciones presentes esta favorecida sobre la otra y iii) la formación de los isómeros conformacionales aumenta con el incremento de la temperatura.

### *a).* Na<sub>4</sub>SRA

Igual que en el caso anterior, el Na<sub>4</sub>SRA en D<sub>2</sub>O presenta dos formas conformacionales (anexo 1A18), que también son encontradas en CD<sub>3</sub>OD. Las dos formas conformacionales fueron asignadas a los isómeros corona y bote (figura 1.15). Mientras en DMSO solo un isómero conformacional fue encontrado. Como se indicó anteriormente, la asignación de señales en los tres solventes se muestra en la figura 1.13.

**Figura 1.15** Formas conformacionales de (a) Na<sub>4</sub>BRA y (b) Na<sub>4</sub>SRA en D<sub>2</sub>O.



La presencia de dos isómeros conformacionales del Na<sub>4</sub>BRA en D<sub>2</sub>O y del Na<sub>4</sub>SRA en D<sub>2</sub>O y CD<sub>3</sub>OD puede ser explicada considerando que el agua y el metanol pueden competir por formar puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo de los anillos aromáticos, desestabilizando la conformación corona del macrociclo y dando lugar a la conformación bote. Para Na<sub>4</sub>BRA, el cambio de conformación se ve reflejado, más en los núcleos aromáticos que en los alifáticos, posiblemente debido a que los sustituyentes butil tienden a conservar su dirección (todos cis y todos en posición axial), influenciados por el efecto hidrofóbico de la cadena alquílica. En Na<sub>4</sub>SRA la interacción hidrofóbica se ve disminuida por la presencia del átomo de azufre de la cadena metil(tioetil) lo que provoca una mayor movilidad de los sustituyentes y por tanto una mejor diferenciación de las formas conformacionales de Na<sub>4</sub>SRA comparada con Na<sub>4</sub>BRA.

El aumento de la presencia del conformero menos favorecido con la temperatura puede ser explicado ya que al aumentar la temperatura se ven favorecidas las interacciones soluto-solvente y por tanto la competencia del solvente por formar puentes de hidrogeno con los grupos hidroxilos de los



anillos aromáticos lo que desestabiliza la conformación corona y da lugar a la conformación bote (isómero menos favorecido).

**Propiedades termodinámicas asociadas al proceso de intercambio conformacional corona-bote en agua.**

En agua, las áreas relativas de las señales aromáticas correspondientes a los confórmers bote y corona, permitieron calcular la constante de equilibrio conformacional  $K_{\text{conf}}$ , considerando que la relación de áreas es igual a la relación de concentraciones de los confórmers, es decir  $K_{\text{conf}} = [\text{bote}]/[\text{corona}]$ . Los valores de  $K_{\text{conf}}$  a las diferentes temperaturas, se muestran en la tabla 1.2 para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA.

**Tabla 1.2.** Valores de  $K_{\text{conf}}$ , corona  $\rightleftharpoons$  bote, de los Na<sub>4</sub>RAs en agua, en función de la temperatura.

		$K_{\text{conf}}$ corona $\rightleftharpoons$ bote							
T/K	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	318.15	
Na <sub>4</sub> BRA	0.065		0.043	0.033	0.026	0.019	0.017		
Na <sub>4</sub> SRA		0.053	0.43		0.35	0.27		0.22	

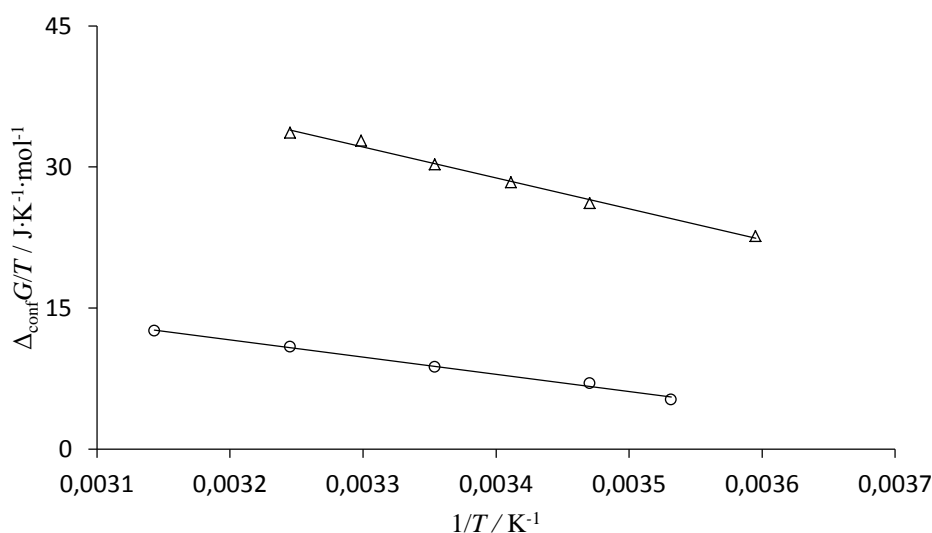
Los resultados de la tabla 1.2 muestran que a todas las temperaturas  $K_{\text{conf}} < 1$ , lo que indica que el confórmero corona está más favorecido que el confórmero bote a todas las temperaturas. Adicionalmente, la energía libre de Gibbs asociada al proceso de interconversión corona-bote se calculó usando la siguiente expresión usual:

$$\Delta_{\text{conf}}G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{conf}} \quad (1.1)$$

El  $\Delta_{\text{conf}}H^\circ$  fue obtenido a partir de la pendiente de la gráfica de  $\frac{\Delta_{\text{conf}}G^\circ}{T}$  vs  $\frac{1}{T}$  (figura 1.16), de acuerdo con la siguiente expresión tipo van't Hoff:

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta_{\text{conf}}G^\circ}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\Delta_{\text{conf}}H^\circ \quad (1.2)$$

**Figura 1.16.** Gráfica de  $\frac{\Delta_{\text{conf}}G^\circ}{T}$  versus  $1/T$  para la interconversión coronabote de ( $\Delta$ )  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y ( $\circ$ )  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en agua.



El valor de  $\Delta_{\text{conf}}S^\circ$  fue obtenido a partir de los valores de  $\Delta_{\text{conf}}H^\circ$  y  $\Delta_{\text{conf}}G^\circ$  a 298.15 K usando la relación usual:

$$\Delta_{\text{conf}}G^\circ = \Delta_{\text{conf}}H^\circ - T\Delta_{\text{conf}}S^\circ \quad (1.3)$$

Los valores de  $\Delta_{\text{conf}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{conf}}S^\circ$  y  $\Delta_{\text{conf}}G^\circ$  a 298.15K se muestran en la tabla 1.3 para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$ .

**Tabla 1.3.** Parámetros termodinámicos  $\Delta_{\text{conf}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{conf}}S^\circ$  y  $\Delta_{\text{conf}}G^\circ$  para la interconversión corona-bote de Na<sub>4</sub>RAs en agua.

	$\Delta_{\text{conf}}G^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{conf}}H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{conf}}S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Na <sub>4</sub> BRA	9.0	32.8	79.7
Na <sub>4</sub> SRA	2.6	18.3	52.7

Los resultados de la tabla 1.3 muestran que para los dos Na<sub>4</sub>RAs el  $\Delta_{\text{conf}}G^\circ > 0$ . Los signos positivos de  $\Delta_{\text{conf}}G^\circ$ , obtenidos para los procesos de interconversión corona-bote de los Na<sub>4</sub>RAs indican que estos compuestos prefieren la conformación corona sobre la conformación bote. Adicionalmente la diferencia entre la energía libre del proceso de interconversión corona-bote de los Na<sub>4</sub>RAs ( $\Delta_{\text{conf}}G^\circ(\text{Na}_4\text{SRA}) - \Delta_{\text{conf}}G^\circ(\text{Na}_4\text{BRA})$ ) es  $-6.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  lo que confirma lo que se había mencionado anteriormente, que para Na<sub>4</sub>SRA el intercambio conformacional es más favorable que para el Na<sub>4</sub>BRA.

Para los dos Na<sub>4</sub>RAs,  $\Delta_{\text{conf}}H^\circ > 0$ , siendo  $\Delta_{\text{conf}}H^\circ(\text{Na}_4\text{SRA}) < \Delta_{\text{conf}}H^\circ(\text{Na}_4\text{BRA})$ . Los valores positivos de  $\Delta_{\text{conf}}H^\circ$  encontrados en el proceso de interconversión conformacional sugieren que hay mayores interacciones en el confórmero corona comparado con el bote. Estas interacciones pueden ser puentes de hidrogeno intramoleculares por la parte superior del macrociclo, interacciones solvente-solvente e interacciones de Van der Waals entre las cadenas del borde inferior del resorcinareno. La diferencia de  $\Delta_{\text{conf}}H^\circ(\text{Na}_4\text{SRA}) - \Delta_{\text{conf}}H^\circ(\text{Na}_4\text{BRA})$  es  $-14.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  lo que sugiere la presencia de interacciones soluto-solvente más favorables en Na<sub>4</sub>SRA que en Na<sub>4</sub>BRA. Lo anterior puede ser explicado ya que los azufres de las

cadenas del borde inferior de Na<sub>4</sub>SRA pueden formar puentes de hidrogeno con el agua.

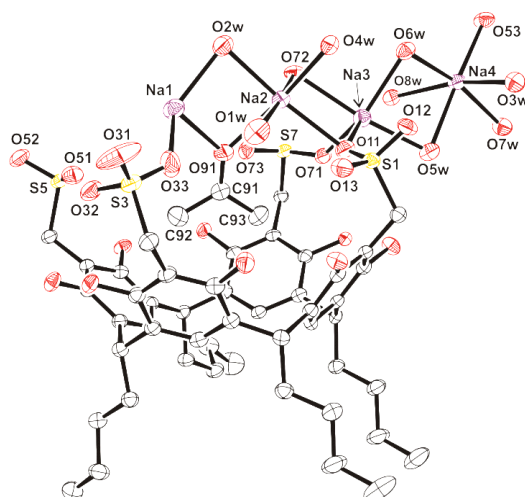
De la misma forma,  $\Delta_{\text{conf}}S^\circ > 0$  para el proceso de interconversión coronabote de los Na<sub>4</sub>RAs. Los valores positivos de  $\Delta_{\text{conf}}S^\circ$  sugieren que las soluciones del confórmero corona son más organizadas comparadas con las soluciones del confórmero bote.

### **Cristalografía**

El análisis por difracción de rayos X indica que el compuesto Na<sub>4</sub>BRA cristaliza con ocho moléculas de agua y dos moléculas de acetona similar a un polímero de coordinación unidimensional [20]. La unidad asimétrica de la estructura cristalina se muestra en la figura 1.17.

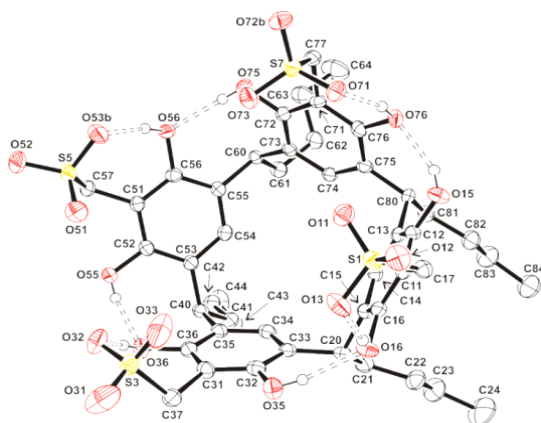
Los valores de las longitudes de enlace y los ángulos se muestran en los anexos (1A19). El Na<sub>4</sub>BRA adopta una configuración *rccc* con las cuatro cadenas butil del sustituyente en el borde inferior del macrociclo. Esta configuración ha sido también observada en otros resorcin[4]arenos [21, 22, 23]. Las longitudes de enlace y ángulos son similares a los encontrados para los resorcin[4]arenos de las referencias anteriormente citadas, con C...C distancias diagonales de C(14)...C(54) 5.198(6), C(34)...C(74) 5.162(4), C(20)...C(60) 7.152(5) y C(40)...C(80) 7.249(5) Å [21,23,24] .

**Figura 1.17.** Unidad asimétrica de estructura cristalina para Na<sub>4</sub>BRA (elipsoide térmico a un nivel de 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno y las moléculas de acetona son omitidos por claridad. Transformaciones de simetría: (a) x, y+1, z.



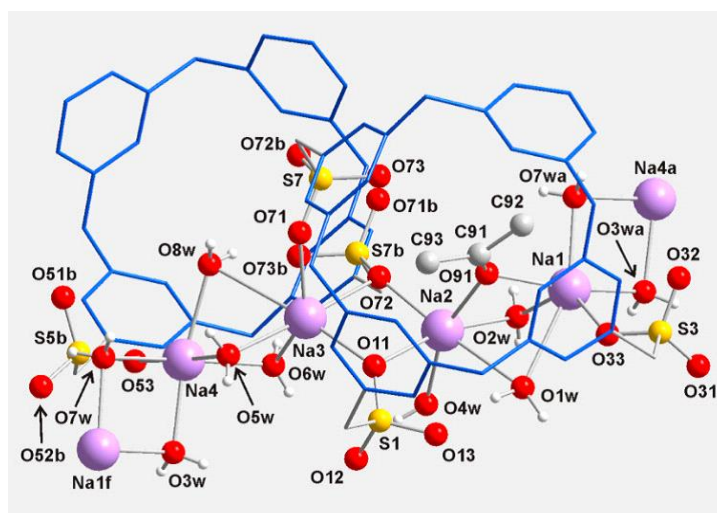
Los grupos metilsulfonato están localizados en el borde superior del resorcin[4]areno y forman puentes de hidrógeno O-H...O con los grupos hidroxilo unidos al mismo residuo de resorcinol ( figura 1.18, anexo 1A20).

**Figura 1.18.** Residuos de resorcinol en Na<sub>4</sub>BRA (elipsoide térmica al 50% de nivel de probabilidad).Metil, metilen e hidrógenos aromáticos son omitidos por claridad. Las interacciones de hidrógeno relevantes son mostradas. Código de simetría (b)  $-x+1, -y, -z+1$ .



Adicionalmente se observa que los grupos sulfonato están coordinados a los átomos de sodio, construyendo infinitas cadenas de centros de sodio unidas por agua, acetona o fragmentos de sulfonato como se muestra en la figura 1.19. Otros sistemas con centros de sodio han sido también encontrados con calixarenos sulfonados [25, 26].

**Figura 1.19.** Perspectiva de Na<sub>4</sub>BRA. Residuos de resorcinol son mostradas en azul. Cadenas C-butil y átomos de hidrógeno no provenientes de agua son omitidos por claridad. Código de simetría (a) x, y+1, z; (b) -x+1, -y,-z+1; (f) x,y-1,z.



Centrando la atención en una de estas cadenas, se puede observar que, el átomo de sodio Na(1) es hexacoordinado y está unido a un átomo de oxígeno O(33) de un grupo sulfonato S(3), cuatro moléculas de agua O (1w), O(2w),O(3w) y O(7w) y a un átomo de oxígeno O(91) de una molécula de acetona. Las longitudes de enlace Na (1)-O están en el rango 2.281 (3)-2.375(3)Å y concuerdan bien para enlaces de coordinación sodio-oxígeno (26), excepto la interacción de largo alcance Na(1)-O(1w) de 2.863(4) Å. Si

esta longitud de enlace no es considerada, la geometría de coordinación para el Na(1) puede ser descrita como bipiramidal trigonal distorsionada. En esta geometría los átomos O(33), O(2w) y O(7w) ocupan la posición ecuatorial (la suma de ángulos subtendidos al centro de Na(1) en el plano ecuatorial es igual a 360.0°) y los átomos O(91) y O(3w) están en la sitios de coordinación axial con O(91)-Na(1)-O(3w) ángulos de 169.4(1)°. El átomo de oxígeno O(1w) podría estar tapando la cara triangular formado por O(33), O(91) and O(2w).

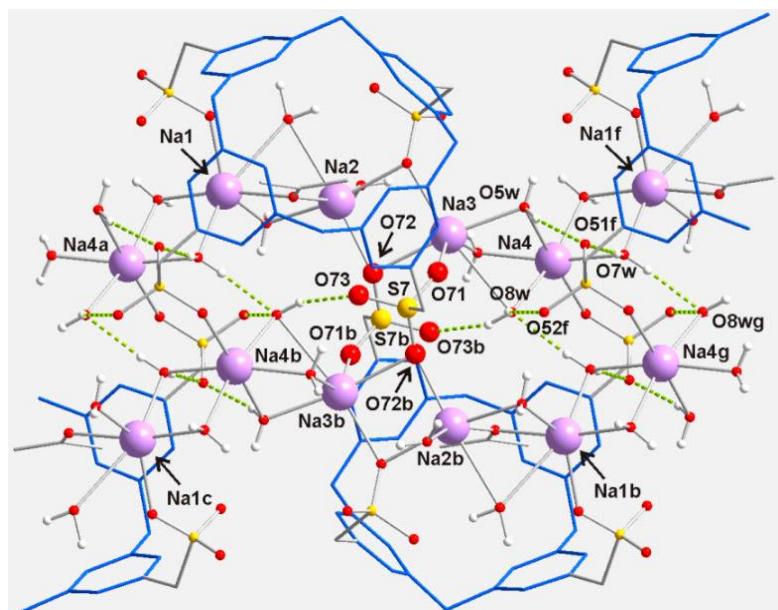
El átomo de sodio Na(3) también es hexacoordinado con tres átomos de oxígeno O(11), O(71) and O(72) de los grupos sulfonato y tres moléculas de agua O(5w), O(6w) y O(8w). Las distancias Na(3)-O, 2.349(3)-2.514(3) Å, son las típicas para enlaces de sodio-oxígeno (26 Asfari), excepto la longitudes del enlace Na(3)-O(8w) at 2.887(3) Å. La geometría de Na(3) es similar a la descrita para Na(1) es decir geometría bipiramidal trigonal distorsionada. Los átomos O(72) y O(5w) están localizados en las posiciones axiales, mientras O(11), O(71) y O(6w) ocupan el plano ecuatorial con una suma de ángulos de 359.1°. El átomo de oxígeno O(8w) podría estar tapando la cara formada por O(71), O(5w) and O(6w).

Los átomos de sodio Na(2) y Na(4) también son hexacoordinados, aunque su geometría es mejor descrita como octaédrica distorsionada. Na(2) está unido a dos átomos de oxígeno O11 y O72 de residuos de sulfonato, tres moléculas de agua (O(1w), O(2w) and O(4w)) y al átomo de oxígeno O(91) de una molécula de acetona. La esfera de coordinación de Na(4) comprende un átomo de oxígeno O(53) de un grupo sulfonado y cinco moléculas de agua O(3w), O(5w), O(6w), O(7w) y O(8w). Los ángulos O-Na(2)-O and O-Na(4)-O en posiciones contiguas están en los rangos 72.6(1)-104.9(1)° y 75.6(1)-103.3(1)° respectivamente. Las distancias Na(2)-O and Na(4)-O,

están comprendidas entre 2.327(3)-2.729(4) and 2.355(3)-2.495(3) Å, y son similares a las otras longitudes de enlace sodio-oxígeno en la estructura.

Esta cadena de átomos de sodio está conectada por medio de dos grupos sulfonato puenteados, correspondientes a S(7) and S(7)b y puentes de hidrógeno O-H...O (anexo 1A21), definiendo un sistema de dos cadenas paralelas (figura 1.20).

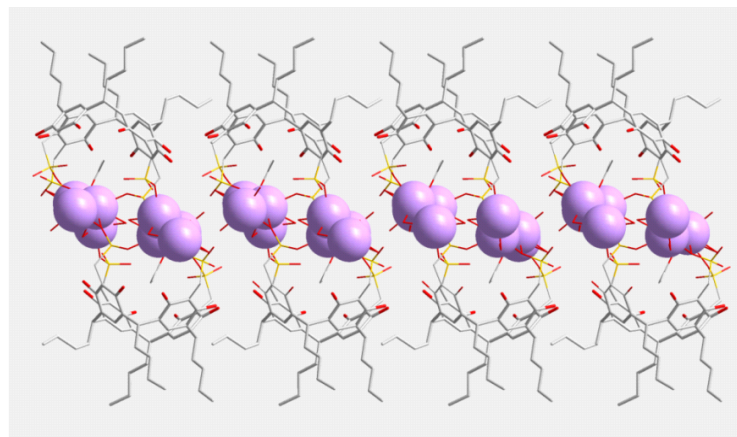
**Figura 1.20.** Perspectiva de doble cadena de átomos de sodio para Na<sub>4</sub>BRA. Ciclos de resorcinarenil son mostrados en azul. Los átomos de sodio son mostrados como esferas purpura. Simetría de transformación (a) x, y+1, z; (b) -x+1, -y, -z+1; (c) -x+1, -y+1, -z+1; (f) x, y-1, z; (g) -x+1, -y-1, -z+1.



Esta doble cadena está cubierta por unidades de resorcin[4]areno dando lugar a un largo arreglo de centros de sodio y macrociclos en una dimensión. Nuevos puentes de hidrógeno O-H...O establecidos entre las dobles cadenas producen capas (figura 1.21) que ayudan a formar un empaqueo de bicapa hidrofílica- hidrofóbica alternada.



**Figura 1.21.** Vista perspectiva de una capa para Na<sub>4</sub>BRA. Empacado de bicapa hidrofílica-hidrofóbica alternada. Los átomos de sodio son mostrados como esferas purpuras.



## 1.5. Conclusiones

Tres nuevos resorcin[4]arenos, BRA, Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA, fueron sintetizados y caracterizados usando análisis termogravimétrico, HPLC y diferentes técnicas espectroscópicas como MS, FT-IR, RMN y DRX. Los resultados indican que los Na<sub>4</sub>RA son sólidos trihidratados a temperatura ambiente y que Na<sub>4</sub>BRA cristaliza con 8 moléculas de agua y dos de acetona, en una mezcla de estos dos solventes, adoptando una conformación de corona con los sustituyentes en la configuración *rccc*. El análisis por DRX de Na<sub>4</sub>BRA muestra que los átomos de sodio son hexacoordinados y que forman cadenas unidas por agua, acetona y fragmentos de grupos sulfonato de dos resorcin[4]arenos, conduciendo a un sistema de doble cadena en una dimensión, que mediante la formación de nuevos puentes de hidrogeno producen capas hidrofílica-hidrofóbica alternadas. La presencia de dos isómeros conformacionales en D<sub>2</sub>O para Na<sub>4</sub>BRA y en D<sub>2</sub>O y CD<sub>3</sub>OD para Na<sub>4</sub>SRA fue demostrada por RMN <sup>1</sup>H. El análisis de estos espectros y las

condiciones homogéneas de síntesis indican que las formas conformacionales en equilibrio corresponden a los isómeros bote y corona. En CD<sub>3</sub>OD y en DMSO para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA respectivamente solo el confórmero corona es observado, lo que indica que el solvente juega un rol importante en las formas conformacionales de los Na<sub>4</sub>RAs. El papel del solvente fue interpretado en términos de la competencia por formar puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilos de los anillos aromáticos y la tendencia de las cadenas de los sustituyentes en el borde bajo del resorcin[4]reno por permanecer en dirección axial debido a interacciones de Van der Waals. El proceso de intercambio conformacional corona-bote en agua fue estudiada a varias temperaturas, los valores de  $K_{\text{conf}}$  permiten sugerir que la conformación preferida en los dos Na<sub>4</sub>RAs es la corona. La comparación de los valores de  $\Delta_{\text{conf}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{conf}}S^\circ$  y  $\Delta_{\text{conf}}G^\circ$  a 298.15K para los dos solutos permiten concluir que el proceso de intercambio conformacional es más favorable para Na<sub>4</sub>SRA comparado con Na<sub>4</sub>BRA.

## 1.6. Bibliografía

1. P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, Resorcinarenes, *Tetrahedron*, 52 (1996) 2663-2704.
2. L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcanale, J. Weiser, J.A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram, Host-Guest Complexation. 48. Octol Building Blocks for Cavitands and Carcerands, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 1305-1312.
3. A.G.S. Hogberg, Two stereoisomeric macrocyclic resorcinol-acetaldehyde condensation products, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4498-4500.

4. M. Hedidi, S.M. Hamdi, T. Mazari, B. Boutemour, C. Rabia, F. Chemat, M. Handi, Microwave-assisted synthesis of calix[4]resorcinarenes, *Tetrahedron*, 62 (2006) 5652-5655.
5. V. K. Jain, P. H. Kanaiya, Chemistry of calix[4]resorcinarenes, *Russ. Chem. Rev.* 80 (2011) 75-102.
6. F. Weinelt, H. J. Schneider, Host-Guest chemistry. Mechanisms of macrocycle genesis. The condensation of resorcinol with aldehydes, *J. Org.Chem*, 56,(1991) 5527-5535.
7. E.Kh. Kazakova, N.A. Makarova, A.U. Ziganshina, L.A. Muslinkin, A.A. Muslinkin, W.D. Habicher, Novel water-soluble tetrasulfonatomethylcalix[4]resorcinarene. *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 10111-10115.
8. E. Kh. Kazakova, A. U. Ziganshina, L. A. Muslinkina, J. E. Morozova, N. A. Makarova, A.R. Mustafina, W. D. Habicher, The Complexation Properties of the water-Soluble Tetrasulfonatomethylcalix[4]resorcinarene toward  $\alpha$ -aminoacids, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 43 (2002) 65-69.
9. A. R. Mustafina, S. V, Fedorenko, N. A. Makarova, E. Kh. Kazakova, Z.G. Bazhanova, V.E. Kataev, A. I. Konovalov. The Inclusion Properties of a New Watersoluble Sulfonated Calix[4]resorcinarene towards Alkylammonium and N-Methylpyridinium Cations, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*,40 (2001) 73-76.
- 10.V. V. Syakaev, E. Kh. Kazakova, J. E. Morozova, Y. V. Shalaeva, S. K. Latypov, A. I. Konovalov, Guest controlled aggregation of amphiphilic sulfonatomethylated calix[4]resorcinarenes in aqueous solutions, *J. Colloid interface Sci.* , 370 (2012) 19-26.

- 11.E. Sanabria, M.A. Estes, A. Perez-Redondo, E. Vargas, M. Maldonado, Synthesis and Characterization of Two Sulfonated Resorcinarenes: A New Example of a Linear Array of Sodium Centers and Macrocycles, *Molecules* 20 (2015) 9915-9928.
12. O. Danylyuk, Solid-State complexes of water-soluble calixarenes with biorelevant molecules. Dissertation Ph. D. Studies 2007.
- 13.W. Iwanek, A. Wzorek, Introduction to the chirality of resorcinarenes, *Org. Chem.* 6 (2009) 398-411.
- 14.L. Abis, E. Dalcanale, A. Du Vosel, S. Spera, Nuclear magnetic resonance elucidation of ring-inversion processes in macrocyclic octaols. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* (1990) 2075-2080.
- 15.L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcanale, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram. Host-Guest Complexation. 48. Octol Building Blocks for Cavitands and Carcerands. *J. Org. Chem.* 54 (1989) 1305-1312.
- 16.L.J. Farrugia, WinGX Suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837-838.
- 17.G.M. Sheldrick, A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A.* 64 (2008) 112-122.
- 18.J. W. Steed, C. P. Johnson, C. L. Barnes, R. K. Juneja, J. L. Atwood, S. R. Rebecca, L. Hollis, P. H. Smith, D. L. Clark, Supramolecular Chemistry of *p*-Sulfonatocalix[5]arene: A Water-Soluble, Bowl-Shaped Host with a Large Molecular Cavity, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1995, 11426-11433.
- 19.O. Danylyuk, F. Perret, A. W. Coleman, K. Suwinska, The solid-State Complex of para-Sulphonato-Calix[8]Arene Anion with Dimethyl

- ammonium Cations, *The Open Crystallography Journal* 1 (2008) 18-23.
20. Y-B Dong, R. C. Layland, M. D. Smith, N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, H-C Zur, Synthesis and Characterizations of One-Dimensional Coordination Polymers Generated from Cadmium Nitrate and Bipyridine Ligands, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 3056-3060.
21. M. J. Mcldowie, M. Mecerino, B. W. Skelton, A. H. White, Facile Lewis Acid Catalized Synthesis of  $C_4$  Symetric Resorcinarenes. *Org. Lett.* 24 (2000)3869-3871.
22. J. Sun, L. Zhang, R. Yao, C. Yan, Synthesis, crystal structures and complexing properties of tetramethoxyresorcinarene functionalized tetraacylhydrazones. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 79 (2014) 485-494.
23. L. Li, J. Sun, L. Zhang, R. Yao, C. Yan, Crystal structure and fluorescence sensing properties of tetramethoxyresorcinarene functionalized Schiff bases. *J. Mol. Struct.* 1081 (2015) 355-361.
24. O. Pietraszkiewicz, E. Utzig, W. Zielenkiewics, M. Pietraszkiewicz. Thermochemical investigation of some selected solvates of calix[4]resorcinarene, *J. Thermal Anal.* 54 (1998) 249-255.
25. H. R. Webb, M. J. Hardie, C. L. Raston, Scandium (III) Coordination Polymers Containing Capsules Based on Two *p*-Sulfonatocalix[4]arenes. *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 3616-3620.
26. Z. Asfari, J. Harrowfield, P. Thuéry, J. Vicens, Calixarenes as Polyhapto-aromatic Ligands: Alkali Metal Ions and Sulfonated Calixarenes. *Supramol. Chem.* 15 (2003) 69-77.



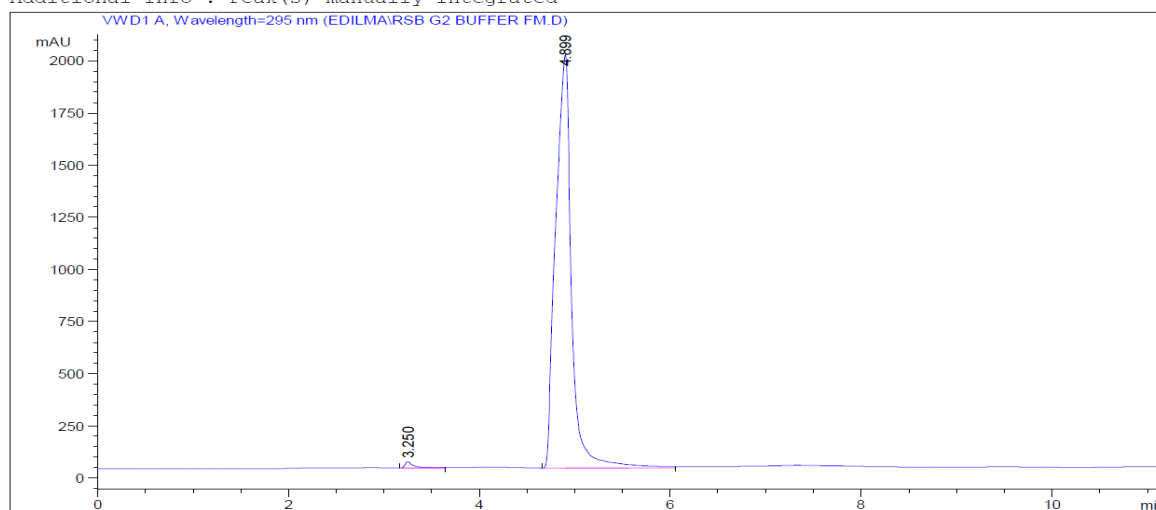
# Síntesis y caracterización estructural de los resorcin[4]arenos sulfonados

## Anexos Capítulo 1

### Anexo 1A1. Cromatograma HPLC de Na<sub>4</sub>BRA.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\EDILMA\RSB G2 BUFFER FM.D  
Sample Name: RSB

```
=====
Acq. Operator   : Edwin Guevara
Acq. Instrument : Instrument 1                      Location : Vial 1
Injection Date  : 9/3/2013 9:44:16 AM
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\METHODS\RESORCINAERENOS.M
Last changed    : 9/3/2013 9:42:42 AM by Edwin Guevara
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\EDILMA\RSB GRADIENTE2.D\DA.M (RESORCINAERENOS.M)
Last changed    : 8/27/2013 3:33:52 PM by Edwin Guevara
                  (modified after loading)
Additional Info  : Peak(s) manually integrated
=====
```



#### Area Percent Report

```
=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====
```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=295 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area mAU	Area %	Height [mAU]	Area %
1	3.250	VV	0.1140	267.36337	1.1547	32.31642	1.1547
2	4.899	BV	0.1934	2.28877e4	98.8453	1975.97339	98.8453

Totals : 2.31551e4 2008.28981

## Anexo 1A2. Cromatograma HPLC de Na<sub>4</sub>SRA.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\EDILMA\IRSTIO(2) G2 BUFFER FM.D

Sample Name: RSB

=====  
Acq. Operator : Edwin Guevara

Location : Vial 1

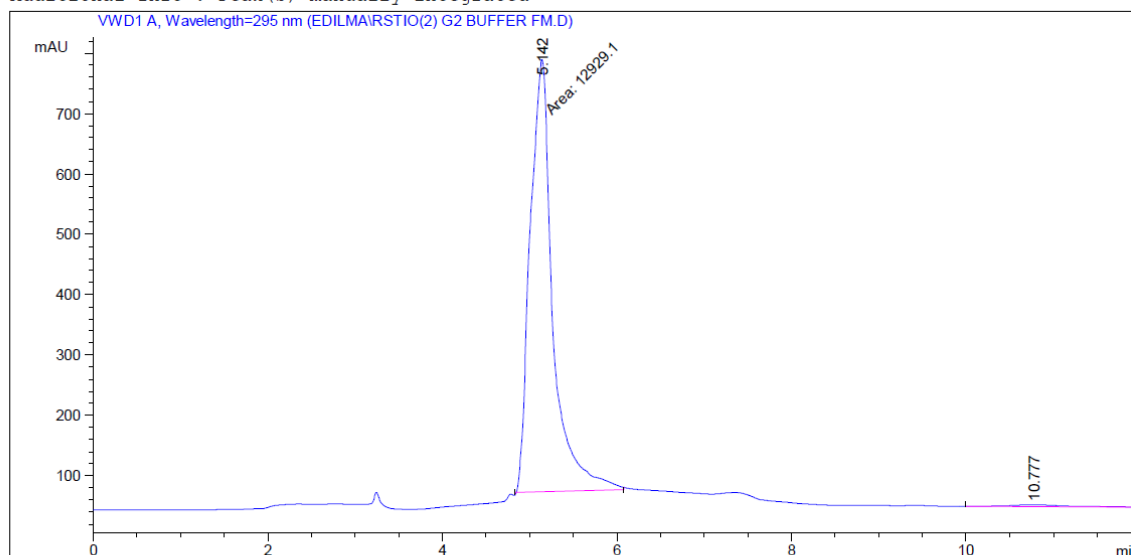
Injection Date : 9/3/2013 12:32:41 PM

Acq. Method : RESORCINAERENOS.M

Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\EDILMA 2015.M

Last changed : 10/29/2015 7:15:05 PM by Edwin Guevara

Additional Info : Peak(s) manually integrated



=====  
Area Percent Report  
=====

Sorted By : Signal  
Multiplier : 1.0000  
Dilution : 1.0000  
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=295 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area mAU *s	Height [mAU]	Area %
1	5.142	MM	0.3009	1.29291e4	716.15753	98.9245
2	10.777	BBA	0.6165	140.56612	3.09069	1.0755

Totals : 1.30697e4 719.24822

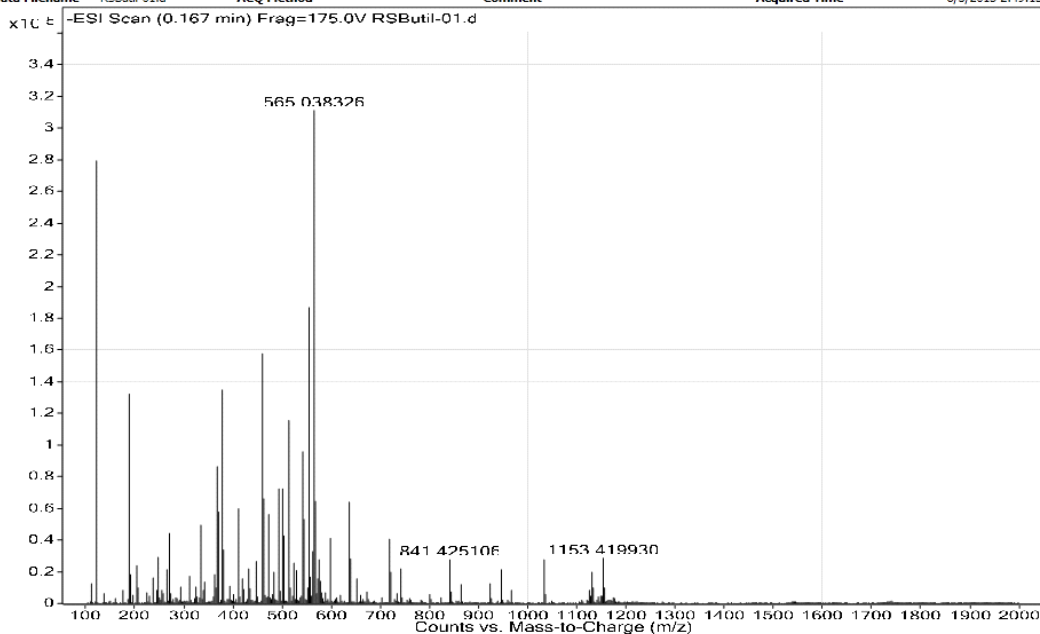
Instrument 1 10/30/2015 2:53:59 PM Edwin Guevara

Page 1 of 1

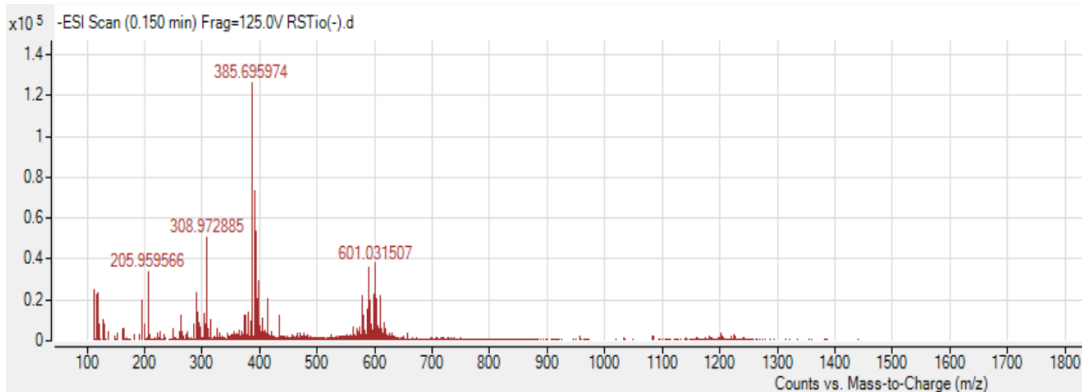


### Anexo 1A3. Espectro de masas de Na<sub>4</sub>BRA

Sample Name	Ensayo	Position	P2-F1	Instrument Name	Instrument 1	User Name	
Inj Vol	5	InjPosition		SampleType	Sample	IRM Calibration Status	Success
Data Filename	RSButil-01.d	ACQ Method		Comment		Acquired Time	8/5/2013 2:49:13 PM

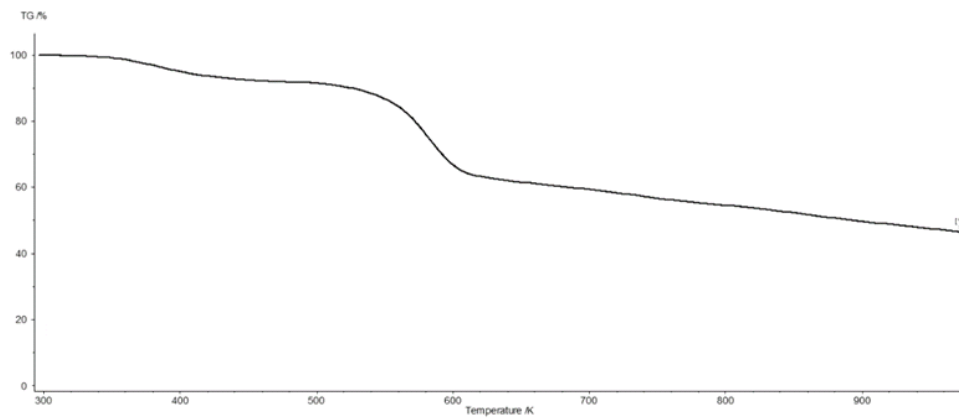


### Anexo 1A4. Espectro de masas de Na<sub>4</sub>SRA

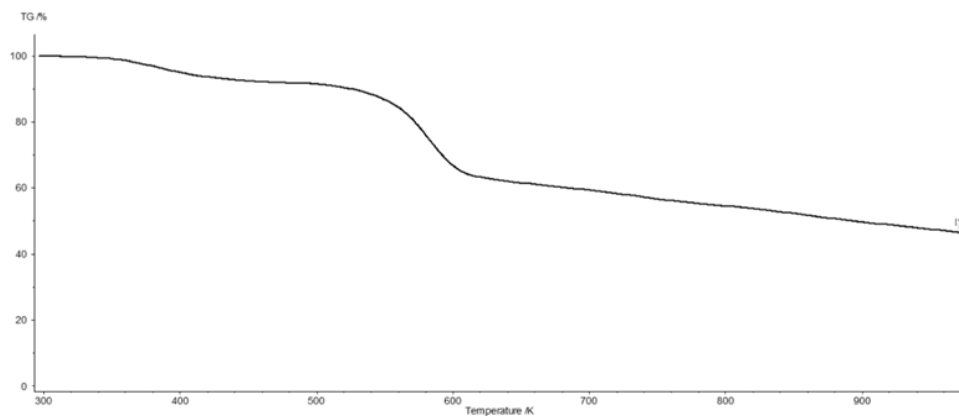


**Anexo 1A5.** Termogramas de resorcin[4]arenos sulfonados (a) Na<sub>4</sub>BRA, (b) Na<sub>4</sub>SRA

(a)



(b)



## Anexo 1A6. Análisis de Karl Fisher para Na<sub>4</sub>BRA.



### INFORME DE ENSAYOS No. MP713091770

Muestra: **RESORCINARENO SULFONADO BUTIL**

Presentación: Frasco de vidrio ámbar y tapa rosca

Lote No.: N/A

Fecha fabricación: 2013-08

Recepción de la muestra: 2013-09-02 Ejecución análisis: 2013-10-02

Nombre cliente: SANABRIA ESPAÑOL EDILMA

Dirección:

Fecha venc.: 2015-08

Emisión informe: 2013-10-03

Ciudad: BOGOTA

Teléfono:

Ensayo	Especificación	Resultado	Método Utilizado
Descripción	NE	Polvo granular de color rosado	Visual
Agua	Máximo 5,0%	Analista 1: 5,4% Analista 2: 5,6%	Karl Fisher - USP 36 NF 31

**Observaciones:** Resultado fuera de especificación, se realiza verificación por un segundo analista

NOTAS: NA: No aplica. NE: No especificado(a). Resultados referidos a la muestra analizada. La muestra analizada se guardará por un tiempo de seis meses a partir de su recepción. Se prohíbe la reproducción parcial de este informe. Se permite en forma total, sin excepción, con aprobación escrita de PROQUIFAR S.A. Los documentos soporte de este informe permanecerán en el archivo de PROQUIFAR S.A. para consulta del cliente.

F01/3PT011

Nombre y Firma Director Técnico

Consuelo Barrera Sandoval

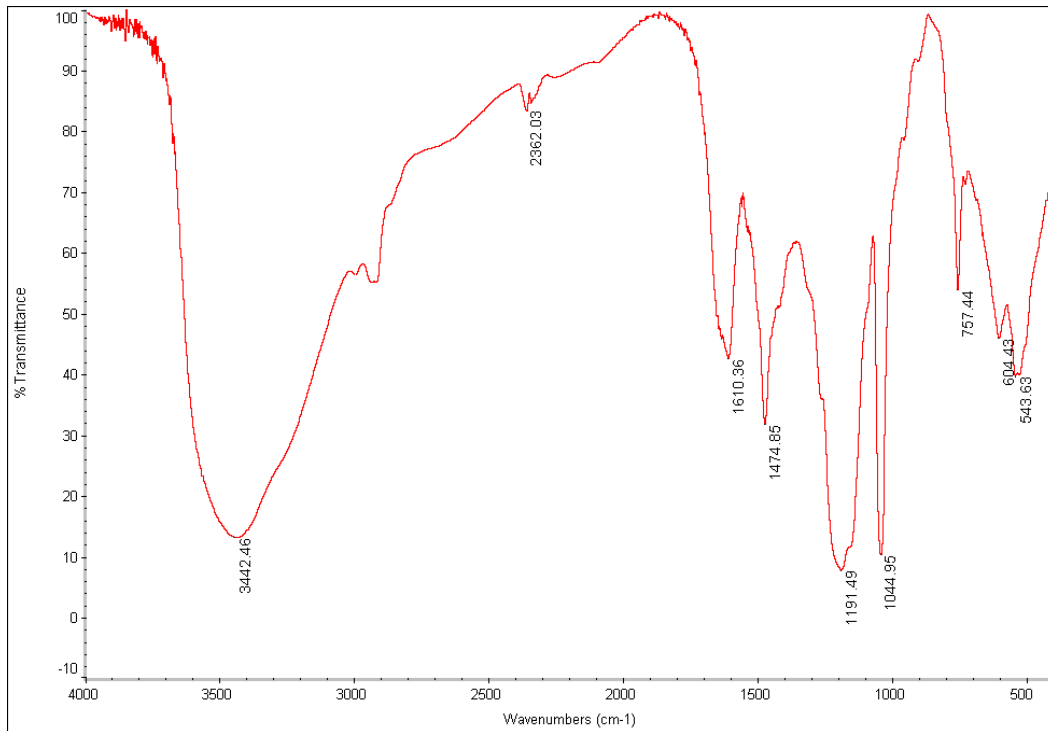
Química Farmacéutica Reg. No. 04009002609861669

Calle 35 No. 21-35 \* PBX:(57-1) 4862000 \* FAX:(57-1) 4862000 Ext. 150 \* Cel. 315 3599544 - 311 8084780

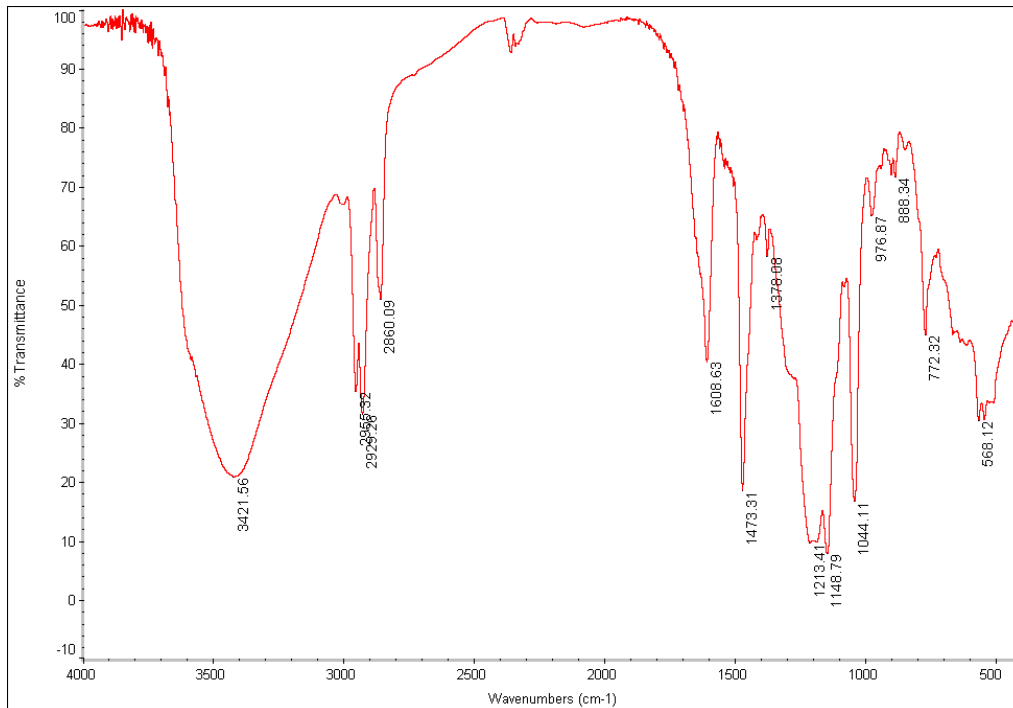
E-mail: proquifar@proquifar.com \* Web site: www.proquifar.com \* Bogotá D.C., Colombia

Página 1 de 1

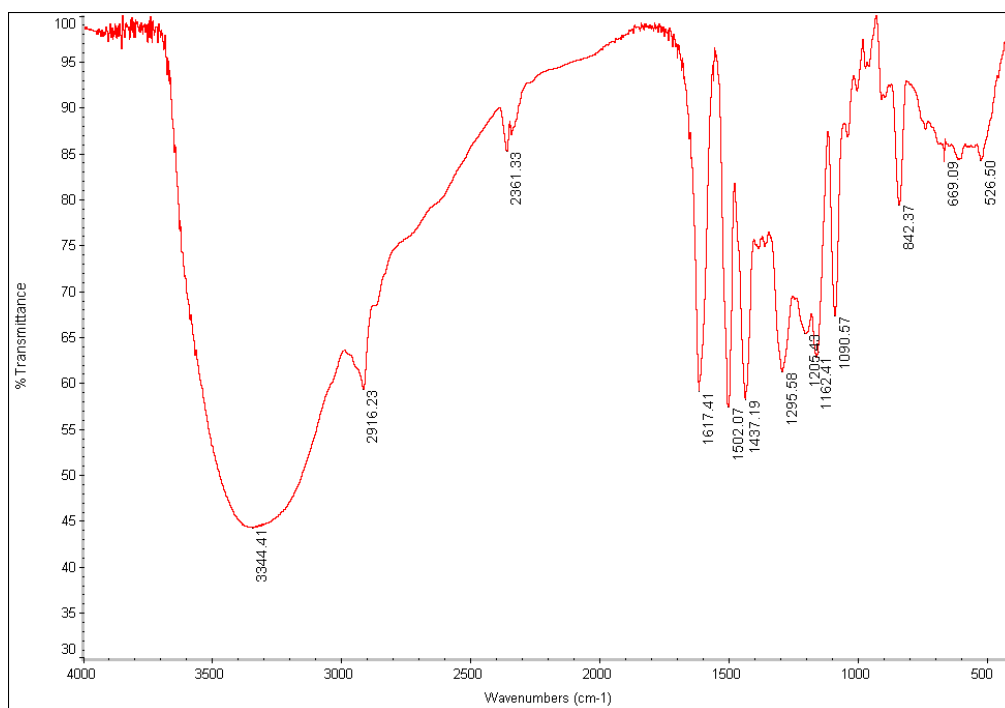
### Anexo 1A7. IR de SRA



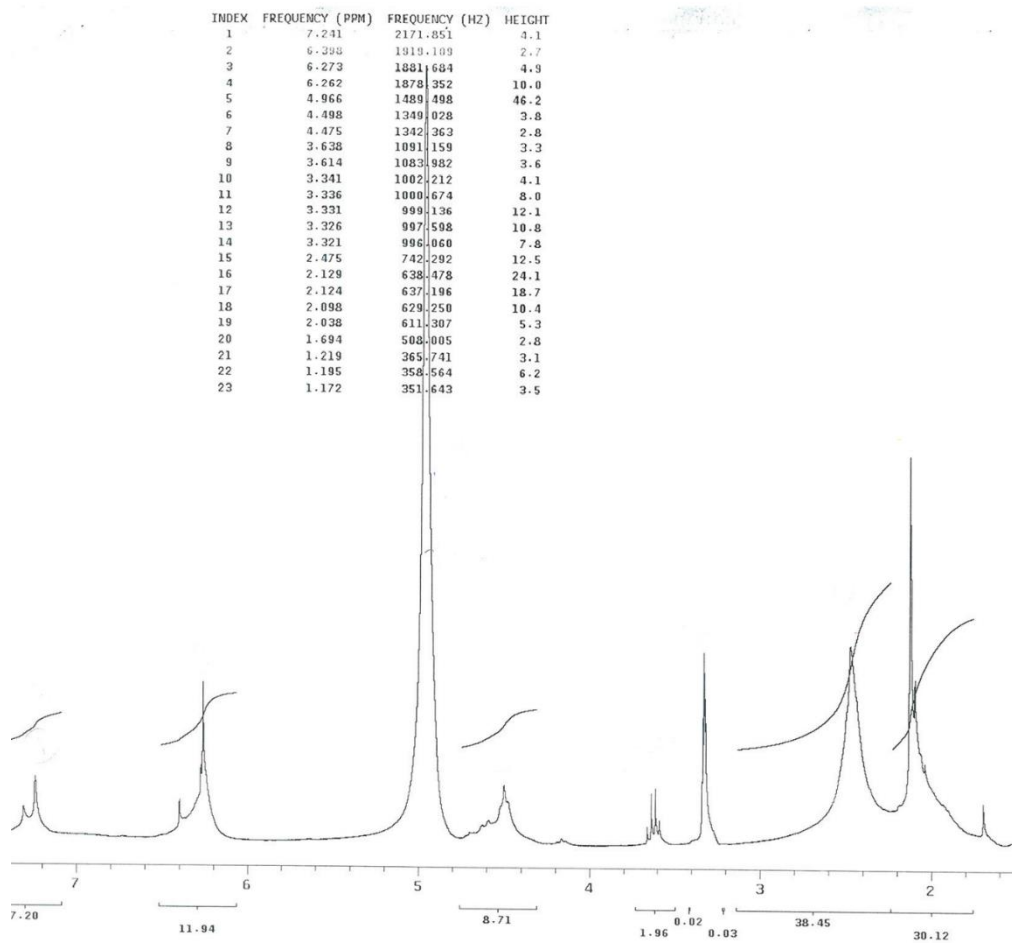
### Anexo 1A8. IR de Na<sub>4</sub>BRA



## Anexo 1A9. IR de Na<sub>4</sub>SRA

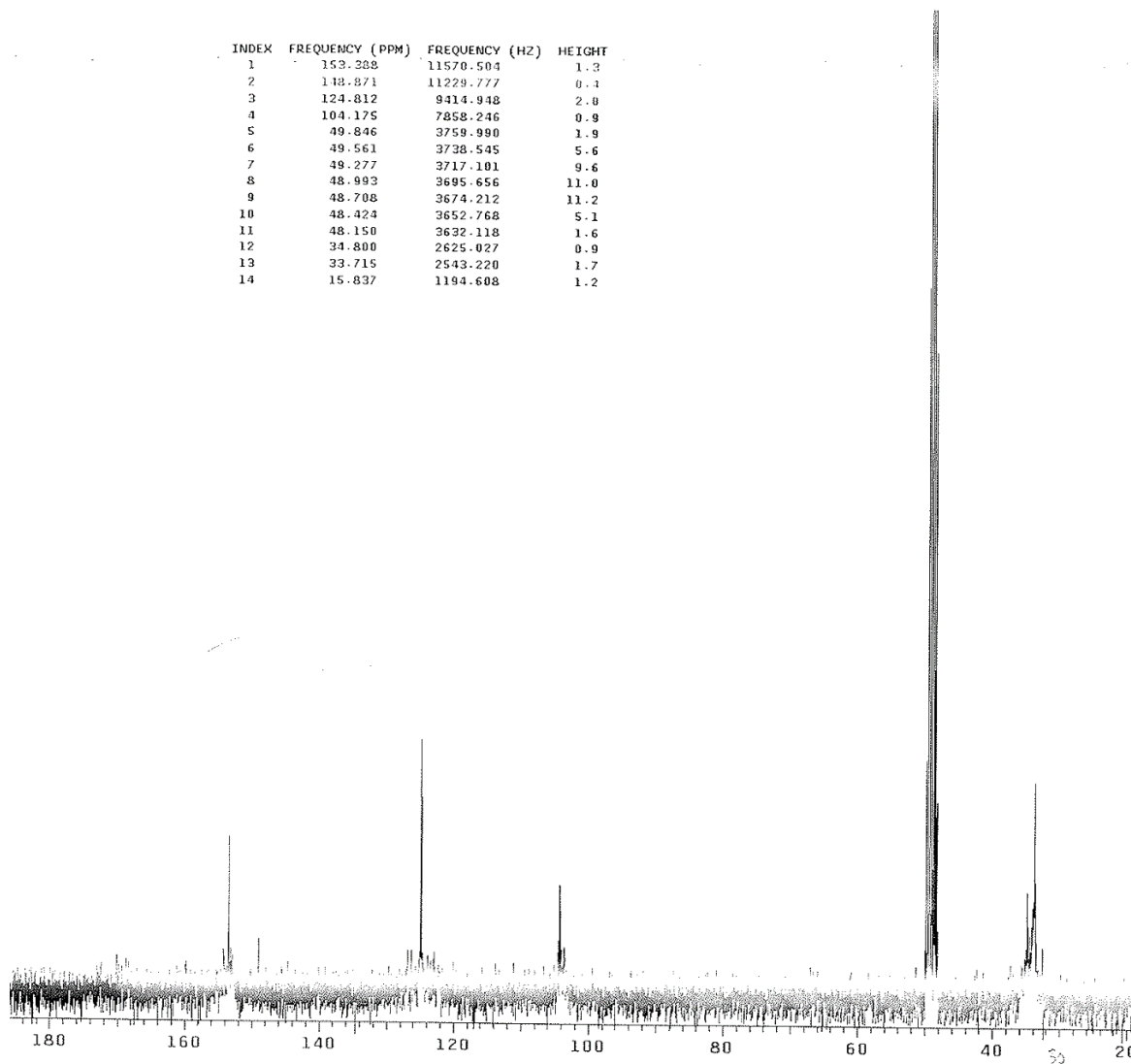


# Anexo 1A10. RMN <sup>1</sup>H SRA en CD<sub>3</sub>OD

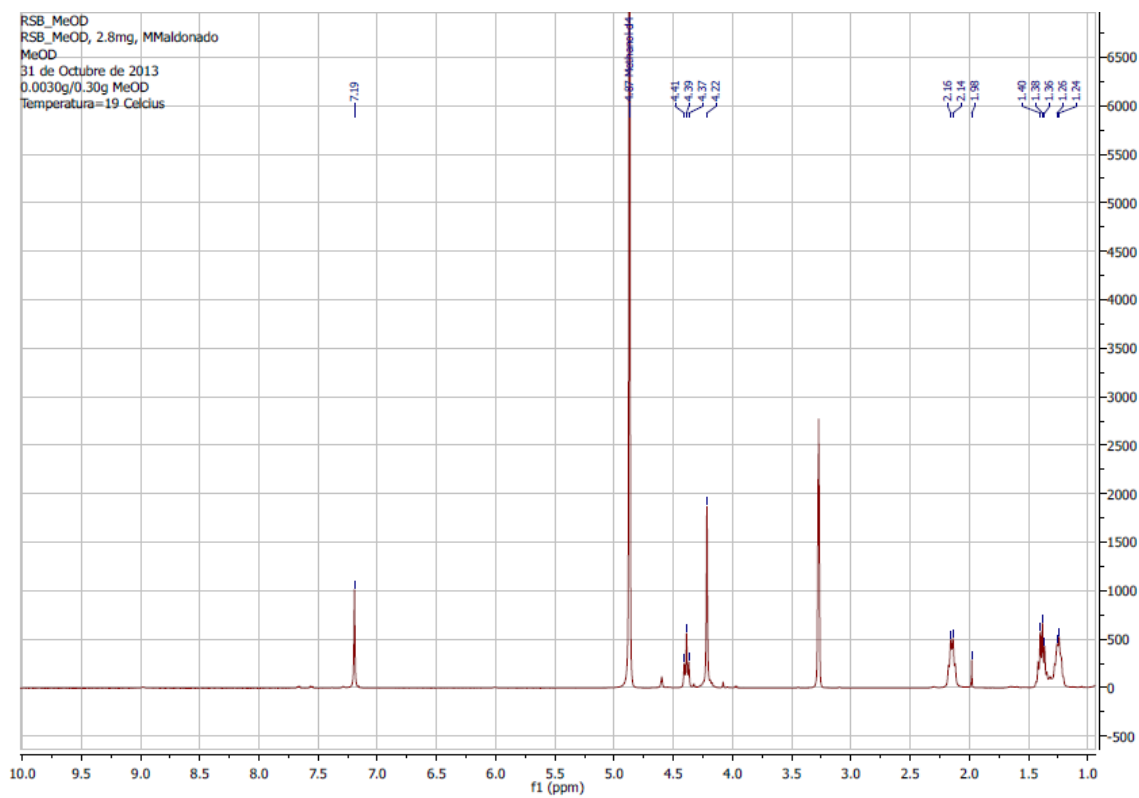


# Anexo 1A11. RMN $^{13}\text{C}$ SRA en $\text{CD}_3\text{OD}$ .

INDEX	FREQUENCY (PPM)	FREQUENCY (HZ)	HEIGHT
1	153.288	11570.504	1.2
2	148.871	11229.777	0.4
3	124.812	9414.948	2.8
4	104.175	7858.246	0.9
5	49.846	3759.980	1.9
6	49.561	3738.545	5.6
7	49.277	3717.101	9.6
8	48.993	3695.656	11.0
9	48.708	3674.212	11.2
10	48.424	3652.768	5.1
11	48.150	3632.118	1.6
12	34.800	2625.027	0.9
13	33.715	2543.220	1.7
14	15.837	1194.608	1.2

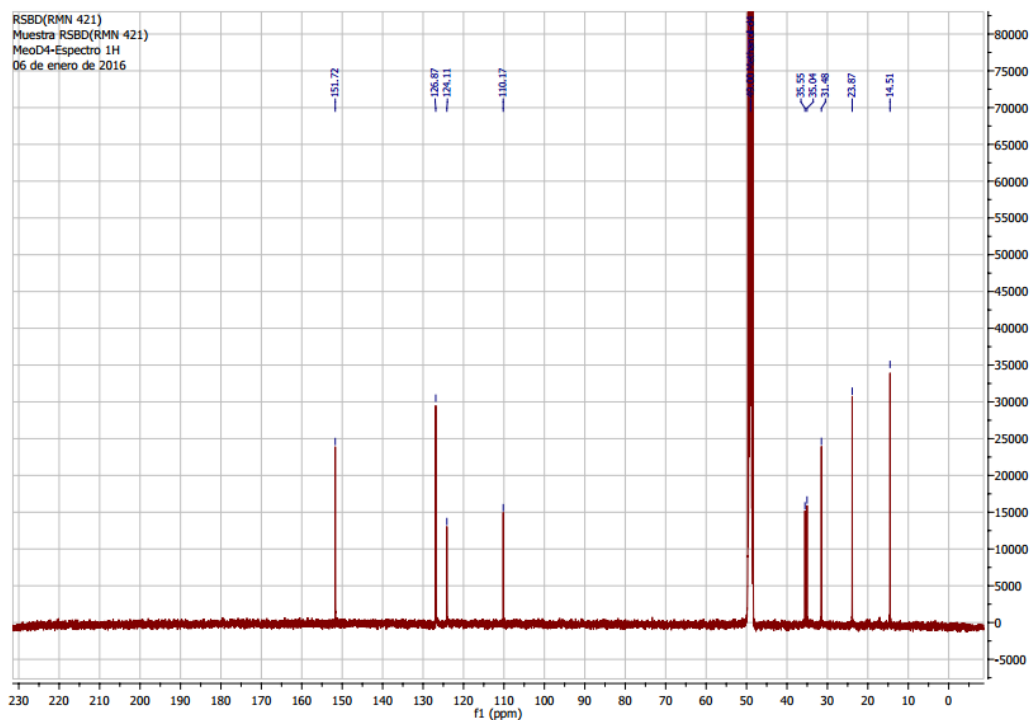


# Anexo 1A12. RMN $^1\text{H}$ Na<sub>4</sub>BRA en CD<sub>3</sub>OD





## Anexo 1A13. RMN $^{13}\text{C}$ Na<sub>4</sub>BRA en CD<sub>3</sub>OD-4

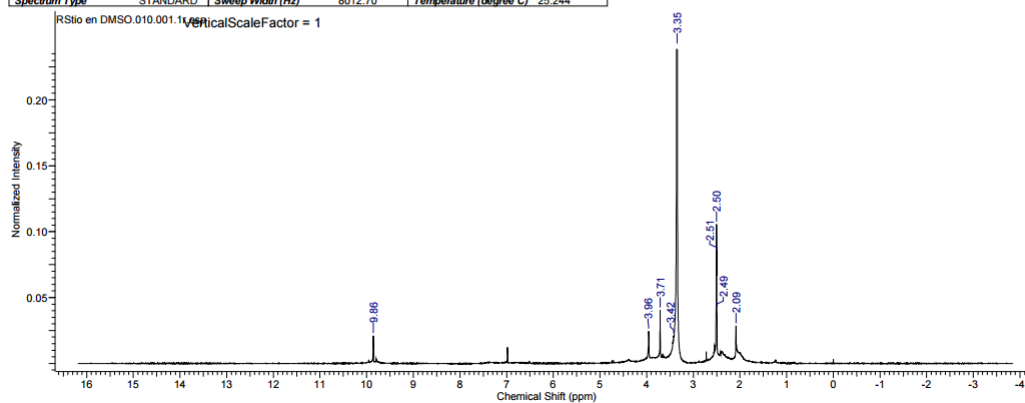


## Anexo 1A14. RMN $^1\text{H}$ Na<sub>4</sub>SRA en DMSO

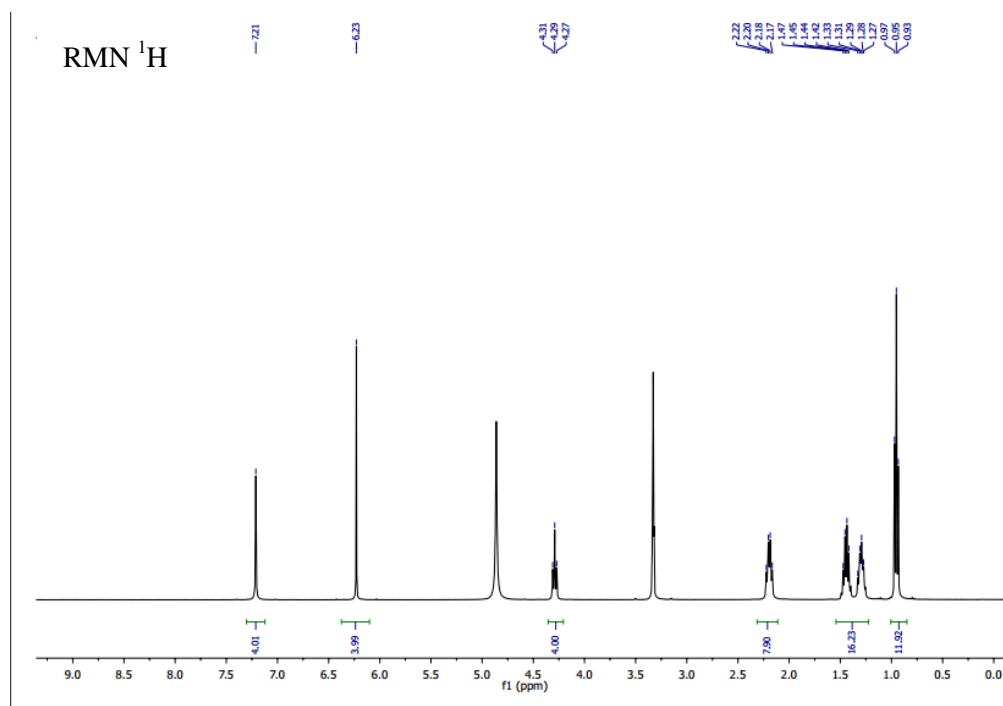
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to [www.acdlabs.com/nmrproc/](http://www.acdlabs.com/nmrproc/)

05/11/2015 18:37:40

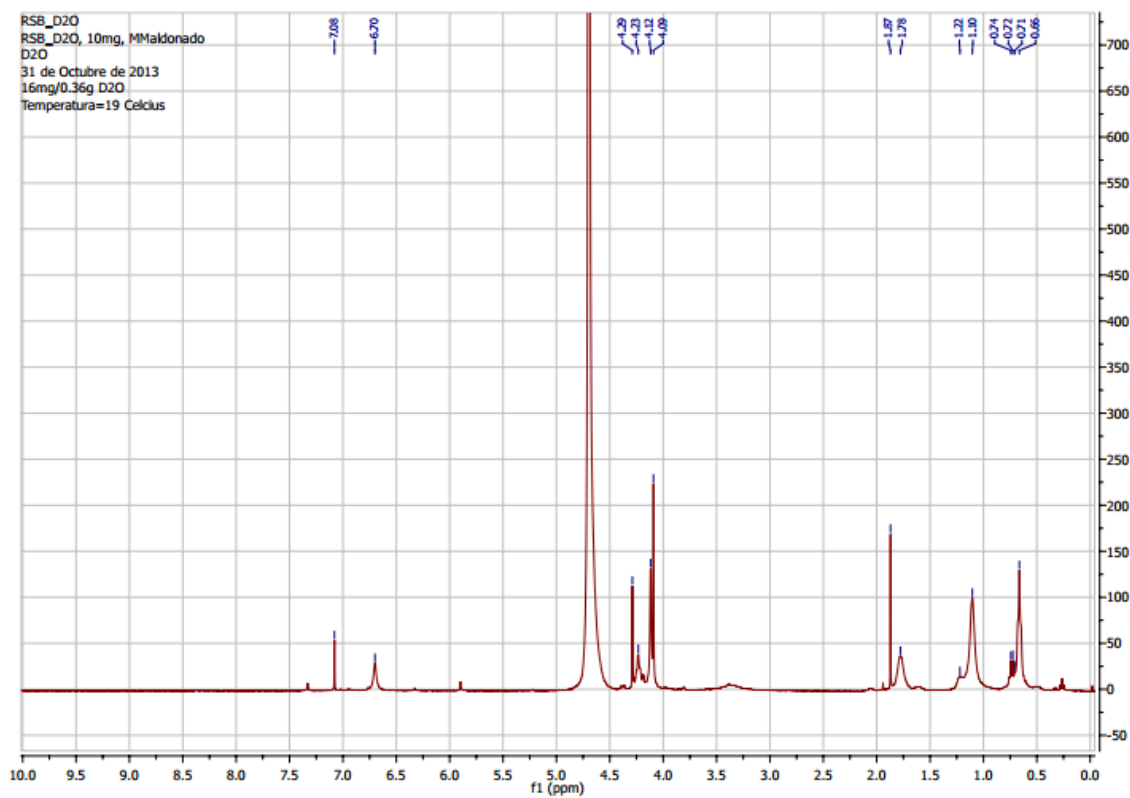
Acquisition Time (sec)	4.0894	Date	05 Nov 2015 13:54:56	Date Stamp	05 Nov 2015 13:54:56
File Name	C:\Users\admin\Documents\Edlma\RSlo en DMSO10\data\11r			Frequency (MHz)	400.13
Number of Transients	16	Origin	spect	Original Points Count	32768
Pulse Sequence	zg30	Receiver Gain	140.11	SW (cyclical) (Hz)	8012.82
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8012.70	Solvent	DMSO-d6
		Temperature (degree C)	25.244	Spectrum Offset (Hz)	2468.9580



### Anexo 1A15. RMN <sup>1</sup>H de BRA en CH<sub>3</sub>OD



### Anexo 1A16. RMN <sup>1</sup>H de Na<sub>4</sub>BRA en D<sub>2</sub>O-2

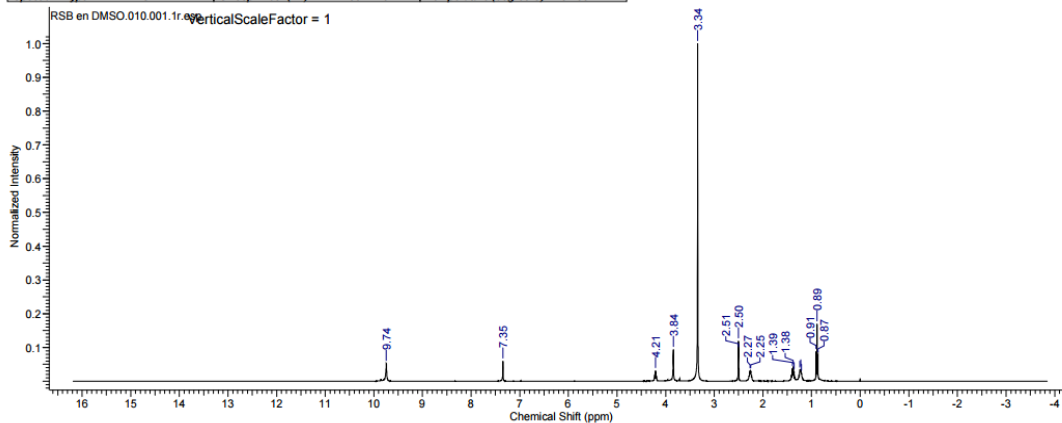


## Anexo 1A17. RMN <sup>1</sup>H de Na<sub>4</sub>BRA en DMSO

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to [www.acdlabs.com/nmrproc/](http://www.acdlabs.com/nmrproc/)

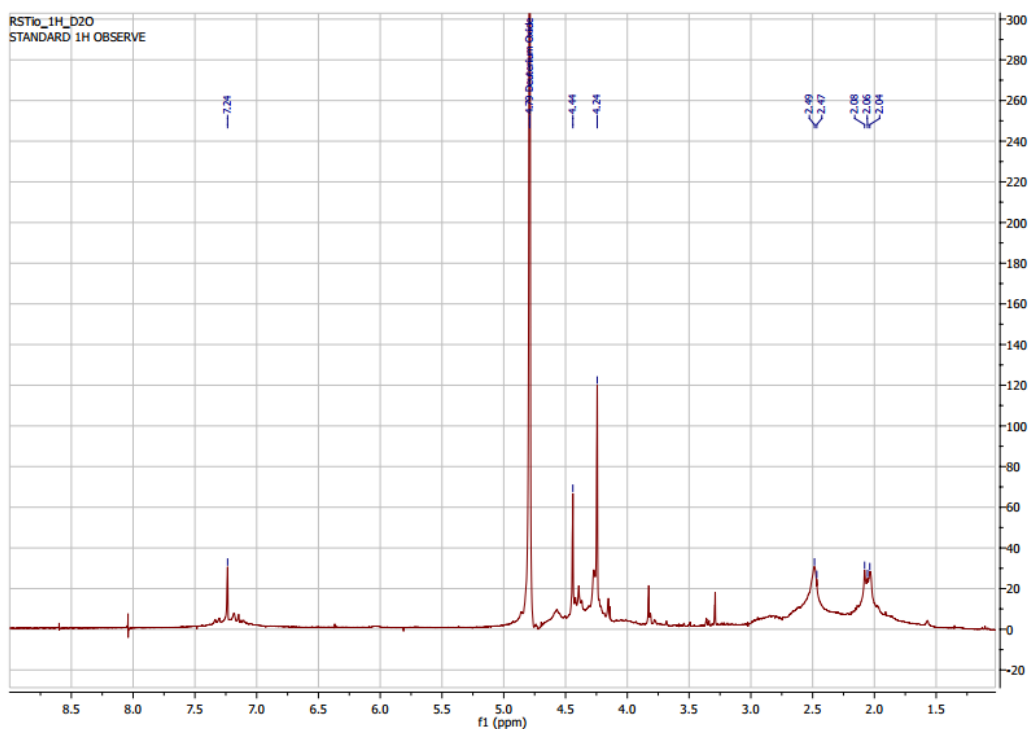
05/11/2015 18:58:48

Acquisition Time (sec)	4.0894	Date	05 Nov 2015 13:50:40	Date Stamp	05 Nov 2015 13:50:40
File Name	C:\Users\admin\Documents\Edilma\RSB en DMSO10\data\111r	Origin	spec	Frequency (MHz)	400.13
Number of Transients	16	Original Points Count	32768	Owner	root
Pulse Sequence	zg30	Receiver Gain	140.11	SW(cyclical) (Hz)	8012.82
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	8012.70	Temperature (degree C)	25.255
				Solvent	DMSO-d6
				Spectrum Offset (Hz)	2468.4375



No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	0.87	347.9	0.0773	5	1.22	489.3	0.0362	9	1.39	558.0	0.0377	13	2.50	1000.7	0.1189
2	0.89	355.3	0.1695	6	1.24	495.6	0.0319	10	2.25	900.1	0.0304	14	2.51	1002.4	0.0929
3	0.91	362.5	0.0879	7	1.36	543.3	0.0286	11	2.27	907.2	0.0304	15	2.51	1004.1	0.0500
4	1.21	483.9	0.0232	8	1.38	550.6	0.0434	12	2.50	998.9	0.0840	16	3.34	1336.8	1.0000
												17	3.84	1537.4	0.0943
												18	4.21	1683.7	0.0315
												19	7.35	2939.2	0.0599
												20	9.74	3898.9	0.0524

## Anexo 1A18. RMN <sup>1</sup>H Na<sub>4</sub>SRA en D<sub>2</sub>O



**Anexo 1A19.** Tabla Longitudes seleccionadas (Å) y ángulos para Na<sub>4</sub>BRA.

<b>Átomos</b>	<b>Longitud (Å)</b>	<b>Átomos</b>	<b>Longitud (Å)</b>
C(14)···C(54)	5.198(±6)	C(20)···C(60)	7.152(±5)
C(34)···C(74)	5.162(±4)	C(40)···C(80)	7.249(±5)
Na(1)-O(33)	2.281(±3)	Na(1)-O(91)	2.375(±3)
Na(1)-O(1w)	2.863(±4)	Na(1)-O(2w)	2.359(±3)
Na(1)-O(3w)a	2.313(±3)	Na(1)-O(7w)a	2.342(±3)
Na(2)-O(11)	2.414(±3)	Na(2)-O(91)	2.337(±3)
Na(2)-O(1w)	2.729(±4)	Na(2)-O(2w)	2.401(±3)
Na(2)-O(4w)	2.350(±3)	Na(2)-O(72)	2.327(±3)
Na(3)-O(11)	2.386(±3)	Na(3)-O(71)	2.349(±3)
Na(3)-O(5w)	2.370(±3)	Na(3)-O(6w)	2.434(±3)
Na(3)-O(8w)	2.887(±3)	Na(3)-O(72)	2.514(±3)
Na(4)-O(3w)	2.355(±3)	Na(4)-O(5w)	2.472(±3)
Na(4)-O(6w)	2.363(±3)	Na(4)-O(7w)	2.368(±3)
Na(4)-O(8w)	2.495(±3)	Na(4)-O(53)	2.369(±3)

Átomos	Ángulos (deg)	Átomos	Ángulos (deg)
O(33)-Na(1)-O(2w)	132.1(±1)	O(33)-Na(1)-O(91)	94.5(±1)
O(33)-Na(1)-O(1w)	60.6(±1)	O(33)-Na(1)-O(3w)a	95.7(±1)
O(33)-Na(1)-O(7w)a	126.0(±1)	O(91)-Na(1)-O(1w)	69.6(±1)
O(91)-Na(1)-O(2w)	86.9(±1)	O(91)-Na(1)-O(3w)a	169.4(±1)
O(91)-Na(1)-O(7w)a	87.6(±1)	O(1w)-Na(1)-O(2w)	75.5(±1)
O(1w)-Na(1)-O(3w)a	118.2(±1)	O(1w)-Na(1)-O(7w)a	157.1(±1)
O(2w)-Na(1)-O(3w)a	88.4(±1)	O(2w)-Na(1)-O(7w)a	101.9(±1)
O(3w)a-Na(1)-O(7w)a	84.2(±1)	O(11)-Na(2)-O(72)	90.8(±1)
O(11)-Na(2)-O(91)	100.0(±1)	O(11)-Na(2)-O(1w)	93.0(±1)
O(11)-Na(2)-O(2w)	166.2(±1)	O(11)-Na(2)-O(4w)	86.8(±1)
O(72)-Na(2)-O(91)	104.9(±1)	O(72)-Na(2)-O(2w)	99.1(±1)
O(72)-Na(2)-O(1w)	175.8(±1)	O(72)-Na(2)-O(4w)	93.8(±1)
O(91)-Na(2)-O(1w)	72.6(±1)	O(91)-Na(2)-O(2w)	86.8(±1)
O(91)-Na(2)-O(4w)	159.9(±1)	O(1w)-Na(2)-O(2w)	77.5(±1)
O(1w)-Na(2)-O(4w)	88.3(±1)	O(2w)-Na(2)-O(4w)	83.0(±1)
O(11)-Na(3)-O(72)	87.1(±1)	O(11)-Na(3)-O(71)	108.1(±1)
O(11)-Na(3)-O(5w)	99.8(±1)	O(11)-Na(3)-O(6w)	112.0(±1)
O(11)-Na(3)-O(8w)	168.9(±1)	O(71)-Na(3)-O(72)	84.2(±1)
O(71)-Na(3)-O(5w)	97.7(±1)	O(71)-Na(3)-O(6w)	139.0(±1)

O(71)-Na(3)-O(8w)	70.0(±1)	O(72)-Na(3)-O(5w)	171.8(±1)
O(72)-Na(3)-O(6w)	89.5(±1)	O(72)-Na(3)-O(8w)	103.5(±1)
O(5w)-Na(3)-O(6w)	83.8(±1)	O(5w)-Na(3)-O(8w)	70.0(±1)
O(6w)-Na(3)-O(8w)	72.3(±1)	O(53)-Na(4)-O(3w)	91.4(±1)
O(53)-Na(4)-O(5w)	175.5(±1)	O(53)-Na(4)-O(6w)	101.1(±1)
O(53)-Na(4)-O(7w)	92.0(±1)	O(53)-Na(4)-O(8w)	103.3(±1)
O(3w)-Na(4)-O(5w)	89.8(±1)	O(3w)-Na(4)-O(6w)	94.9(±1)
O(3w)-Na(4)-O(7w)	82.7(±1)	O(3w)-Na(4)-O(8w)	165.2(±1)
O(5w)-Na(4)-O(6w)	83.1(±1)	O(5w)-Na(4)-O(7w)	83.9(±1)
O(5w)-Na(4)-O(8w)	75.6(±1)	O(6w)-Na(4)-O(7w)	166.8(±1)
O(6w)-Na(4)-O(8w)	81.1(±1)	O(7w)-Na(4)-O(8w)	98.0(±1)

Transformaciones de simetría (a) x, y+1, z.

**Anexo 1A20.** Enlaces de hidrógeno relevantes<sup>a</sup> para el compuesto Na<sub>4</sub>BRA.

<b>D-H···A</b>	<b>D···A/Å</b>	<b>H···A/Å</b>	<b>D-H···A/°</b>
O(15)-H(15)···O(76)	2.780(±4)	2.0(±5)	155(±4)
O(16)-H(16)···O(13)	2.667(±3)	1.9(±5)	163(±5)
O(35)-H(35)···O(16)	2.823(±4)	2.0(±5)	170(±5)
O(36)-H(36)···O(32)	2.699(±4)	1.8(±4)	168(±4)
O(55)-H(55)···O(36)	2.791(±4)	2.0(±5)	166(±5)
O(56)-H(56)···O(53)b	2.765(±3)	1.9(±5)	169(±4)
O(75)-H(75)···O(56)	2.825(±4)	2.0(±5)	175(±5)
O(76)-H(76)···O(71)	2.721(±3)	1.9(±5)	164(±4)
O(1w)-H(1B)···O(13)	2.665(±5)	1.8(±4)	162(±3)

O(2w)-H(2B)···O(52)c	2.718(±4)	1.9(±3)	173(±3)
O(3w)-H(3A)···O(4w)d	2.756(±4)	2.0(±3)	149(±3)
O(3w)-H(3B)···O(1w)d	2.720(±5)	2.0(±4)	152(±3)
O(4w)-H(4A)···O(12)d	2.756(±4)	2.0(±3)	149(±3)
O(4w)-H(4B)···O(31)e	2.724(±5)	1.9(±3)	170(±2)
O(5w)-H(5A)···O(51)f	2.803(±4)	2.0(±3)	160(±3)
O(5w)-H(5B)···O(32)f	2.849(±4)	2.1(±4)	166(±3)
O(6w)-H(6A)···O(73)b	2.889(±4)	2.3(±5)	134(±4)
O(6w)-H(6B)···O(12)d	2.832(±4)	2.0(±3)	172(±3)
O(7w)-H(7A)···O(51)f	2.728(±4)	1.9(±5)	166(±5)
O(7w)-H(7B)···O(8w)g	2.812(±3)	2.0(±2)	172(±2)
O(8w)-H(8A)···O(73)b	2.796(±4)	2.0(±4)	158(±4)
O(8w)-H(8B)···O(52)f	2.968(±4)	2.3(±4)	148(±3)

<sup>a</sup> Simetría de transformación (b)  $-x + 1, -y, -z + 1$ ; (c)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (d)  $-x, -y, -z + 1$ ; (e)  $-x, -y + 1, -z + 1$ ; (f)  $x, y - 1, z$ ; (g)  $-x + 1, -y - 1, -z + 1$ . A = aceptor; D = donador. Operador de Simetría aplicado a átomos aceptores.





# CAPITULO 2

---

## 2. Solubilidades de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua, MeOH y EtOH en función de la temperatura.

### 2.1. Antecedentes

La determinación de la solubilidad de los resorcin[4]arenos en diferentes solventes es útil para diversos propósitos [1]. En sistemas binarios, la solubilidad proporciona información acerca de las fuerzas intermoleculares que ocurren en solución; en general las interacciones soluto-solvente incrementan la solubilidad, mientras las interacciones soluto-soluto y solvente-solvente no favorecen el proceso de disolución [2]. Adicionalmente el estudio de la solubilidad en función de la temperatura permite derivar propiedades termodinámicas asociadas al proceso de disolución [3].

La solubilidad suele expresarse en unidades de concentración tales como molaridad ( $c$ ), molalidad ( $m$ ), y fracción molar ( $X$ ), siendo esta última la más usada debido a que su valor no cambia con la temperatura. La solubilidad depende de factores como la presión, la temperatura y presencia de otras sustancias disueltas. Las propiedades del soluto y del solvente en solución son determinantes en la solubilidad del compuesto y propiedades como la permitividad, el efecto donador, el factor estérico del solvente y la energía de red del soluto juegan roles importantes en la solubilidad de las sustancias iónicas [2].

Se han propuesto varias ecuaciones para correlacionar la dependencia de la solubilidad con la temperatura, entre las más comunes se encuentran, la ecuación de van't Hoff (ecuación 2.1) [4] y la de Hildebrand que describen

tendencias lineales [3]. Sin embargo cuando la tendencia no es lineal es posible usar ecuaciones polinómicas como la cuadrática (ecuación 2.2) [5] o la ecuación derivada por Grant [3] y Apelblat [6] (ecuación 2.3).

$$\ln X = A^V + \frac{B^V}{T/K} \quad (2.1)$$

$$\ln X = A + B(T/K) + C(T/K)^2 \quad (2.2)$$

$$\ln X = A' + \frac{B'}{T/K} + C' \ln(T/K) \quad (2.3)$$

En estas ecuaciones  $B^V$  es asociado con la entalpia de solución [5], mientras que  $A^V$ ,  $A$ ,  $A'$ ,  $B$ ,  $B'$ ,  $C$  y  $C'$  son parámetros que se determinan experimentalmente.

La saturación es un estado de equilibrio que puede ser expresada para los  $\text{Na}_4\text{RAs}$  como un equilibrio entre el soluto no disuelto y el soluto disuelto de acuerdo con la ecuación:



La constante de equilibrio del proceso de disolución está dada por:

$$K_s^\circ = (a_{\pm})^v \quad (2.5)$$

donde

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} c_{\pm} \quad (2.6)$$

Siendo  $a_{\pm}$  la actividad media y  $\gamma_{\pm}$  el coeficiente de actividad medio.

En soluciones diluidas para electrolitos completamente disociados, los coeficientes de actividad  $\gamma_{\pm}$  pueden ser calculados usando la ecuación de Pitzer-Debye-Hückel (PDH) [7,8] que se describe a continuación:

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_+ z_-| A_{\phi} \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (2.7)$$

donde

$$A_{\phi} = \frac{1}{3} \sqrt{2\pi N_A \rho_0} \left[ \frac{e^2}{\epsilon k T} \right]^{3/2} \quad (2.8)$$

$$b = a \left[ \frac{2e^2 N_A \rho_0}{M_0 \epsilon_0 \epsilon k T} \right]^{1/2} \quad (2.9)$$

En las ecuaciones 2.7 a 2.9,  $A_{\phi}$  es la constante de Debye-Hückel para el coeficiente osmótico,  $I$  es la fuerza iónica,  $b$  es un parámetro de distancia que mide el efecto de los alrededores del ion sobre este y  $a$  es el parámetro de máximo acercamiento entre iones,  $M_0$  y  $\rho_0$  son la masa molar y la densidad del solvente respectivamente;  $z$  es la carga eléctrica del ion,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\epsilon$  es la permitividad del solvente y  $k$  es la constante de Boltzmann.

La determinación de los coeficientes de actividad ( $\gamma_{\pm}$ ) permite calcular las funciones termodinámicas estándar, a partir de los valores de la constante de equilibrio de disolución, de acuerdo a las siguientes ecuaciones [9]:

$$\Delta_{\text{sln}} G_m^{\circ} = -RT \cdot \ln K_s^{\circ} \quad (2.10)$$

La entalpía de solución,  $\Delta_{\text{sln}} H_m^{\circ}$ , puede ser calculada usando la expresión:

$$\left( \frac{\partial \ln K_s^{\circ}}{\partial (1/T)} \right)_P = - \frac{\Delta_{\text{sln}} H_m^{\circ}}{R} \quad (2.11)$$

Mientras, la entropía de solución,  $\Delta_{\text{sln}} S_m^{\circ}$ , puede ser calculada con:

$$\Delta_{\text{sln}} S_m^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{sln}} H_m^{\circ} - \Delta_{\text{sln}} G_m^{\circ}}{T} \quad (2.12)$$

Las contribuciones entálpica,  $\zeta_H$ , y entrópica,  $\zeta_{TS}$ , a la energía libre de solución, pueden ser calculadas usando las siguientes ecuaciones:

$$\zeta_H = \frac{|\Delta_{\text{sln}} H_m^\circ|}{|\Delta_{\text{sln}} H_m^\circ| + |T \Delta_{\text{sln}} S_m^\circ|} \quad (2.13)$$

$$\zeta_{TS} = \frac{|T \Delta_{\text{sln}} S_m^\circ|}{|\Delta_{\text{sln}} H_m^\circ| + |T \Delta_{\text{sln}} S_m^\circ|} \quad (2.14)$$

## 2.2. Parte experimental

### Materiales y sustancias químicas

Los solventes usados fueron metanol MeOH (Alfa Aesar +99.9%), etanol EtOH (Alfa Aesar +99%) y agua. Los dos primeros fueron almacenados sobre tamiz molecular de 3Å y el agua utilizada fue de grado Milli-Q, su conductividad fue siempre  $< 0.1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Los sólidos Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA fueron almacenados tal como se describió en el capítulo 1.

### Equipos y técnicas experimentales

La determinación de la solubilidad se realizó utilizando una celda encaquetada con tres compartimentos de 30 mL de capacidad cada uno. La celda se mantuvo a temperatura constante circulando agua desde un termostato provisto con un control Julabo LC6 (Alemania) que asegura un control de temperatura de  $\pm 0.01$  K. (Figura 2.1)

**Figura 2.1** Montaje usado para la determinación de solubilidades. *a* celda con sistema de recirculación de agua, *b* compartimentos internos de muestra, *c* agitador orbital, *d* tubo de vidrio con membrana filtrante.



Para la preparación de las soluciones se utilizó una balanza electrónica Ohaus Analytical Plus (US) con una sensibilidad de 0.01 mg. Con el fin de calcular la solubilidad en las diferentes escalas de concentración, molalidad, fracción molar y molaridad, las densidades de las soluciones saturadas fueron determinadas usando un densímetro Anton Paar DSA 5000M (Austria) (ver capítulo 3).

El procedimiento seguido para la determinación de las solubilidades se describe a continuación:

25 ml de solvente, MeOH, EtOH o agua, se colocaron en cada uno de los compartimentos de la celda *a* (figura 2.1) y luego se añadió suficiente soluto  $\text{Na}_4\text{BRA}$  o  $\text{Na}_4\text{SRA}$ , para garantizar la saturación de la solución. Las soluciones fueron sonicadas en un equipo Barnstead/Lab line (US) durante 30 minutos y posteriormente se colocaron en un agitador Mistral multi-mixer modelo R4600 de lab-line (US) *c* por 48 horas, seguidas de 24 horas de

reposito. Cumplido este tiempo, varias muestras fueron analizadas a intervalos de 6 horas para asegurar que el sistema había alcanzado el equilibrio. La determinación de la solubilidad se realizó por triplicado, tomando una muestra de aproximadamente 2 mL a través del tubo de vidrio *d*, provisto de un filtro con membrana de celulosa Bacture en la parte inferior, con tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ . En cada caso la muestra fue pesada y diluida gravimétricamente en DMSO, teniendo presente que la composición final del solvente fuera siempre la misma. Las absorbancias de las soluciones de Na<sub>4</sub>BRA and Na<sub>4</sub>SRA fueron determinadas a 295 nm y 288 nm respectivamente, en un espectrofotómetro Genesys 5 UV (US). Las concentraciones se determinaron interpolando la absorbancias en la curva de calibración de cada Na<sub>4</sub>RA en el solvente de dilución. Los coeficientes de absorción molar para los dos solutos fueron:  $\epsilon_{\text{Na}_4\text{BRA}}(295\text{nm})=11286.6 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\epsilon_{\text{Na}_4\text{SRA}}(288\text{nm})=10149.7 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La concentración molal,  $m$  ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), de las soluciones fue corregida de acuerdo con el número de aguas de encontradas por análisis termogravimétrico (capítulo 1). En todos los casos las moléculas de agua fueron tomadas como parte del solvente. Esta cantidad fue menor al 0.002 en fracción másica.

### 2.3. Resultados

La solubilidad de los macrociclos en la escala de fracción molar, fue calculada a partir del promedio de al menos tres medidas, la incertidumbre en los valores de  $x_2$  fue siempre  $< 1.5 \%$ . Las densidades y los valores de solubilidad, con sus correspondientes incertidumbres, se muestran en las tablas 2.1 y 2.2, para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA respectivamente, a las temperaturas estudiadas.

**Tabla 2.1** Solubilidades de Na<sub>4</sub>BRA en agua, MeOH y EtOH a varias temperaturas.

$T/K$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$10^4 \cdot X_2(u_x)$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$10^4 \cdot X_2(u_x)$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$10^4 \cdot X_2(u_x)$
	<b>Agua</b>		<b>MeOH</b>		<b>EtOH</b>	
278.15	0.99985	0.79(±0.01)	0.81416	4.83(±0.04)	0.79953	0.0815(±0.0007)
283.15	1.00018	1.03(±0.01)	0.80643	3.16(±0.05)	0.79919	0.0833(±0.0006)
288.15	1.00065	1.47(±0.01)	0.80014	2.24(±0.01)	0.79505	0.0953(±0.0009)
293.15	1.00109	1.82(±0.02)	0.79858	1.88(±0.01)	0.79163	0.1118(±0.0003)
298.15	1.00162	2.40(±0.02)	0.79724	1.67(±0.02)	0.78816	0.1349(±0.0024)
303.15	1.00277	3.42(±0.05)	0.79728	1.47(±0.01)	0.78244	0.1496(±0.0005)
308.15	1.00367	4.13(±0.01)	0.79691	1.34(±0.01)	0.77791	0.1717(±0.0026)

$\sigma_\rho = 1 \cdot 10^{-5} \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

**Tabla 2.2** Solubilidades de Na<sub>4</sub>SRA en agua, MeOH and EtOH a varias temperaturas.

$T/K$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$10^4 \cdot X_2(u_x)$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$10^4 \cdot X_2(u_x)$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$10^4 \cdot X_2(u_x)$
	<b>Agua</b>		<b>MeOH</b>		<b>EtOH</b>	
278.15	1.01462	4.47(±0.06)	0.81364	3.95(±0.02)	0.82039	0.0116(±0.0001)
283.15	1.01532	4.64(±0.04)	0.80913	3.67(±0.03)	0.81613	0.0144(±0.0001)
288.15	1.01627	4.97(±0.05)	0.80644	3.36(±0.04)	0.81237	0.0163(±0.0001)
293.15	1.01905	6.25(±0.06)	0.79974	3.15(±0.03)	0.80758	0.0214(±0.0002)
298.15	1.02411	8.44(±0.06)	0.79635	2.99(±0.03)	0.80339	0.0265(±0.0004)
303.15	1.03295	12.03(±0.10)	0.79060	2.72(±0.03)	0.79868	0.0350(±0.0001)
308.15	1.04203	16.91(±0.09)	0.78535	2.50(±0.01)	0.79402	0.0419(±0.0002)

$\sigma_\rho = 1 \cdot 10^{-5} \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

La dependencia de  $x_2$  con la temperatura para los sistemas Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en los tres solventes estudiados, se ajustaron a las ecuaciones de van't Hoff, cuadrática y de Grant-Apelblat (ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 respectivamente).

Para determinar cuál de las ecuaciones mencionadas describe mejor los resultados experimentales, la desviación cuadrática media “RMSD” y la desviación promedio absoluta “AAD” fueron calculadas [6]:

$$\text{RMSD} = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{ci} - X_i)^2 \right]^{1/2} \quad (2.15)$$

$$\text{AAD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_i - X_{ci}}{X_i} \right| \quad (2.16)$$

En las ecuaciones 2.15 y 2.16,  $N$  corresponde al número de puntos experimentales,  $X_{ci}$  es la solubilidad calculada a partir de las ecuaciones 2.1, 2.2 o 2.3 y  $X_i$  es el valor de solubilidad experimental.

Los valores de RMSD y AAD se determinaron a partir de las ecuaciones 2.4 y 2.5 respectivamente. Los valores obtenidos para los parámetros  $B^V$ ,  $A^V$ ,  $A$ ,  $A'$ ,  $B$ ,  $B'$ ,  $C$  y  $C'$  y las respectivas desviaciones RMSD y AAD se muestran en las tablas 2.3 y 2.4 para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA, respectivamente.



**Tabla 2.3.** Parámetros de las ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 para Na<sub>4</sub>BRA en agua, MeOH y EtOH.

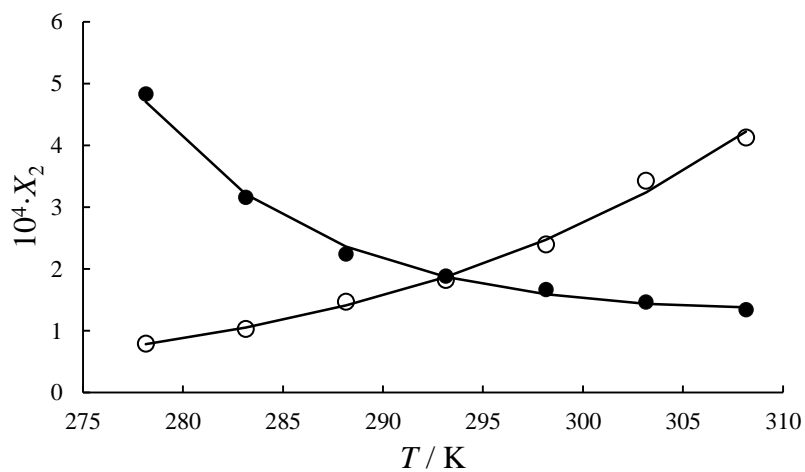
Ecuación	Parámetro			$10^6 \cdot \text{RMSD}$	$10^2 \cdot \text{AAD}$
<b>Agua</b>					
	<i>A<sub>v</sub></i>	<i>B<sub>v</sub></i>			
<b>2.1</b>	7.8	-4814.8		8.7	3.1
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>		
<b>2.2</b>	-36.3	0.13	-0.00013	8.9	3.0
	<i>A'</i>	<i>B'</i>	<i>C'</i>		
<b>2.3</b>	-64.4	-1650.9	10.8	8.9	3.0
<b>MeOH</b>					
	<i>A<sub>v</sub></i>	<i>B<sub>v</sub></i>			
<b>2.1</b>	-20.4	3506.1		35.0	9.4
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>		
<b>2.2</b>	120.0	-0.84	0.0014	9.0	3.20
	<i>A'</i>	<i>B'</i>	<i>C'</i>		
<b>2.3</b>	-1432.6	65373.7	211.4	7.7	2.8
<b>EtOH</b>					
	<i>A<sub>v</sub></i>	<i>B<sub>v</sub></i>			
<b>2.1</b>	-3.5	-2298.0		4.0	3.6
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>		
<b>2.2</b>	-0.7	-0.10	0.00022	3.6	2.7
	<i>A'</i>	<i>B'</i>	<i>C'</i>		
<b>2.3</b>	-370.3	13768.2	54.9	3.5	2.6

**Tabla 2.4.** Parámetros de las ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 para Na<sub>4</sub>SRA en agua, MeOH y EtOH

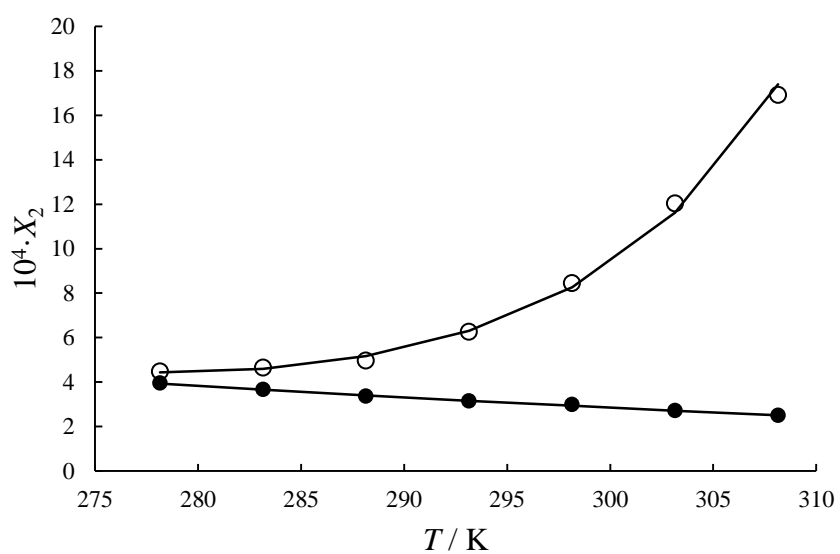
Ecuación	Parámetro			10 <sup>5</sup> · RMSD	10 <sup>2</sup> · AAD
<b>Agua</b>					
	<i>A</i> <sup>v</sup>	<i>B</i> <sup>v</sup>			
2.1	6.10	-3900.9		12.7	12.4
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>		
2.2	105.3	-0.81	0.0015	3.0	2.9
	<i>A</i> '	<i>B</i> '	<i>C</i> '		
2.3	-1864.1	78032.2	280.0	2.6	2.2
<b>MeOH</b>					
	<i>A</i> <sup>v</sup>	<i>B</i> <sup>v</sup>			
2.1	-12.43	1280.1		3.5	0.8
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>		
2.2	-6.1	0.0013	-0.000028	3.1	0.7
	<i>A</i> '	<i>B</i> '	<i>C</i> '		
2.3	74.5	-2526.2	-13.0	3.1	0.7
<b>EtOH</b>					
	<i>A</i> <sup>v</sup>	<i>B</i> <sup>v</sup>			
2.1	-0.27	-3739.2		0.9	3.9
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>		
2.2	-7.2	-0.083	0.00022	0.8	2.3
	<i>A</i> '	<i>B</i> '	<i>C</i> '		
2.3	-425.6	14894.8	63.7	0.8	2.3

La dependencia de la solubilidad experimental con la temperatura y los valores calculados de  $X_2$  con la ecuación 2.2 (ecuación que ajusta mejor los datos experimentales) para los Na<sub>4</sub>RAs son mostradas en las figuras 2.2 a 2.4.

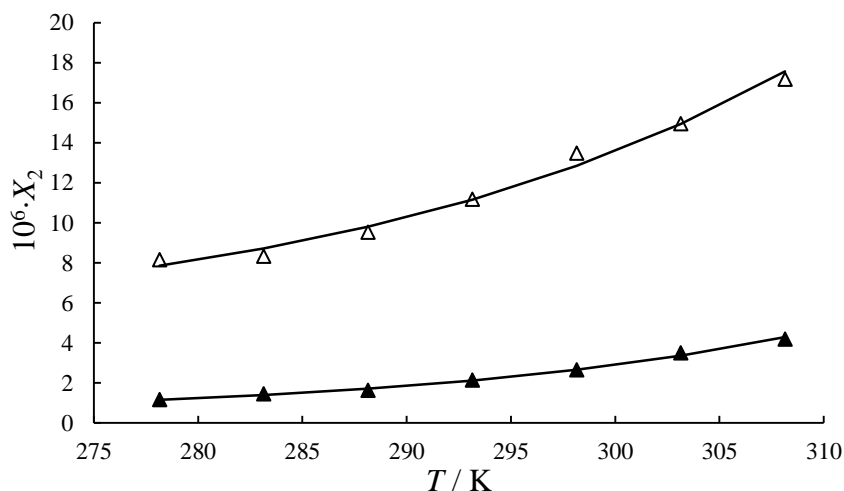
**Figura 2.2.** Solubilidades de Na<sub>4</sub>BRA en agua (○), MeOH (●) y valores predichos por la ecuación 2.2 (—), en función de la temperatura.



**Figura 2.3.** Solubilidades de Na<sub>4</sub>SRA en agua (○), MeOH (●) y valores predichos por la ecuación 2.2 (—), en función de la temperatura.



**Figura 2.4.** Solubilidad de Na<sub>4</sub>BRA ( $\Delta$ ) y Na<sub>4</sub>SRA ( $\blacktriangle$ ) en EtOH y valores predichos por la ecuación 2.2 (—) en función de la temperatura.



Teniendo en cuenta que la solubilidad de los macrociclos en los solventes estudiados, es muy baja, puede asumirse que en solución los compuestos están completamente disociados. Por lo anterior los coeficientes de actividad  $\gamma_{\pm}$  para las soluciones de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en los tres solventes estudiados se calcularon usando las ecuaciones 2.7-2.9. En la ecuación 2.9 el valor de  $a$  se tomó como 20Å y 19.5Å para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA respectivamente. Este valor se obtuvo mediante el programa Winmostar el cual optimiza la geometría de los iones con MOPAC2012 usando un método semiempírico PM3 [10, 11]. Los valores  $pK_s^{\circ}$  y  $\Delta_{\text{sln}}G_m^{\circ}$  se calcularon usando las ecuaciones 2.5 y 2.10 respectivamente, estos valores junto con los de  $m$  y  $\gamma_{\pm}$  se muestran en la tabla 2.5 a las temperaturas estudiadas.

**Tabla 2.5.**  $m$ ,  $\gamma_{\pm}$ ,  $pK_s^{\circ}$  y  $\Delta_{\text{sln}}G_m^{\circ}$  para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en agua, MeOH y EtOH en función de la temperatura.

<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>				<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>				
$T/\text{K}$	$S (m)$ /mol·kg <sup>-1</sup>	$\gamma_{\pm}$	$pK_s^{\circ}$	$\Delta_{\text{sln}}G_m^{\circ}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$S (m)$ /mol·kg <sup>-1</sup>	$\gamma_{\pm}$	$pK_s^{\circ}$	$\Delta_{\text{sln}}G_m^{\circ}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
<b>Agua</b>								
278.15	0.00438	0.836	22.50	52.0	0.02481	0.790	14.11	32.6
283.15	0.00570	0.828	21.23	50.0	0.02579	0.788	13.94	32.8
288.15	0.00815	0.819	19.50	46.7	0.02759	0.785	13.62	32.6
293.15	0.01012	0.812	18.46	45.0	0.03473	0.778	12.51	30.5
298.15	0.01331	0.804	17.14	42.5	0.04690	0.770	11.06	27.4
303.15	0.01901	0.795	15.41	38.9	0.06682	0.760	9.35	23.6
308.15	0.02291	0.788	14.52	37.2	0.09401	0.750	7.71	19.8
<b>MeOH</b>								
278.15	0.01508	0.533	18.57	42.9	0.01234	0.537	19.54	45.2
283.15	0.00986	0.549	20.55	48.4	0.01145	0.536	19.92	46.9
288.15	0.00700	0.562	22.15	53.1	0.01049	0.537	20.35	48.8
293.15	0.00588	0.567	22.98	56.0	0.00982	0.536	20.68	50.4
298.15	0.00520	0.569	23.57	58.4	0.00935	0.535	20.95	51.9
303.15	0.00458	0.572	24.18	61.0	0.00848	0.535	21.42	54.0
308.15	0.00418	0.572	24.63	63.1	0.00780	0.536	21.84	56.0
<b>EtOH</b>								
					$10^4 \cdot S (m)$			
278.15	0.00025	0.627	38.17	88.3	0.3610	0.765	46.94	108.6
283.15	0.00026	0.622	38.11	89.7	0.4508	0.746	45.96	108.2
288.15	0.00030	0.607	37.55	89.9	0.5077	0.734	45.43	108.9
293.15	0.00035	0.591	36.89	89.9	0.6688	0.711	44.22	107.8
298.15	0.00042	0.573	36.10	89.5	0.8273	0.691	43.30	107.3
303.15	0.00047	0.560	35.70	90.0	1.092	0.666	42.10	106.1
308.15	0.00054	0.545	35.14	90.0	1.307	0.647	41.34	105.9

Los parámetros termodinámicos de solución  $\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ$  y  $\Delta_{\text{sln}}S_m^\circ$  fueron calculados utilizando las ecuaciones 2.11 y 2.12. Así mismo, la contribución entálpica ( $\zeta_H$ ) y entrópica ( $\zeta_{TS}$ ) a los procesos de solución fueron calculadas con ecuaciones 2.13 y 2.14. Los valores de  $\Delta_{\text{sln}}G_m^\circ$ ,  $\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ$ ,  $\Delta_{\text{sln}}S_m^\circ$ ,  $\zeta_H$  y  $\zeta_{TS}$  a 298K se muestran en la tabla 2.6.

**Tabla 2.6.** Propiedades termodinámicos para la disolución de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua, MeOH y EtOH a 298.15 K.

Solvente	$\Delta_{\text{sln}}G_m^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sln}}S_m^\circ / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\zeta_H$	$\zeta_{TS}$
<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>					
Agua	42.5	193.2	505.4	0.56	0.44
MeOH	58.4	-137.9	-658.5	0.41	0.59
EtOH	89.5	77.9	-38.9	0.87	0.13
<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>					
Agua	27.4	156.1	431.4	0.55	0.45
MeOH	51.9	-53.5	-353.8	0.34	0.66
EtOH	107.3	135.3	93.9	0.83	0.17

## 2.4. Discusión de resultados

De acuerdo con los resultados obtenidos (tablas 2.1 y 2.2) las siguientes tendencias fueron encontradas:

Solubilidad del Na<sub>4</sub>BRA en el rango de temperaturas de 278.15 a 293.15 K:

$$X(\text{MeOH}) > X(\text{H}_2\text{O}) > X(\text{EtOH})$$

Y entre 298.15K y 308.15K:

$$X(\text{H}_2\text{O}) > X(\text{MeOH}) > X(\text{EtOH})$$

Solubilidad de Na<sub>4</sub>SRA a todas las temperaturas:



Adicionalmente, comparando los dos macrociclos se encontró que a todas las temperaturas:



### *Ecuaciones de correlación*

De acuerdo con las tablas 2.3 y 2.4, los valores de solubilidad obtenidos con la ecuaciones cuadrática y de Grant- Apelblat (2.2 y 2.3 respectivamente) se ajustan mejor a los valores experimentales, en comparación con los valores obtenidos por la ecuación de van't Hoff (ecuación 2.1). Los RMSD son menores o iguales a  $3.1 \cdot 10^{-5}$  con las dos primeras ecuaciones, mientras que con la última el RMSD es  $12.7 \cdot 10^{-5}$ . Las desviaciones relativas por las ecuaciones 2.2 y 2.3 son menores o iguales a  $3.2 \cdot 10^{-2}$ , mientras que con la ecuación de van't Hoff se encuentran valores de hasta  $12.4 \cdot 10^{-2}$ .

### *Propiedades termodinámicas de solución*

Los valores de  $\Delta_{\text{sln}} G_{\text{m}}^{\circ}$  son positivos para ambas sales en los tres solventes, lo que está en concordancia con solutos ligeramente solubles. Las tendencias en el valor de  $\Delta_{\text{sln}} G_{\text{m}}^{\circ}$  para los dos Na<sub>4</sub>RAs están asociadas a las observadas para solubilidad, sólo que en este caso el orden es el inverso, ver ecuación 2.10. Adicionalmente el proceso de disolución se favorece para el Na<sub>4</sub>SRA al aumentar el carácter donador-aceptor del solvente evidenciando la influencia de las interacciones dipolo-dipolo entre el solvente y el átomo de azufre del borde inferior de macrociclo. Por su parte para el Na<sub>4</sub>BRA se evidencia el

predominio de las interacciones Van der Waals cuando aumenta la cadena alquílica del solvente (EtOH), siendo estas lo suficientemente predominantes como para cambiar la tendencia observada en el MeOH y en agua.

Por su parte, el cambio en la entalpía de solución involucra los requerimientos energéticos implicados en el proceso global de solución. El proceso de disolución de electrolitos puede considerarse en tres etapas [12]:

- i) La separación de los iones desde el estado sólido hasta el estado de vapor (proceso endotérmico).
- ii) La creación de una cavidad en el solvente, proporcional al volumen del soluto para alojarlo (proceso endotérmico).
- iii) La formación de interacciones soluto-solvente que permitan la acomodación de los iones en el seno del solvente para dar lugar a la solución, (proceso exotérmico).

De acuerdo con la tabla 2.6, los valores de  $\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ$  son positivos para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua y EtOH, mientras en MeOH los valores son negativos. Adicionalmente se encuentran los siguientes resultados:

$$\text{H}_2\text{O}: \Delta_{\text{sln}}H_m^\circ (\text{Na}_4\text{BRA}) > \Delta_{\text{sln}}H_m^\circ (\text{Na}_4\text{SRA})$$

$$\text{MeOH}: |\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ| (\text{Na}_4\text{BRA}) > |\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ| (\text{Na}_4\text{SRA})$$

$$\text{EtOH}: \Delta_{\text{sln}}H_m^\circ (\text{Na}_4\text{BRA}) < \Delta_{\text{sln}}H_m^\circ (\text{Na}_4\text{SRA})$$

Los valores positivos de  $\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ$  para los dos macrociclos en agua están de acuerdo con lo reportado en literatura para solutos de carácter hidrofóbico [13,14], encontrándose entonces que el Na<sub>4</sub>BRA es más hidrofóbico que el Na<sub>4</sub>SRA. El carácter exotérmico de los procesos de disolución para los dos macrociclos en MeOH plantea que en la etapa iii), mencionada anteriormente, las interacciones soluto-solvente predominan sobre las



solvente-solvente, es decir podemos esperar que el proceso de solvatación sea energéticamente favorable, esto probablemente por un efecto aditivo de interacciones de Van der Waals y dipolo-dipolo del MeOH con los Na<sub>4</sub>RAs. En el caso de las soluciones de los macrociclos en EtOH se encuentra que el proceso es energéticamente más favorable para el Na<sub>4</sub>BRA en comparación con el Na<sub>4</sub>SRA, lo cual muestra el predominio de las interacciones de Van der Waals en el primer caso, sobre las interacciones dipolo-dipolo del segundo.

El cambio entrópico puede relacionarse con los cambios estructurales presentados durante el proceso global de solución [12]. Los resultados obtenidos indican:

$$\text{H}_2\text{O}: \Delta_{\text{sln}} S_m^\circ (\text{Na}_4\text{BRA}) > \Delta_{\text{sln}} S_m^\circ (\text{Na}_4\text{SRA})$$

$$\text{MeOH}: \left| \Delta_{\text{sln}} S_m^\circ \right| (\text{Na}_4\text{BRA}) > \left| \Delta_{\text{sln}} S_m^\circ \right| (\text{Na}_4\text{SRA})$$

$$\text{EtOH}: \Delta_{\text{sln}} S_m^\circ (\text{Na}_4\text{BRA}) < \Delta_{\text{sln}} S_m^\circ (\text{Na}_4\text{SRA})$$

Los valores positivos de  $\Delta_{\text{sln}} S_m^\circ$  encontrados para los sistemas en agua muestran un mayor cambio para el Na<sub>4</sub>BRA respecto al Na<sub>4</sub>SRA, lo que puede asociarse con la presencia de estructuras más ordenadas en este último, probablemente debido a la presencia de interacciones dipolo-dipolo entre los cuatro átomos de azufre de Na<sub>4</sub>SRA y el agua. Esto está en concordancia con lo encontrado en compresibilidades.

En los procesos de disolución de los macrociclos en MeOH los  $\Delta_{\text{sln}} S_m^\circ$  son negativos, siendo mayor el cambio para Na<sub>4</sub>BRA comparado con Na<sub>4</sub>SRA. Esto puede relacionarse con mayores interacciones de Van der Waals e interacciones dipolo-dipolo del MeOH. En el caso de las soluciones en EtOH, el Na<sub>4</sub>BRA tiene valores negativos de  $\Delta_{\text{sln}} S_m^\circ$ , mientras que estos son positivos para el Na<sub>4</sub>SRA, este resultado muestra la influencia de las cadenas

alifáticas del alcohol sobre las interacciones soluto-solvente, favoreciendo de esta forma las de Van der Waals.

## 2.5 Conclusiones

Las solubilidades de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA fueron medidas en agua, EtOH y MeOH. En los dos primeros solventes la solubilidad aumenta con la temperatura mientras en el último disminuye. La dependencia de la solubilidad con la temperatura se describe de forma más adecuada por las ecuaciones cuadrática y de Grant-Aplelbat. El proceso de disolución se favorece para el Na<sub>4</sub>SRA al aumentar el carácter donador-aceptor del solvente debido a las interacciones dipolo-dipolo entre el azufre y el solvente, mientras que para Na<sub>4</sub>BRA se evidencia el predominio de las interacciones de van der Waals a medida que aumenta la cadena alquílica del solvente. Los valores positivos de  $\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ$  para los dos macrociclos en agua indica el de carácter hidrofóbico de estos dos solutos. El signo negativo del  $\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ$  para los dos solutos en metanol sugiere interacciones favorables de van der Waals y puentes de hidrogeno, mientras en EtOH se encuentra que el proceso es energéticamente más favorable para el Na<sub>4</sub>BRA en comparación con el Na<sub>4</sub>SRA debido al predominio de las interacciones de van der Waals sobre las interacciones dipolo-dipolo en las cadenas unidas al carbono puente. Los valores positivos de  $\Delta_{\text{sln}}S_m^\circ$  en agua son mayores para el Na<sub>4</sub>BRA respecto al Na<sub>4</sub>SRA, indicando la presencia de estructuras más ordenadas en este último. Mientras que los valores negativos de  $\Delta_{\text{sln}}S_m^\circ$  en MeOH pueden relacionarse a interacciones de Van der Waals y a interacciones dipolo-dipolo con los macrociclos. En EtOH, el Na<sub>4</sub>BRA tiene valores negativos de  $\Delta_{\text{sln}}S_m^\circ$  y en el Na<sub>4</sub>SRA son positivos, este indica que se favorecen las interacciones de Van der Waals.

## 2.6. Bibliografía

1. U. N. Dash, Solute-solute interactions and dissolution of some sparingly soluble silver salts in various solvent systems, *Fluid Phase Equilibr*, 5 (1980/1981) 323-336.
2. C. Hoskins, A. DM Curtis, Simple Calix[4]arenes and Calix[4]resorcinarenes as Drug Solubilizing Agents, *J. Nanomed. Res.* 2 (2015) 1-8.
3. D. J. W. Grant, M. Mehdizadeh, A.H.-L. Chow and J.E. Fairbrother, Non-linear van't Hoff solubility-temperature plots and their pharmaceutical interpretation, *Int. J. Pharm.* 18 (1984) 25-38.
4. J-Q. Liu, X-X Cao, B. Ji, B. Zhao, Determination and correlation of solubilities of (S)-indoline-2-carboxylic acid in six different solvents from (283.15 to 358.15)K, *J. Chem. Eng. Data.* 58 (2013) 2414-2419.
5. A. Apelblat, E. Manzurola, Solubilities of o-acetylsalicylic, 4-aminosalicylic, 3, 5-dinitrosalicylic, and p-toluic acid and, magnesium DL-aspartate in water from T= (298 to 348) K, *J. Chem. Thermodynamics.* 31 (1999) 85-91.
6. H. Li, F. Guo, L. Zhao, Measurement and Correlation for Solubility of 2- Bromopropane and Thiourea in water, *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 2386-2388.
7. K. Nasirzadeh, A. Salabat, The modified three-characteristic-parameter correlation model for nonaqueous electrolyte solutions, *J. Mol. Liq.* 113(2004) 9-11.
8. K.S. Pitzer, J.M. Simonson, Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems: Theory and Equations, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3005-3009.

9. A. Lubej, T. Koloini, C. Pohar, Solubility of Copper(2) Oxychloride, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 241-245.
10. N. Senda, Idemitsu Technical Report, 49 (2006) 106-111.
11. MOPAC2012, James J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2012).
12. I. Labastidas, F. Martinez, Aspectos termodinámicos de la solubilidad acuosa de algunas sales orgánicas de interés farmacéutico, *Acta Farm. Bonaerense*, 25 (2006) 55-63.
13. D. C. Riveros, E. F. Vargas, G. Hefter, Enthalpies of dissolution of long chain-length alkyltrimethylammonium bromide salts in water at temperatures from 278.15 to 308.15K. *J. Chem. Thermodynamics* 81 (2015) 109-115.
14. D. P. Wilson, W. Y. Wen, Aqueous Solutions of Azoniasprioalkane Halides. I. Enthalpies of Solution, Dilution, and Transfer, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1527-1531.

# CAPITULO 3

---

## 3. Volúmenes molares parciales y Compresibilidades isentrópicas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua y DMSO en función de la temperatura.

### 3.1. Antecedentes

La disolución de un soluto en un solvente produce cambios estructurales en el soluto y en el solvente que están asociados al tipo y a la magnitud de las interacciones soluto-soluto, soluto-solvente y solvente-solvente. La naturaleza y extensión de estas interacciones pueden ser estudiadas determinando las propiedades volumétricas y acústicas de la solución en función de la concentración y de la temperatura [1].

### **Volúmenes molares aparentes y volúmenes molares estándar (dilución infinita).**

El volumen de una solución ( $v$ ) depende de la presión, de la temperatura y de la composición. Para una solución binaria, a temperatura y presión constantes, el volumen puede ser expresado en términos de las contribuciones de cada uno de los componentes del sistema:

$$V = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (3.1)$$

donde  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes molares parciales del solvente y del soluto, respectivamente, y  $n_1$  y  $n_2$  son el número de moles de los componentes en la solución.

El volumen molar parcial del componente  $i$  se define como la variación del volumen total de la solución producida por la adición de un mol del componente  $i$ , a temperatura, presión y número de moles del otro componente constantes, de acuerdo con la ecuación:

$$V_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (3.2)$$

Por definición, el volumen molar aparente del soluto,  $V_\phi$  está dado por:

$$V_\phi = \frac{V - n_1 V_1^\circ}{n_2} \quad (3.3)$$

El volumen molar parcial del soluto puede ser obtenido a partir de las ecuaciones 3.2 y 3.3:

$$V_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = V_\phi + n_2 \left( \frac{\partial V_\phi}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (3.4)$$

A dilución infinita, se cumple  $\lim_{m \rightarrow 0} V_\phi^\infty = V_2$  y en consecuencia el volumen molar estándar (dilución infinita) estará dado por  $V_\phi^\infty = V_2^\circ$ .

El volumen molar aparente puede calcularse a partir de medidas de densidad de acuerdo con la ecuación:

$$V_\phi = \frac{M_2}{\rho} + \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho\rho_0} \quad (3.5)$$

donde  $\rho$ ,  $\rho_0$  corresponden a la densidad de la solución y del solvente respectivamente,  $M_2$  es el peso molecular del soluto y  $m$  es la concentración molar.

La dependencia de  $v_\phi$  con la concentración molal para electrolitos puede ser ajustada a ecuaciones empíricas como la de Masson [2]:

$$V_\phi = V_2^\circ + S_v^* m^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

donde  $S_v^*$  es un parámetro experimental. Para soluciones diluidas se usan ecuaciones basadas en la ley límite de Debye-Hückel, como la de Redlich-Meyer [3]

$$V_\phi = V_2^\circ + S_v m^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

donde  $S_v$  es la pendiente límite de Pitzer-Debye-Huckel (PDH). Para soluciones de concentración moderada se suele usar la ecuación de Redlich-Rosenfeld-Meyer (RRM) [3]:

$$V_\phi = V_2^\circ + S_v m^{\frac{1}{2}} + B_v m \quad (3.8)$$

donde  $B_v$  es un parámetro experimental.

La dependencia de  $V_2^\circ$  con la temperatura se expresa en términos de la expansibilidad molar parcial estándar,  $E_\phi^\circ$ , de acuerdo con siguiente expresión:

$$E_\phi^\circ = \left( \frac{\partial V_\phi^\circ}{\partial T} \right)_P \quad (3.9)$$

## Compresibilidad isentrópica, compresibilidad isentrópica estándar (dilución infinita) y números de solvatación.

Los cambios de estructuración del solvente debido a la presencia del soluto pueden ser evaluados mediante la determinación de la compresibilidad isentrópica de la solución  $\kappa_s$ , la cual se calcula a partir de medidas de densidad y velocidad del sonido mediante la ecuación de Newton-Laplace:

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_s = (\rho v^2)^{-1} \quad (3.10)$$

donde  $v$  es la velocidad del sonido en la solución. Para el caso particular del solvente, la compresibilidad isentrópica  $\kappa_{s,0}$  está dada por:

$$\kappa_{s,0} = (\rho_0 v_0^2)^{-1} \quad (3.11)$$

donde,  $v_0$  es la velocidad del sonido en el solvente puro.

A partir de la compresibilidad isentrópica es posible calcular la compresibilidad isentrópica molar aparente,  $\kappa_{s,\phi}$ , por medio de la expresión:

$$\kappa_{s,\phi} = \left( \frac{\partial V_\phi}{\partial P} \right)_s = \frac{\kappa_s \rho_0 - \kappa_{s,0} \rho}{m \rho \rho_0} + \frac{M_2 \kappa_s}{\rho} \quad (3.12)$$

Adicionalmente, la determinación de la compresibilidad isentrópica estándar  $\kappa_{s,\phi}^\circ$ , se determina ajustando la dependencia de  $\kappa_{s,\phi}$  con la concentración molar, mediante una regresión lineal ponderada a la ecuación:

$$\kappa_{s,\phi} = \kappa_{s,\phi}^\circ + S_\kappa m^{1/2} \quad (3.13)$$

donde  $S_\kappa$  es un parámetro experimental.



Los valores de  $\kappa_s$  and  $\kappa_{s,0}$  permiten también determinar los números de solvatación,  $n_h$ , usando la ecuación de Pasynski dada por la expresión [4, 5]:

$$n_h = \frac{n_1}{n_2} \left( 1 - \frac{\kappa_s}{\kappa_{s,0}} \right) \quad (3.14)$$

Los números de solvatación a dilución infinita,  $n_h^\infty$ , pueden ser calculados mediante una regresión lineal de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$n_h = n_h^\infty + b_n m \quad (3.15)$$

donde  $b_n$  es un parámetro experimental.

### 3.2. Parte experimental

#### Materiales y sustancias químicas

La síntesis y almacenamiento de los resorcin[4]arenos, Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA, es descrita en el capítulo 1. El agua utilizada para la preparación de soluciones se obtuvo de un purificador Milli-Q y se desgasificó antes de su uso, la conductividad fue siempre  $< 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . El DMSO anhidro (Alfa-Aesar, pureza 99%) fue almacenado sobre tamiz molecular de 3Å. Para determinar la calidad de los solventes usados y su conservación durante los análisis, los valores de densidad y velocidad del sonido del agua y DMSO se tomaron regularmente durante el periodo de las medidas a las temperaturas de interés y se compararon con los reportados en la literatura. No se observaron cambios significativos en los valores y estos siempre estuvieron entre los límites de incertidumbre del equipo (ver densímetro).

## Equipos y técnicas experimentales

Las soluciones se prepararon por pesada usando una balanza analítica OHAUS Analytical Plus (AP250D) la cual tiene una precisión de  $1 \cdot 10^{-5}$  g en un rango inferior a 80 g y de  $1 \cdot 10^{-4}$  g entre 80 y 250 g.

El equipo usado para la determinación de la densidad y la velocidad del sonido fue un densímetro Anton Paar Modelo DSA 5000M. Las incertidumbres, calculadas por reproducibilidad y repetibilidad fueron determinadas usando agua y soluciones acuosas de KCl [6, 7]. La incertidumbre experimental a todas las temperaturas fue menor a  $5 \cdot 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  en densidad y  $0.1 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  en la velocidad de sonido. El control de temperatura de este equipo se basa en un sistema peltier que garantiza un control de  $\pm 0.001^\circ\text{C}$  a las temperaturas estudiadas.

Antes de cada serie de medidas, el equipo fue ajustado con aire y agua ultra pura a 293.15K y chequeado a las temperaturas de trabajo.

El funcionamiento del densímetro se basa en el método del tubo oscilatorio en forma de U (construido en vidrio de borosilicato). El principio del método se describe a continuación:

La muestra, dentro del tubo, es excitada electrónicamente y este vibra a una frecuencia característica que depende de la densidad de la muestra. La densidad de la solución puede ser determinada a partir de la medición de la frecuencia de oscilación y las constantes de calibración del equipo por medio de la siguiente ecuación [8]:

$$\rho = A Q^2 f_1 - B f_2 \quad (3.16)$$

donde A y B son las constantes de calibración del equipo,  $Q$  es el cociente entre el periodo de oscilación del tubo en U y el periodo de oscilación de un oscilador de referencia y  $f_1$  y  $f_2$  son terminos de corrección por temperatura,

viscosidad y no linealidad. Las constantes de calibración del equipo se determinaron a partir de la densidad del agua y del aire.

**Figura 3.1.** Equipo Anton Paar DSA 5000 M usado para la determinación de la densidad y velocidad del sonido.



### 3.3. Resultados

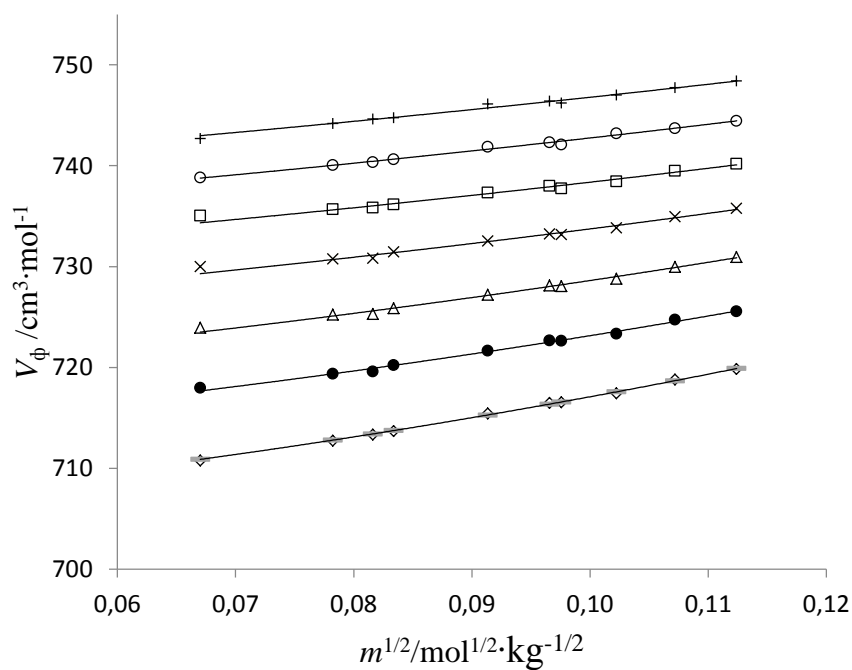
#### **Volúmenes molares aparentes y volúmenes molares estándar (dilución infinita).**

Los volúmenes molares aparentes se obtuvieron a partir de las medidas de densidad, usando la ecuación 3.5. Las incertidumbres ( $u$ ) en  $V_\phi$  se calcularon de acuerdo a la ley de propagación de la incertidumbre [9].

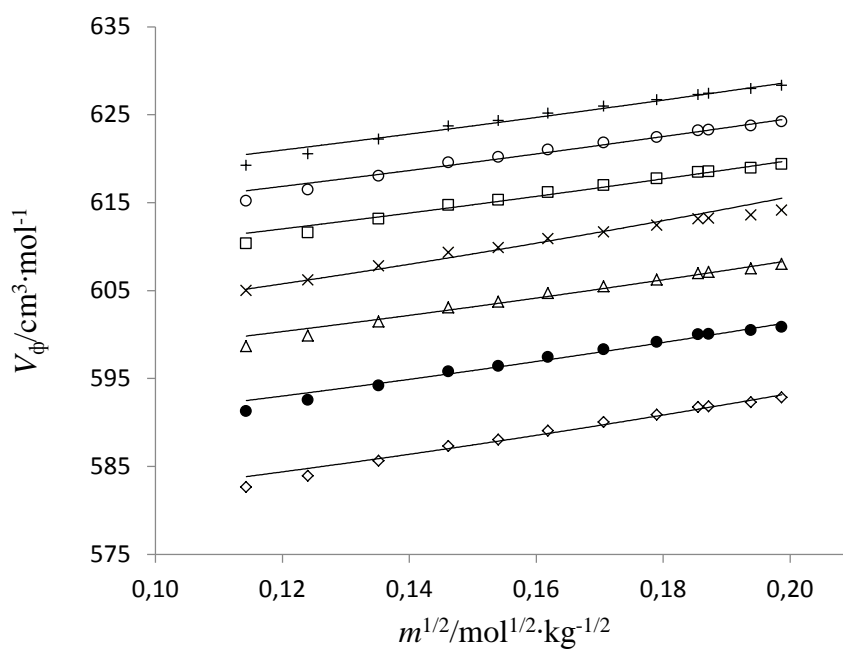
Las tablas anexas 3A1 y 3A2, muestran los valores de  $\rho$  y  $V_\phi$  con sus incertidumbres, para las soluciones de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en agua y DMSO, respectivamente, a las temperaturas de trabajo.

Las dependencias de  $V_\phi$  con  $m^{1/2}$  en agua se ajustaron a la ecuación de RRM (eq. 3.8) [3] y son mostradas en la figura 3.2 y 3.3 para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  respectivamente.

**Figura 3.2.**  $V_\phi$  de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  en solución acuosa a ( $\diamond$ ) 278.15K, ( $\bullet$ ) 283.15 K, ( $\Delta$ ) 288.15 K, ( $\times$ ) 293.15 K, ( $\square$ ) 298.15 K, ( $\circ$ ) 303.15 K y (+) 308.15 K. Las líneas solidas fueron calculadas con la ecuación 3.8 a cada temperatura.



**Figura 3.3.**  $v_\phi$  de  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en solución acuosa a ( $\diamond$ )278.15 K, ( $\bullet$ )283.15 K, ( $\Delta$ ) 288.15 K, ( $\times$ ) 293.15 K, ( $\square$ ) 298.15 K, ( $\circ$ ) 303.15 K and ( $+$ ) 308.15 K. Las líneas solidas fueron calculadas con la ecuación 3.7 a cada temperatura



Para ambos solutos en solución acuosa se calculó la pendiente límite de PDH  $S_v$ , usando la ecuación [2]:

$$S_v = kw^{3/2} \quad (3.17)$$

En esta ecuación,  $w$  es un coeficiente que depende del tipo de electrolito y  $k$  es un coeficiente que depende de la temperatura y de las propiedades del solvente puro, además es común para todos los electrolitos y está dado por:

$$k = N^2 e^3 (8\pi / 1000 \varepsilon^3 RT)^{1/2} [\partial(\ln \varepsilon) / \partial P - \kappa_0 / 3] \quad (3.18)$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del agua,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $e$  es la carga del electrón,  $\kappa_0$  es la compresibilidad del solvente y  $R$  es la constante de los gases.

Los valores, de  $k$  fueron tomados de la literatura [10] y el valor de  $w$ , que es igual para los dos electrolitos, fue calculado de acuerdo con la expresión:

$$w = 0.5 \sum_i v_i z_i^2 \quad (3.19)$$

donde  $v_i$  es el número de iones  $i$ , que forma la molécula del electrolito,  $v_i = v_+ + v_-$  y  $z_i$  es la valencia de cada ion. Para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA el valor del parámetro  $w$  es 10.

Los valores de  $V_2^\circ$  y  $B_v$  de la ecuación 3.8 fueron determinados usando una regresión lineal ponderada con ayuda del software Table Curve V5.01. Estos valores junto con los de  $s_v$  para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua se muestran en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.**  $V_2^\circ$  y parámetros  $S_v$  y  $B_v$  de la ecuación 3.7 de soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K.

$T/K$	$V_2^\circ(u_v)$ /cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$S_v$ /cm <sup>3</sup> ·kg <sup>1/2</sup> ·mol <sup>-3/2</sup>	$B_v(u_B)$ /cm <sup>3</sup> ·kg·mol <sup>-2</sup>
Na <sub>4</sub> BRA			
278.15	703.8(±0.2)	49.73	829(±17)
283.15	711.1(±0.3)	51.92	683(±26)
288.15	717.2(±0.2)	54.23	603(±24)
293.15	723.4(±0.3)	56.67	465(±29)
298.15	728.7(±0.3)	59.27	376(±32)
303.15	733.0(±0.3)	62.03	351(±24)
308.15	737.3(±0.3)	64.98	303(±26)
Na <sub>4</sub> SRA			
278.15	575.6(±0.5)	49.73	193(±14)
283.15	584.4(±0.5)	51.92	165(±15)
288.15	591.7(±0.4)	54.23	146(±14)
293.15	595.9(±0.3)	56.67	210(±17)
298.15	603.2(±0.4)	59.27	119(±13)
303.15	607.9(±0.4)	62.03	108(±12)
308.15	611.8(±0.4)	64.98	99(±13)

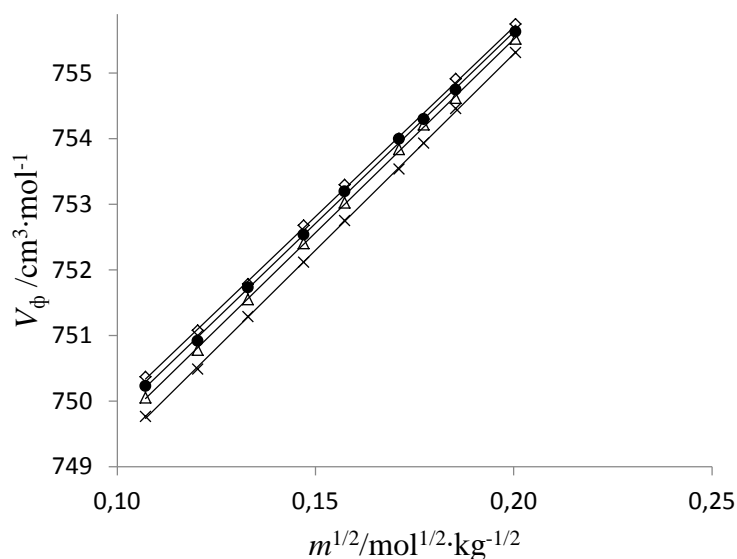
La dependencia de  $v_\phi$  con  $m^{1/2}$  en DMSO se muestra en las figuras 3.4 y 3.5 para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA, respectivamente. Para el sistema Na<sub>4</sub>SRA en DMSO, los resultados muestran dos tendencias claramente diferenciadas que también son encontradas en los resultados de compresibilidades isentrópicas

(figura 3.9). Este comportamiento es similar al encontrado con solutos hidrofóbicos, cuyo cambio de tendencia ha sido relacionado con concentraciones micelares críticas [11]. Debido a que no se tiene información sobre el tipo de agregación, la concentración a la cual ocurre el cambio de tendencia se tomará en este trabajo simplemente como una concentración de agregación  $C_{agg}$ . El valor de la  $C_{agg}$  fue calculado usando el método de Phillips [12, 13]. De acuerdo con este método la  $C_{agg}$  puede ser obtenida como la concentración a la cual una propiedad que depende de la concentración cambia su comportamiento de forma abrupta de tal manera que se cumple:  $\partial^3 X / \partial m^3 = 0$ . Las propiedades usadas con este fin fueron  $X = V_\phi$  o  $\kappa_{S,\phi}$ . La  $C_{agg}$  no mostró dependencia con la temperatura y se determinó como el promedio de los valores a todas las temperaturas. El valor encontrado fue de  $C_{agg} = 0.0189 (\pm 0.0006) \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

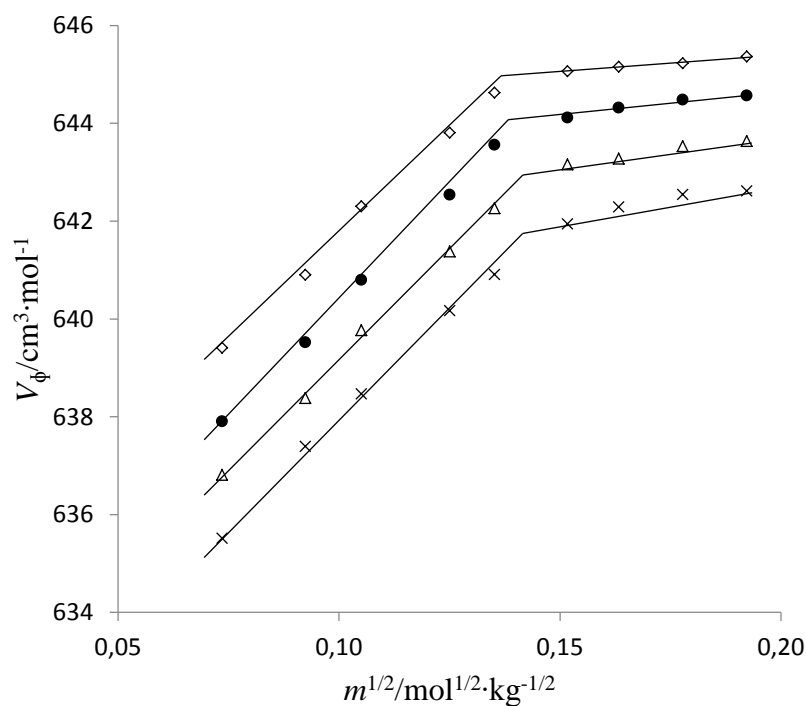
La ecuación de RRM no se usó para evaluar la dependencia de  $V_\phi$  con  $m^{1/2}$ , en las soluciones de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en DMSO, debido a que la relación de la permitividad del solvente con la presión,  $(\partial\varepsilon/\partial P)_T$  no está reportada a las temperaturas de interés y este dato es necesario para calcular el parámetro  $S_v$ . De acuerdo con lo anterior, la dependencia de  $V_\phi$  con la concentración molal en DMSO fue ajustada a una ecuación tipo Masson (ecuación 3.6). Los valores de  $V_2^\circ$  y  $S_v^*$  en DMSO ajustados con la ecuación 3.6 y sus correspondientes incertidumbres, se muestran en la tabla 3.2 para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y para  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en las regiones de pre-agregación  $m < C_{agg}$  y post-agregación  $m > C_{agg}$ .



**Figura 3.4.** Volúmenes molares aparentes en función de la concentración de Na<sub>4</sub>BRA en DMSO a (◊) 293.15 K, (•) 298.15 K, (Δ) 303.15 K and (x) 308.15 K. Las líneas solidas fueron calculadas con la ecuación 3.20 a cada temperatura.



**Figura 3.5.** Volúmenes molares aparentes en función de la concentración de Na<sub>4</sub>SRA en DMSO a (◊) 293.15 K, (•) 298.15 K, (Δ) 303.15 K y (x) 308.15 K. Las líneas sólidas son mostradas como ayuda visual.



**Tabla 3.2.** Valores de  $V_2^\circ$  y  $S_v^*$  para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en DMSO a (293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K.

$T/\text{K}$	$V_2^\circ(u_v)$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_v^*(u_s)$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$
<b><math>\text{Na}_4\text{BRA}</math></b>		
293.15	744.12( $\pm 0.14$ )	58.0( $\pm 0.8$ )
298.15	744.04( $\pm 0.09$ )	57.8( $\pm 0.5$ )
303.15	743.78( $\pm 0.07$ )	58.6( $\pm 0.4$ )
308.15	743.32( $\pm 0.07$ )	59.9( $\pm 0.4$ )
<b><math>\text{Na}_4\text{SRA}</math></b>		
$C_{\text{agg}} = 0.0189 (\pm 0.0006) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$		
$m < C_{\text{agg}}$		
293.15	633.15( $\pm 0.53$ )	85.5( $\pm 4.7$ )
298.15	631.23( $\pm 0.21$ )	90.5( $\pm 1.9$ )
303.15	630.26( $\pm 0.28$ )	88.9( $\pm 3.5$ )
308.15	629.23( $\pm 0.25$ )	87.6( $\pm 2.3$ )
$m > C_{\text{agg}}$		
293.15	643.93( $\pm 0.13$ )	7.5( $\pm 0.7$ )
298.15	642.60( $\pm 0.28$ )	10.4( $\pm 1.6$ )
303.15	641.33( $\pm 0.29$ )	12.1( $\pm 1.6$ )
308.15	639.76( $\pm 0.64$ )	15.2( $\pm 3.6$ )

### Volúmenes molares iónicos

Considerando que a dilución infinita los electrolitos están completamente disociados, el volumen molar parcial estándar de los  $\text{Na}_4\text{RAs}$  puede ser

expresado como la suma de las contribuciones del anión y del catión, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$V^{\circ}(\text{Na}_4\text{RA}) = 4V^{\circ}(\text{Na}^+) + V^{\circ}(\text{RA}^{4-}) \quad (3.20)$$

donde  $V^{\circ}(\text{Na}^+)$  es el volumen molar estándar del catión sodio y  $V^{\circ}(\text{RA}^{4-})$  es el volumen molar estándar del anión resorcin[4]arenosulfonato ( $\text{RA}^{4-}$ ).

En solución acuosa los valores de  $V^{\circ}(\text{Na}^+)$  a las diferentes temperaturas se obtuvieron usando el siguiente conjunto de ecuaciones [2, 14-17]:

$$V^{\circ}(\text{Na}^+) = V^{\circ}(\text{NaCl}) - V^{\circ}(\text{HCl}) + V^{\circ}(\text{H}^+) \quad (3.21)$$

donde

$$V^{\circ}(\text{HCl}) = 16.22 + 0.108(T / \text{K} - 273.15) - 1.99 \cdot 10^{-3} (T / \text{K} - 273.15)^2 + 9.7 \cdot 10^{-6} (T / \text{K} - 273.15)^3 \quad (3.22)$$

$$V^{\circ}(\text{H}^+) = -5.1 - 0.008(T / ^{\circ}\text{C}) - 1.7 \cdot 10^{-4} (T / ^{\circ}\text{C})^2 \quad (3.23)$$

$$V^{\circ}(\text{NaCl}) = 1.1372 \cdot 10^5 - 2.3647 \cdot 10^6 / (T / \text{K}) - 2.1468 \cdot 10^4 \ln(T / \text{K}) + 65.4671(T / \text{K}) - 3.3521 \cdot 10^{-2} (T / \text{K})^2 \quad (3.24)$$

Los valores de  $V^{\circ}(\text{Na}^+)$  en agua calculados con las ecuaciones 3.21 a 3.24 se muestran en la tabla 3.3. Los valores de  $V^{\circ}(\text{Na}^+)$  en DMSO se tomaron de los resultados reportados por Warminska y colaboradores y son mostrados en la tabla 3.4 respectivamente [18].

El volumen molar estándar de un ion puede ser expresado como la suma de tres contribuciones [19]:

$$V^{\circ}(\mathbf{i}) = V_{\text{intr}}^{\circ}(\mathbf{i}) + V_{\text{elec}}^{\circ}(\mathbf{i}) + V_{\text{estruct}}^{\circ}(\mathbf{i}) \quad (3.25)$$

donde  $V_{\text{intr}}^{\circ}(\mathbf{i})$  es el volumen intrínseco del ion,  $V_{\text{elec}}^{\circ}(\mathbf{i})$  es la contribución debida a la electrostricción del solvente en los alrededores del ion y  $V_{\text{estruct}}^{\circ}(\mathbf{i})$  es la contribución estructural debida a otros efectos que el ion puede tener sobre las moléculas de solvente a su alrededor [20]. Los dos últimos términos del lado derecho de la ecuación 3.26 pueden ser considerados como dependientes de las interacciones soluto-solvente y se pueden agrupar en una contribución de interacción,  $V_{\text{inter}}^{\circ}(\mathbf{i}) = V_{\text{elec}}^{\circ}(\mathbf{i}) + V_{\text{estruct}}^{\circ}(\mathbf{i})$ , por lo que la ecuación 3.26 puede ser expresada como:

$$V^{\circ}(\mathbf{i}) = V_{\text{intr}}^{\circ}(\mathbf{i}) + V_{\text{inter}}^{\circ}(\mathbf{i}) \quad (3.26)$$

Es decir, se considera un término que depende de las interacciones soluto-solvente,  $V_{\text{inter}}^{\circ}(\mathbf{i})$ , y otro término que depende del soluto  $V_{\text{intr}}^{\circ}(\mathbf{i})$ .

Los volúmenes intrínsecos se asumieron idénticos a los volúmenes de Van der Waals [20, 21, 22] y se estimaron usando el software Winmostar, que optimiza la geometría de las moléculas con MOPAC 2016, usando un método semiempírico PM3 [23, 24]. Los valores encontrados fueron:  $V_{\text{intr}}^{\circ}(\text{BRA}^{4-}) = 544.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $V_{\text{intr}}^{\circ}(\text{SRA}^{4-}) = 539.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Estos volúmenes fueron estimados asumiendo la conformación corona para  $\text{BRA}^{4-}$  y las conformaciones corona y bote para  $\text{SRA}^{4-}$ , de acuerdo con los resultados encontrados en el capítulo 1. El cambio en el volumen de Van der Waals para las dos formas conformacionales de  $\text{SRA}^{4-}$  son inferiores a  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  que es un valor pequeño comparado con el  $V_{\text{intr}}^{\circ}(\text{SRA}^{4-})$ , por lo que en este trabajo la magnitud de  $V_{\text{intr}}^{\circ}(\text{SRA}^{4-})$  se tomó como el promedio de los dos conformeros. Los  $V_{\text{inter}}^{\circ}(\mathbf{i})$  fueron calculados usando la ecuación 3.27, sus valores se muestran en las tablas 3.3 y 3.4 en agua y DMSO respectivamente.

**Tabla 3.3.** Valores de  $V^\circ(\text{Na}^+)$ ,  $V^\circ(\text{RA}^{4-})$ ,  $V_{\text{intr}}^\circ(\text{RA}^{4-})$  y  $V_{\text{inter}}^\circ(\text{RA}^{4-})$  en agua a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K.

$T/\text{K}$	$V^\circ(\text{Na}^+)$ $/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V^\circ(\text{RA}^{4-})$ $/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{\text{inter}}^\circ(\text{RA}^{4-})$ $/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>BRA<sup>4-</sup></b>			
$V_{\text{intr}}^\circ = 544.6$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$			
278.15	-7.8	735.1	190.5
283.15	-7.4	740.5	195.9
288.15	-7.0	745.2	200.6
293.15	-6.7	750.4	205.8
298.15	-6.5	754.9	210.3
303.15	-6.4	758.6	214.0
308.15	-6.3	762.4	217.8
<b>SRA<sup>4-</sup></b>			
$V_{\text{intr}}^\circ = 539.1$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$			
278.15	-7.8	606.9	67.8
283.15	-7.4	613.8	74.7
288.15	-7.0	619.8	80.6
293.15	-6.7	622.9	83.8
298.15	-6.5	629.4	90.3
303.15	-6.4	633.5	94.3
308.15	-6.3	636.9	97.8

**Tabla 3.4.** Valores de  $V^\circ(\text{Na}^+)$ ,  $V^\circ(\text{RA}^{4-})$ ,  $V_{\text{intr}}^\circ(\text{RA}^{4-})$  y  $V_{\text{inter}}^\circ(\text{RA}^{4-})$  en DMSO a (293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K.

$T/\text{K}$	$V^\circ(\text{Na}^+)$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V^\circ(\text{RA}^{4-})$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{\text{inter}}^\circ(\text{RA}^{4-})$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>BRA<sup>4-</sup></b>			
$V_{\text{intr}}^\circ = 544.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$			
1			
293.15	5.2	723.3	178.7
298.15	5.0	724.0	179.4
303.15	4.8	724.6	179.9
308.15	4.6	724.9	180.3
<b>SRA<sup>4-</sup></b>			
$V_{\text{intr}}^\circ = 539.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$			
$m < \text{Cagg}$			
293.15	5.2	612.3	73.2
298.15	5.0	611.2	72.1
303.15	4.8	611.1	71.9
308.15	4.6	610.8	71.7
$m > \text{Cagg}$			
293.15	5.2	623.1	84.0
298.15	5.0	622.6	83.5
303.15	4.8	622.1	83.0
308.15	4.6	621.4	82.2

El proceso de solvatación de los iones  $\text{RA}^{4-}$  puede ser estudiado mediante el cálculo de los volúmenes molares estándar de transferencia desde DMSO a agua,  $\Delta_t V_{\text{DMSO} \rightarrow \text{W}}^\circ(\text{RA}^{4-})$ , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Delta_t V_{\text{DMSO} \rightarrow \text{W}}^{\circ}(\text{RA}^{4-}) = V^{\circ}(\text{RA}^{4-})_{\text{H}_2\text{O}} - V^{\circ}(\text{RA}^{4-})_{\text{DMSO}} \quad (3.27)$$

Los  $\Delta_t V_{\text{DMSO} \rightarrow \text{W}}^{\circ}(\text{RA}^{4-})$  de los iones  $\text{BRA}^{4-}$  y  $\text{SRA}^{4-}$  se muestran en la tabla 3.5. En el caso de  $\text{SRA}^{4-}$  se tomó como referencia los valores de  $V^{\circ}(\text{RA}^{4-})_{\text{DMSO}}$  antes de la Cagg.

**Tabla 3.5.** Valores de  $V_{\text{t DMSO} \rightarrow \text{W}}^{\circ}$  de los iones  $\text{BRA}^{4-}$  y  $\text{SRA}^{4-}$  a (293.15, 298.15, 303.15 and 308.15) K

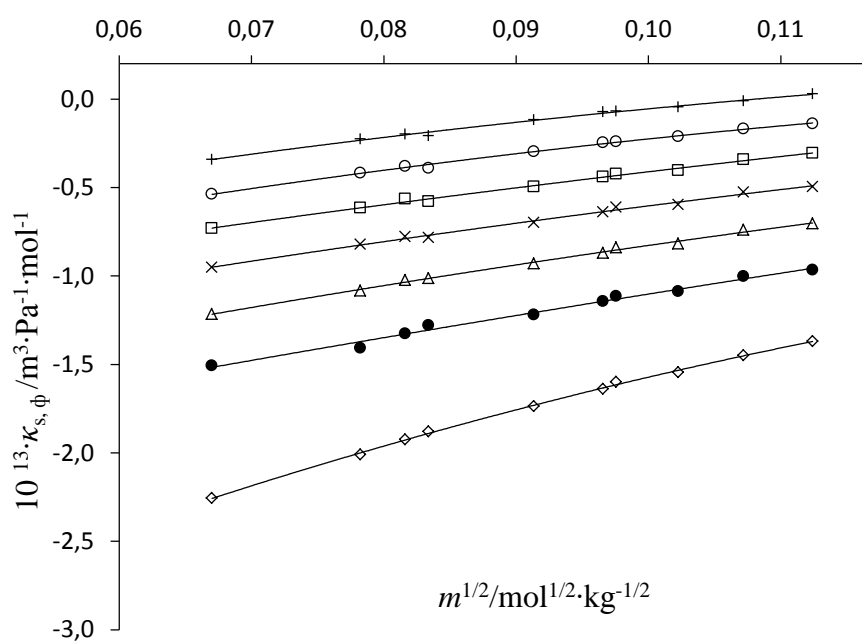
$T/\text{K}$	$V_{\text{t DMSO} \rightarrow \text{W}}^{\circ}$ ( $\text{BRA}^{4-}$ ) / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{\text{t DMSO} \rightarrow \text{W}}^{\circ}$ ( $\text{SRA}^{4-}$ ) / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
293.15	27.1	10.6
298.15	30.9	18.2
303.15	34.1	22.4
308.15	37.5	26.1

### **Compresibilidad isentrópica, compresibilidad isentrópica estándar y números de solvatación.**

La compresibilidad isentrópica de las soluciones y de los solventes se determinó a partir de medidas de velocidad del sonido y densidad usando las ecuaciones 3.10 y 3.11, mientras que la compresibilidad molar aparente y los números de solvatación fueron determinados mediante las relaciones 3.12 y 3.14, respectivamente.

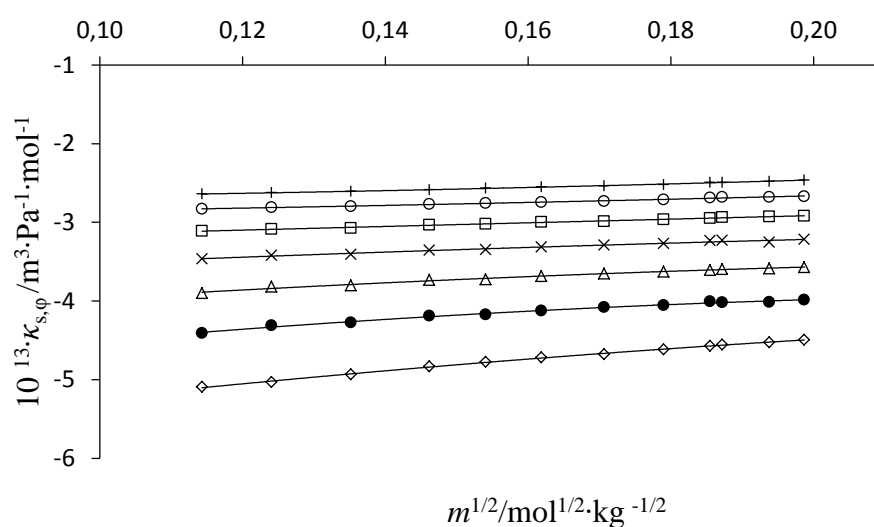
Los valores de  $v$ ,  $\kappa_s$ ,  $\kappa_{s,\phi}$  y  $n_h$  para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en agua y DMSO se muestran en las tablas 3A3 y 3A4, respectivamente. La tendencia de  $\kappa_{s,\phi}$  en función de la concentración para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  se muestra en las figuras 3.6 y 3.7 en agua y en las figuras 3.8 y 3.9 en DMSO.

**Figura 3.6.** Compresibilidad molar aparente en función de la concentración de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  en solución acuosa a ( $\diamond$ ) 278.15 K, ( $\bullet$ ) 283.15 K, ( $\Delta$ ) 288.15 K, ( $\times$ ) 293.15 K, ( $\square$ ) 298.15 K, ( $\circ$ ) 303.15 K y ( $+$ ) 308.15 K. Las líneas solidas fueron calculadas con la ecuación 3.13 a cada temperatura.

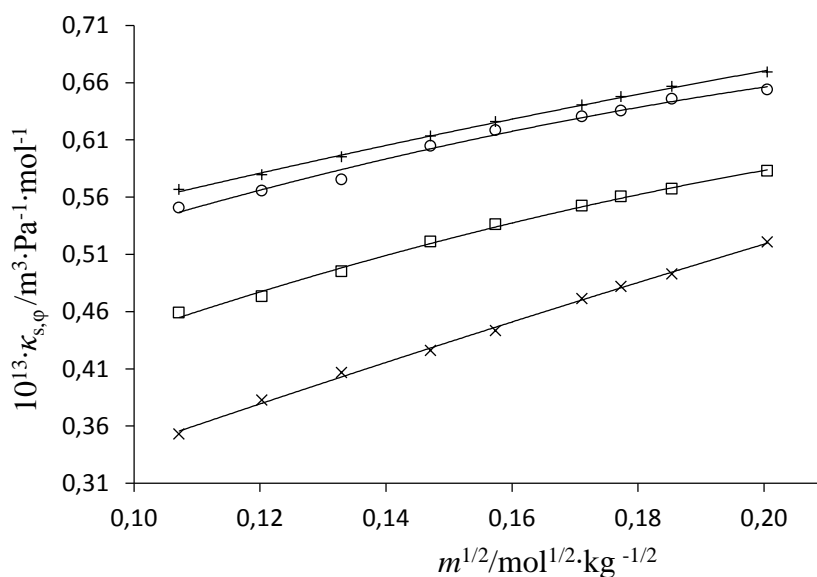




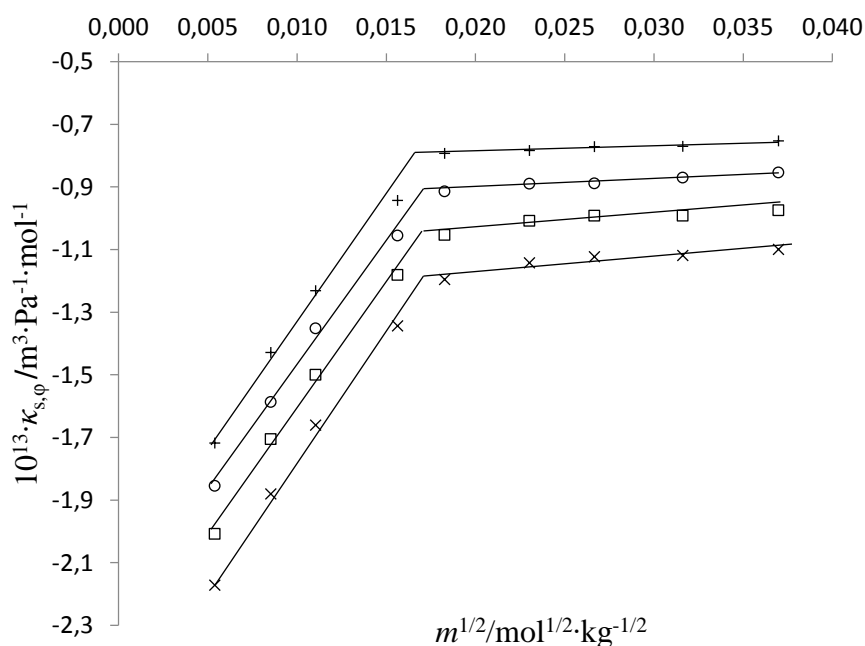
**Figura 3.7.** Compresibilidad molar aparente en función de la concentración de Na<sub>4</sub>SRA en solución acuosa a (◇) 278.15 K, (●) 283.15 K, (Δ) 288.15 K, (□) x 293.15 K, (□) 298.15 K, (○) 303.15 K y (+) 308.15 K. Las líneas sólidas fueron calculadas con la ecuación 3.13 a cada temperatura.



**Figura 3.8.** Compresibilidad molar aparente en función de la concentración de Na<sub>4</sub>BRA en DMSO a (+) 293.15 K, (○) 298.15 K, (□) 303.15 K y (x) 308.15 K. Las líneas solidas fueron calculadas con la ecuación 3.13 a cada temperatura.



**Figura 3.9.** Compresibilidad molar aparente en función de la concentración de Na<sub>4</sub>SRA en DMSO a (+) 293.15 K, (○) 298.15 K, (□) 303.15 K y (x) 308.15 K, en las regiones de pre-agregación  $m < C_{agg}$  y post-agregación  $m > C_{agg}$ . Las líneas sólidas son mostradas como ayuda visual.



La dependencia de  $\kappa_{s,\phi}$  y  $n_h$  con la concentración molar se ajustó en ambos casos, mediante regresiones lineales ponderadas a las ecuaciones 3.13 y 3.15 respectivamente, usando el programa Table Curve V5.01. Los valores de  $\kappa_{s,\phi}^\circ$ ,  $S_k$ ,  $n_h^\infty$  y sus correspondientes incertidumbres se muestran en las tablas 3.6 y 3.7 para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua y DMSO respectivamente.

**Tabla 3.6.** Valores de  $\kappa_{s,\phi}^\circ, S_\kappa, n_h^\infty$  de soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K.

$T/K$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}^\circ (u_k)$ /m <sup>3</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$10^{13} \cdot S_\kappa (u_s)$ / m <sup>3</sup> ·kg <sup>1/2</sup> · Pa <sup>-1</sup> ·mol <sup>-3/2</sup>	$n_h^\infty (u_h)$
<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			
278.15	-3.44(±0.05)	18.6(±0.5)	69.2(±0.6)
283.15	-2.32(±0.05)	12.1(±0.5)	60.4(±0.4)
288.15	-1.94(±0.03)	11.0(±0.3)	57.3(±0.3)
293.15	-1.62(±0.03)	10.1(±0.3)	54.4(±0.3)
298.15	-1.33(±0.03)	9.1(±0.3)	52.0(±0.3)
303.15	-1.07(±0.03)	8.4(±0.3)	49.7(±0.3)
308.15	-0.83(±0.03)	7.7(±0.3)	47.2(±0.3)
<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>			
278.15	-5.84(±0.03)	6.8(±0.2)	92.5(±0.3)
283.15	-4.85(±0.05)	4.4(±0.3)	85.5(±0.3)
288.15	-4.26(±0.02)	3.5(±0.1)	80.8(±0.2)
293.15	-3.76(±0.04)	2.8(±0.2)	76.7(±0.2)
298.15	-3.38(±0.01)	2.3(±0.1)	73.2(±0.1)
303.15	-3.06(±0.02)	2.0(±0.1)	70.3(±0.1)
308.15	-2.91(±0.01)	2.2(±0.1)	68.4(±0.1)

**Tabla 3.7.** Valores de  $\kappa_{s,\phi}^\circ$ ,  $S_k$  y  $n_h^\infty$  para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en DMSO a (293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K.

T/K	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}^\circ (u_k)$ /m <sup>3</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$10^{13} \cdot S_k (u_s)$ / m <sup>3</sup> ·kg <sup>1/2</sup> · Pa <sup>-1</sup> ·mol <sup>-3/2</sup>	$n_h^\infty (u_n)$
<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			
293.15	0.45(±0.01)	1.10(±0.03)	8.64(±0.02)
298.15	0.44(±0.01)	1.08(±0.08)	8.69(±0.03)
303.15	0.33(±0.01)	1.29(±0.06)	9.01(±0.03)
308.15	0.17(±0.01)	1.74(±0.03)	9.39(±0.02)
<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>			
<i>m</i> <Cagg			
293.15	-2.80(±0.02)	14.89(±0.20)	16.08(±0.20)
298.15	-3.02(±0.06)	15.73(±0.51)	16.38(±0.22)
303.15	-3.19(±0.01)	16.05(±0.02)	16.58(±0.18)
308.15	-3.37(±0.02)	16.19(±0.20)	16.84(±0.17)
<i>m</i> >Cagg			
293.15	-0.09(±0.03)	0.68(±0.17)	11.98(±0.05)
298.15	-0.10(±0.02)	0.98(±0.14)	12.25(±0.04)
303.15	-0.12(±0.03)	0.76(±0.19)	12.43(±0.05)
308.15	-0.13(±0.03)	0.97(±0.18)	12.71(±0.05)

## Dependencia de $V^\circ(\text{RA}^{4-})$ y $\kappa_{s,\phi}^\circ(\text{Na}_4\text{RA})$ con la temperatura

La dependencia de  $V^\circ(\text{RA}^{4-})$  y  $\kappa_{s,\phi}^\circ(\text{Na}_4\text{RA})$  con la temperatura fue ajustada a las ecuaciones 3.28 y 3.29 respectivamente:

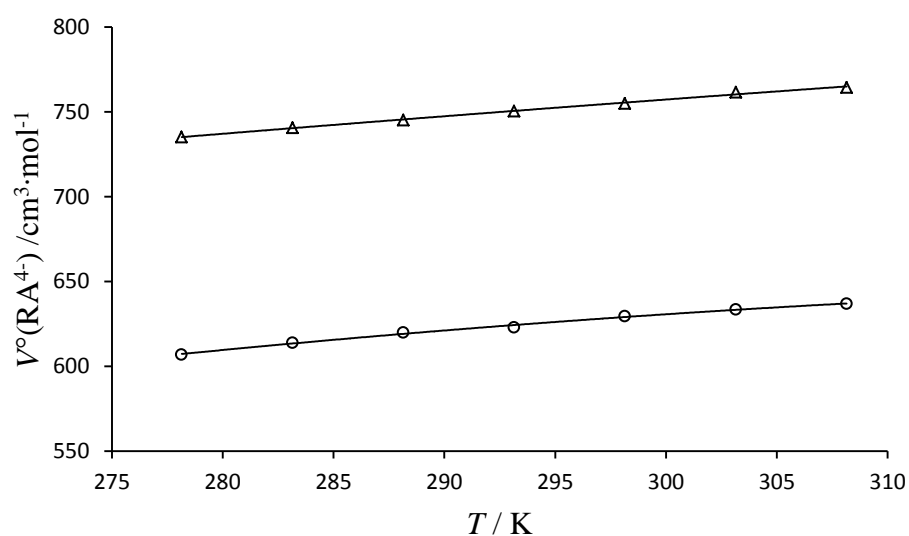
$$V^\circ(\text{RA}^{4-}) = a + bT \quad (3.28)$$

y

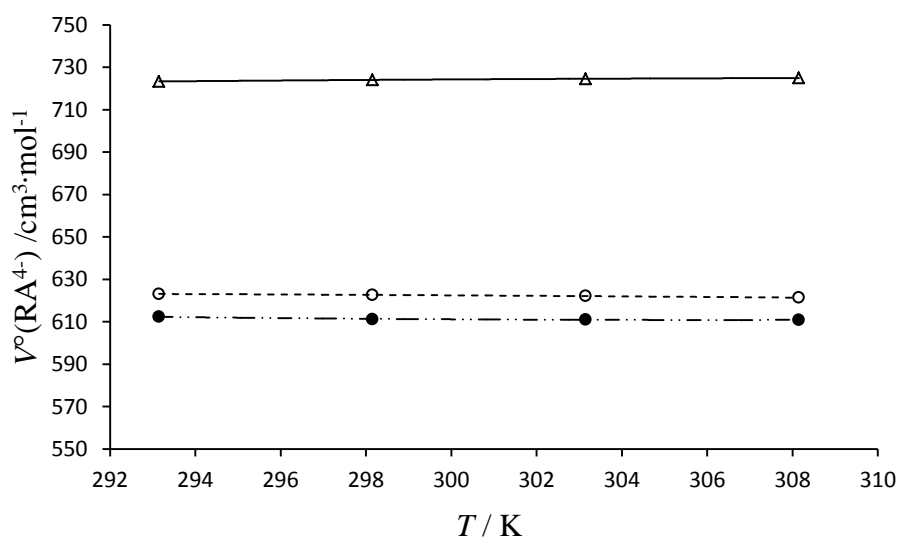
$$\kappa_{s,\phi}^\circ(\text{Na}_4\text{RA}) = a_1 + b_1T \quad (3.29)$$

donde  $T$  es la temperatura en Kelvin y  $a$ ,  $b$ ,  $a_1$  y  $b_1$  son parámetros empíricos, los cuales fueron determinados por el método de mínimos cuadrados usando el programa Table Curve V5.01. El comportamiento de  $V^\circ(\text{RA}^{4-})$  y  $\kappa_{s,\phi}^\circ(\text{Na}_4\text{RA})$  con la temperatura es mostrado en las figuras 3.10, 3.11 y 3.12, 3.13, para agua y DMSO, respectivamente.

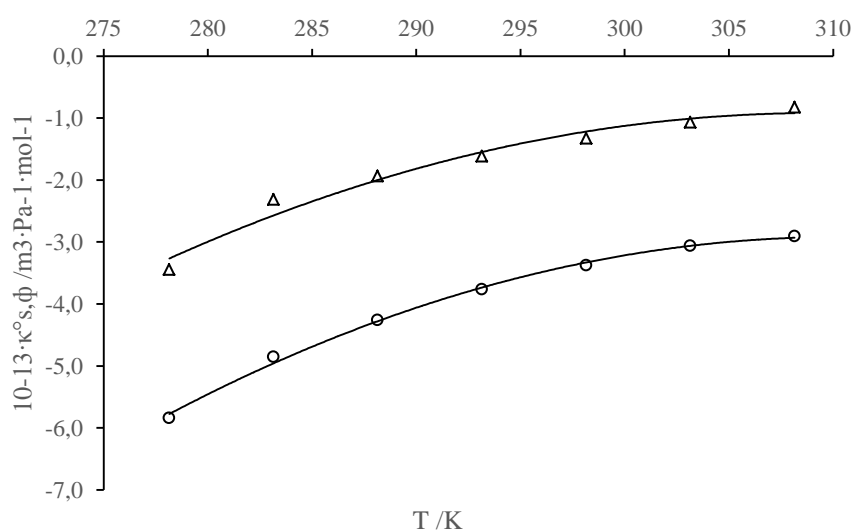
**Figura 3.10.** Valores de  $V^\circ(\text{RA}^{4-})$  de ( $\Delta$ )  $\text{BRA}^{4-}$  y ( $\circ$ )  $\text{SRA}^{4-}$  en agua a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K. Las líneas solidas fueron calculadas con la ecuación 3.28 a cada temperatura.



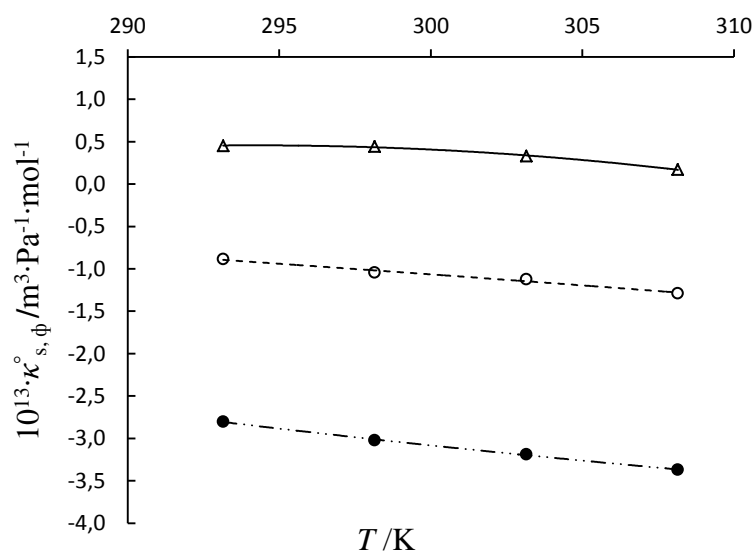
**Figura 3.11.** Valores de  $v^{\circ}(\text{RA}^{4-})$  de ( $\Delta$ )  $\text{BRA}^{4-}$ , ( $\bullet$ )  $\text{SRA}^{4-}$  a  $m < \text{Cagg}$  y ( $\circ$ )  $\text{SRA}^{4-}$  a  $m > \text{Cagg}$  en DMSO a (293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K. Las líneas fueron calculadas con la ecuación 3.28 a cada temperatura (—)  $\text{BRA}^{4-}$ , (—)  $\text{SRA}^{4-}$  a  $m < \text{Cagg}$  y (---)  $\text{SRA}^{4-}$  a  $m > \text{Cagg}$ .



**Figura 3.12.** Valores de  $\kappa_{s,\phi}^{\circ}$  para ( $\Delta$ )  $\text{Na}_4\text{BRA}$  and ( $\circ$ )  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en agua a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K. Las líneas solidas fueron calculadas con la ecuación 3.29 a cada temperatura.



**Figura 3.13.** Valores de  $\kappa_{s,\phi}^\circ$  para ( $\Delta$ ) Na<sub>4</sub>BRA and ( $\bullet$ ) Na<sub>4</sub>SRA a  $m < C_{agg}$  y (o) Na<sub>4</sub>SRA a  $m > C_{agg}$  en DMSO a (293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K. Las líneas fueron calculadas con la ecuación 3.29 a cada temperatura (—) Na<sub>4</sub>BRA, (---) Na<sub>4</sub>SRA a  $m < C_{agg}$  y (- - -) Na<sub>4</sub>SRA a  $m > C_{agg}$ .



Las ecuaciones 3.28 y 3.29 fueron diferenciadas con respecto a la temperatura para obtener la expansibilidad molar estándar  $E_2^\circ = (\partial V^\circ(\text{RA}^{4-})/\partial T)_p = b$  y también el valor de  $(\partial \kappa_{s,\phi}^\circ/\partial T)_p = b_1$ . Los valores de  $E_2^\circ$ ,  $b_1$  y demás parámetros de las ecuaciones 3.28 y 3.29 con sus correspondientes incertidumbres son mostradas en la tabla 3.8 para  $\text{BRA}^{4-}$  y  $\text{SRA}^{4-}$  en agua y DMSO.

**Tabla 3.8.** Parámetros de las ecuaciones 3.29 y 3.30 para BRA<sup>4-</sup> y SRA<sup>4-</sup> en agua y DMSO a 298.15 K.

Anión	$a(u_a)$ /cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$E_2^\circ = b(u_b)$ /cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$10^{13} \cdot a_1(u_{a_1})$ /m <sup>3</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$10^{13} \cdot b_1(u_{b_1})$ /m <sup>3</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
<b>Agua</b>				
BRA <sup>4-</sup>	482(±8)	0.91(±0.03)	-24.7(±3.3)	0.078(±0.011)
SRA <sup>4-</sup>	332(±14)	0.99(±0.05)	-31.8(±3.2)	0.095(±0.011)
<b>DMSO</b>				
BRA <sup>4-</sup>	692(±4)	0.11(±0.01)	6.1(±1.4)	-0.019(±0.005)
SRA <sup>4-</sup> ( $m < C_{agg}$ )	640(±9)	-0.09(±0.03)	8.1(±0.4)	-0.037(±0.001)
SRA <sup>4-</sup> ( $m > C_{agg}$ )	657(±3)	-0.12(±0.01)	6.6(±0.7)	-0.026(±0.002)

### 3.4. Discusión de Resultados

Los valores obtenidos de  $v_\phi$  para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA incrementan con la concentración molal en ambos solventes (tablas 3A1 y 3A2), siendo  $B_v > 0$  y  $s_v^* > 0$  para agua y DMSO, respectivamente (tablas 3.1 y 3.2). Los resultados también muestran que en agua  $B_v$  (Na<sub>4</sub>BRA)  $>$   $B_v$  (Na<sub>4</sub>SRA), mientras que en DMSO  $s_v^*$  (Na<sub>4</sub>SRA)  $>$   $s_v^*$  (Na<sub>4</sub>BRA), tomando como referencia  $m < C_{agg}$  para este último. En solución acuosa, los valores positivos de  $B_v$  han sido asociados con la hidrofobicidad del soluto [25-28], mientras en solventes no acuosos los valores positivos de  $s_v^*$  se asocian con fuertes interacciones soluto-soluto [29]. De acuerdo con lo anterior, los solutos estudiados pueden clasificarse como hidrofóbicos, siendo la hidrofobicidad de Na<sub>4</sub>BRA mayor que la de Na<sub>4</sub>SRA. También es posible afirmar que en DMSO las interacciones soluto-soluto son mayores para Na<sub>4</sub>SRA con respecto a Na<sub>4</sub>BRA. Esta última observación podría explicar la aparición de la



concentración de agregación para Na<sub>4</sub>SRA en DMSO ( $C_{agg} = 0.0189 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) que no se observa con el Na<sub>4</sub>BRA, en el rango de concentración estudiados.

Los volúmenes molares estándar de los iones muestran que a todas las temperaturas y en ambos solventes  $V^\circ(\text{BRA}^{4-}) > V^\circ(\text{SRA}^{4-})$ , siendo mayores los valores en agua que en DMSO. Al determinar las contribuciones de cada uno los iones, usando la expresión 3.26, se encuentra que  $V_{inter}^\circ(i)$  es mayor para BRA<sup>4-</sup> que para SRA<sup>4-</sup> también en ambos solventes (tablas 3.3 y 3.4). Estos resultados sugieren que el anión SRA<sup>4-</sup> interactúa más fuertemente con el solvente en comparación con BRA<sup>4-</sup> ( $V_{int}^\circ(\text{BRA}^{4-}) > V_{int}^\circ(\text{SRA}^{4-})$ ), lo que puede estar relacionado con la presencia de interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas del solvente y los átomos de azufre presentes en el borde inferior del anión SRA<sup>4-</sup>.

De acuerdo con la tabla 3.5, los valores de  $\Delta_t V_{DMSO \rightarrow W}^\circ(\text{RA}^{4-})$  son positivos para ambos iones, mostrando una expansión en el proceso de transferencia. Lo anterior sugiere una mayor interacción anión-solvente en DMSO respecto al agua. Este comportamiento puede estar relacionado con i). Interacciones favorables de van der Waals entre los residuos no polares de RA<sup>4-</sup> y los grupos metil del DMSO y ii). Un volumen mayor de los iones en agua que en DMSO debido al efecto hidrofóbico, lo que provoca a su vez una promoción de la estructura del agua alrededor de los aniones y favorece la formación de estructura tipo clatratos [30].

La compresibilidad molar aparente  $\kappa_{s,\phi}$ , está relacionada con la compresibilidad intrínseca del soluto, con los cambios estructurales del solvente producidos por el soluto y con el efecto de la presión sobre el volumen del soluto y del solvente. Los valores negativos de  $\kappa_{s,\phi}$  y de  $\kappa_{s,\phi}^\circ$  han sido asociados con una mayor resistencia de la solución a la compresión,

comparada con el solvente puro, mientras valores positivos de estas propiedades indican un efecto disruptor de la estructura del solvente debido a la presencia del soluto [31, 32]. Los valores de  $\kappa_{s,\phi}$  obtenidos en este trabajo (tablas 3A3 y 3A4) incrementan con la concentración molal para todos los sistemas estudiados (figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9). Estos resultados muestran que las soluciones se hacen más compresibles cuando la concentración incrementa, indicando una disminución en la estructuración de la solución, causada probablemente por la interacción destructiva entre las esferas de solvatación. Adicionalmente  $\kappa_{s,\phi}^{\circ} < 0$  para ambos solutos en agua y para Na<sub>4</sub>SRA en DMSO, lo que puede ser atribuidos a efectos de estructuración del solvente alrededor del ion, (en agua formación de estructuras tipo iceberg y agua electrostizada).

La contribución del anión RA<sup>4-</sup> a la compresibilidad molar estándar, puede ser estimada usando un esquema de aditividad similar al planteado con el volumen molar estándar (ecuación 3.20):

$$\kappa_{s,\phi}^{\circ}(\text{Na}_4\text{RA}) = \kappa_{s,\phi}^{\circ}(\text{RA}^{4-}) + 4\kappa_{s,\phi}^{\circ}(\text{Na}^{+}) \quad (3.31)$$

Los valores de  $\kappa_{s,\phi}^{\circ}(\text{Na}^{+})$  en agua y DMSO han sido reportados a 298.15 K como  $4.2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  [33] and  $0.14 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  [34], respectivamente. De acuerdo con estos valores se puede establecer que  $\kappa_{s,\phi}^{\circ}(\text{RA}^{4-})$  tiene valores más negativos que la correspondiente sal, siendo mayor el cambio en agua que en DMSO. En ambos solventes se tiene entonces que,  $\kappa_{s,\phi}^{\circ}(\text{BRA}^{4-}) > \kappa_{s,\phi}^{\circ}(\text{SRA}^{4-})$  lo que indica que el anión SRA<sup>4-</sup> interactúa más fuertemente con el solvente en comparación al anión BRA<sup>4-</sup>. Esto implica una mayor estructuración de las moléculas del solvente alrededor del ion. Este resultado está en concordancia con la observación derivada del  $V_{\text{inter}}^{\circ}(\text{RA}^{4-})$  mencionada anteriormente, donde se encontró que

las interacciones soluto-solvente son más fuertes en el  $\text{SRA}^{4-}$  que en el  $\text{BRA}^{4-}$ . Lo anterior puede ser asociado con las interacciones adicionales del tipo dipolo-dipolo debido a la presencia de átomos de azufre en la cadena alquílica de la parte inferior de  $\text{SRA}^{4-}$  que también habían sido mencionadas.

En agua y en DMSO los resultados muestran que  $n_h^\infty (\text{Na}_4\text{SRA}) > n_h^\infty (\text{Na}_4\text{BRA})$  (tablas 3.11 y 3.12). Los valores mayores de  $n_h^\infty$  para  $\text{Na}_4\text{SRA}$  pueden estar relacionadas con el incremento de las interacciones soluto-solvente debido a la presencia del átomo de azufre en la cadena hidrocarbonada. Estas interacciones podrían permitir una mejor estructuración de las moléculas del solvente alrededor del anión, incrementando de esta forma el número de solvatación y haciendo la solución menos compresible.

En agua, el incremento de  $V^\circ(i)$  con la temperatura para ambos solutos (figura 3.10) es positivo  $E_2^\circ = (\partial V_2^\circ / \partial T)_P > 0$  (tabla 3.13). Esto muestra una disminución de las interacciones soluto-solvente debida a la disminución de la estructura del agua, lo cual se relaciona a un aumento en el movimiento térmico de las moléculas de soluto y de solvente.

Para el sistema  $\text{SRA}^{4-}$  en DMSO, los resultados muestran que el  $V^\circ(i)$  disminuye con el incremento de la temperatura,  $E_2^\circ = (\partial V_2^\circ / \partial T)_P < 0$ , en ambas regiones  $m < C_{\text{agg}}$  y  $m > C_{\text{agg}}$  (figura 3.11). En la literatura se han reportado varios electrolitos con expansibilidades negativas en DMSO [29, 34, 35, 36]. Este comportamiento ha sido asociado con la disminución de la constante dieléctrica del DMSO a medida que la temperatura incrementa, por lo que más moléculas del solvente son libres para ser influenciadas por la carga eléctrica del tetraanión  $\text{RA}^{4-}$ , resultando en una mejor estructuración del DMSO alrededor del ion [37]. En agua la constante dieléctrica también

disminuye con el incremento de la temperatura sin embargo su valor sigue siendo alto comparado con el DMSO (agua:  $\varepsilon_{293.15K} = 80.1$  [37], DMSO  $\varepsilon_{293.15K} = 48.9$ ) por lo que su efecto es menor. Adicionalmente el hecho que en DMSO  $E_2^\circ(\text{BRA}^{4-}) > E_2^\circ(\text{SRA}^{4-})$ , está de acuerdo con la mayor estructuración debida a la presencia de interacciones adicionales dipolo-dipolo del  $\text{SRA}^{4-}$  en comparación con el  $\text{BRA}^{4-}$ .

En agua la dependencia de  $\kappa_{s,\phi}^\infty(\text{RA}^{4-})$  con la temperatura para ambos solutos (figura 3.12) es positiva,  $\partial\kappa_{s,\phi}^\infty(\text{RA}^{4-})/\partial T > 0$ , lo que indica que la solución es más compresible a medida que incrementa la temperatura, sugiriendo que la solución está menos estructurada al aumentar la temperatura. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados mediante el volumen molar iónico y los números de solvatación.

En las soluciones de DMSO (figura 3.13) se observa que estas son menos compresibles a medida que incrementa la temperatura,  $(\partial\kappa_{s,\phi}^\infty(\text{RA}^{4-})/\partial T < 0)$ , (tabla 3.13), sugiriendo al igual que con volúmenes molares iónicos,  $(E_2^\circ = (\partial V_2^\circ/\partial T)_p < 0)$ , que en DMSO hay mayor estructuración a altas temperaturas y es confirmado por el incremento en los números de solvatación.

### 3.5. Conclusiones

Los volúmenes molares estándar, compresibilidades molares estándar, números de solvatación, volúmenes de transferencia, contribuciones estructurales a los volúmenes iónicos y las expansibilidades molares estándar para los dos  $\text{Na}_4\text{RAs}$  en agua y DMSO fueron calculados. Los resultados indican que los  $\text{Na}_4\text{RAs}$  son solutos hidrofóbicos que promueven la estructura del agua, y que la hidrofobicidad de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  es mayor que la de

Na<sub>4</sub>SRA. Tanto por volúmenes como por compresibilidades se puede llegar a la conclusión que en ambos solventes, las interacciones soluto-solvente son mayores para Na<sub>4</sub>SRA que Na<sub>4</sub>BRA debido a la presencia de interacciones adicionales entre los átomos de azufre en el borde inferior de SRA<sup>4-</sup> con las moléculas de los solventes. Lo anterior conduce a una mayor estructuración de las moléculas de solvente e incremento en el número de solvatación de SRA<sup>4-</sup> comparado con BRA<sup>4-</sup>. Los volúmenes de transferencia sugieren que son mayores los volúmenes en agua que en DMSO que puede ser debido al efecto hidrofóbico de los Na<sub>4</sub>RAs y a interacciones favorables entre residuos no polares de DMSO y los RAs<sup>4-</sup>, tales como interacciones de Van der Waals.

Los resultados de  $\kappa_{s,\phi}$  indican que las soluciones son más compresibles a medida que aumenta la concentración, lo cual puede ser explicado en términos de la interacción entre las esferas de solvatación. Los valores negativos de  $\kappa_{s,\phi}^\circ$  en agua para ambos solutos y para Na<sub>4</sub>SRA en DMSO fueron atribuidos a efectos de estructuración del solvente alrededor del ion, mientras los valores positivos de  $\kappa_{s,\phi}^\circ$  para Na<sub>4</sub>BRA en DMSO fueron relacionados a poca estructuración.

Los resultados obtenidos de expansibilidad molar estándar para ambos solutos en agua indican una disminución de la estructura de la solución con el aumento de la temperatura. Mientras que en DMSO los resultados sugieren una mejor estructuración de la solución al aumentar la temperatura. Estas observaciones están de acuerdo con el comportamiento observado en función de la temperatura de la compresibilidad molar estándar y los números de solvatación.

### 3.6. Bibliografía

1. D. Keshapolla, R. L. Gardas, Apparent molar volumes and isentropic compressions of benzylalkylammonium ionic liquids in dimethylsulfoxide from 293.15 to 328.15K, *Fluid Phase Equilibria*, 383 (2014) 32-42.
2. F. J. Millero, The molal volumes of electrolytes, *Chem. Rev.* 71 (1971) 2 147- 176].
3. O. Redlich, D.M. Meyer, The Molar Volumes of Electrolytes. *Chem. Rew.* 64 (1964) 221-226.
4. A. G. Pasynski, Compressibility and hydration in solutions, *Zh. Fiz. Khim.* 11 (1938) 606-613A.
5. Burakowski, J. Glinski, Hydratation numbers of nonelectrolytes from acoustic methods, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2059-2081
6. H.T. Smith, Ph. D. Thesis, University of Bradford, 1967.
7. G. S. Kell, Precise representation of volume properties of water at one atmosphere, *J. Chem. Eng. Data.* 12 (1967) 66-69.
8. Anton Paar, Instruction Manual DSA 5000 M, (2010).
9. N. B. Taylor, C. E. Kuyatt, Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results, NIST technical note 1297, 1994 edition.
10. J. Ananthaswamy and G. Atkinson, Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. 4. Pitzer-Debye-Hückel limiting slopes for water from 0 to 100°C and from 1 atm to 1 Bar, *J. Chem. Eng. Data* (1984), 29, 81-87].

- 11.S. Vass, T. Török, G. Jákl, E. Berecz, Sodium Alkyl Sulfate Apparent Molar Volumes in Normal and Heavy Water: Connection with Micellar Structure, *J. Phys. Chem.* (1989), 93, 6553-6559.
- 12.R. J. Williams, J. N. Phillips, K. J. Mysels, The critical micelle concentration of sodium lauryl sulphate at 25°C, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 728-737.
- 13.J. N. Phillips, The energetics of micelle formation, *Trans Faraday Soc.* 51(1955) 561-569.
- 14.L.M. Connaughton, J.P. Hershey, F. Millero. Properties of Concentrated Aqueous Electrolytes: V. Densities and Apparent Molal Volumes of the Four Major Sea Salt from Dilute Solution to Saturation and from 0 to 100°C, *J. Sol. Chem.* 15, (1986) 989-1002.
- 15.G. Hefter, Y. Marcus, A critical review of methods for obtaining ionic volumes in solution, *J. Sol. Chem.* 26 (1997) 249-266.
- 16.G. R. Hedwig, A. W. Hakin, Partial molar volumes and heat capacities of single ions in aqueous solution over the temperature range 288.15 to 328.15 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4690-4700.
- 17.Y. Marcus, The standard partial molar volumes of ions in solution. Part 4. Ionic volumes in water at 0-100 °C, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 10285-10291.
- 18.D. Warminska, W. Grzybowski, Apparent molar volumes and compressibilities of selected electrolytes in dimethylsulfoxide, *J. Chem. Thermodynamics* 42 (2010)1451-1457.
- 19.J. Millero, Apparent Molal Expansibilities of some Divalent Chlorides in Aqueous Solution at 25°, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4589-4593.

- 20.Y. Marcus, Electrostriction in Electrolyte Solutions, Chem. Rev. 111(2011)2761-2783.
- 21.H. Ohtaki, T. Radnai, Structure and dynamics of hydrated ions, Chem. Rev. 93 (1993) 1157-1204.
- 22.Y. Marcus, Ionic radii in aqueous solutions, Chem. Rev. 88 (1988) 1475.
- 23.N. Senda, Idemitsu Technical Report, 49 (2006) 106-111.
- 24.MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2016).
- 25.O.Duman. E. Ayranci, Apparent molar volumes and isentropic compressibilities of benzyltrialkylammonium chlorides in water at (293.15, 303.15, 313.15, 323.15 and 333.15)K, J. Chem. Thermodynamics, 41 (2009) 911-915.
- 26.L.H. Blanco, Y. P. Salamanca, E. F. Vargas, Apparent Molal Volumes and Expansibilities of Tetraalkylammonium Bromides in Dilute Aqueous Solutions, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 2770-2776.
- 27.G. Perron, N. Desrosiers, J. E. Desnoyers, Thermodynamic properties of tetraalkylammonium halides: volumes, heat capacities and expansibilities in H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O and urea-water mixtures from 278 to 328 K, Can. J. Chem. 54 (1976) 2163-2183.
- 28.N. Moreno, R. Buchner, E. F. Vargas, Partial molar volume and isentropic compressibility of symmetrical and asymmetrical quaternary ammonium bromides in aqueous solution, J. Chem. Thermodyn. 87 (2015) 103-109.



- 29.D. Warminska, J. Wawer, W. Grzybowski, Apparent molar volumes and compressibilities of alkaline earth metal ions in methanol and dimethylsulfoxide, *J. Chem. Thermodynamics*, 42 (2010) 1116-1125.
- 30.H. S. Ashbaugh, D. Asthagiri, L. R. Pratt, S. B. Rempe, Hydration of krypton and consideration of clathrate models of hydrophobic effects from the perspective of quasi-chemical theory, *Biophys. Chem.* 105 (2003) 323-338.
- 31.B. E. Conway, R. E. Verrall, Partial molar volumes and adiabatic compressibilities of tetraalkylammonium and aminium salts in water. I. Compressibility behavior, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3952-3961.
- 32.M. T. Zafarani-Moattar, H. Shekaari, Apparent molar volume and isentropic compressibility of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in water, methanol, and ethanol at  $T = (298.15 \text{ to } 318.15) \text{ K}$ , *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005) 1029-1035.
- 33.F. J. Millero, Apparent Molal Expansibilities of some Divalent Chlorides in Aqueous Solution at  $25^\circ$ , *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4589-4593.
- 34.D. Warminska, W. Grzybowski, Apparent molar volumes and compressibilities of selected electrolytes in dimethylsulfoxide, *J. Chem. Thermodynamics*, 42 (2010) 1451-1457.
- 35.D. Warminska, J. Wawer, W. Grzybowski, Thermodynamic Properties of Inorganic Salts in Nonaqueous Solvents. VI. Apparent Molar Volumes, Expansibilities, and Compressibilities of Divalent Transition Metal Ions in Methanol and Dimethylsulfoxide, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 2116-2122.
- 36.D. Warminska, J. Wawer, Apparent molar volumes and compressibilities of lanthanum, gadolinium and lutetium

trifluoromethanesulfonates in Dimethylsulfoxide, J. Chem. Thermodynamics, 55 (2012) 79-84.

37.C. G. Malmberg, A.A. Maryott, Dielectric Constant of water from 0° to 100°C, J. Res. Natl Bur. Stand, 56 (1956) 1-7.

**Volúmenes molares parciales y compresibilidades isentrópicas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua y DMSO a diferentes temperaturas.**

**Anexos Capítulo 3**

**Tabla 3A1.** Densidades y volúmenes molares aparentes de soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en el rango de temperaturas de 278.15 a 308.15K

<b>278.15 K</b>					
<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.00449	1.002080	710.78(±1.06)	0.01307	1.008609	582.67(±0.36)
0.00612	1.002822	712.74(±0.78)	0.01539	1.010111	583.93(±0.30)
0.00666	1.003068	713.35(±0.71)	0.01827	1.011960	585.63(±0.25)
0.00695	1.003199	713.68(±0.68)	0.02136	1.013929	587.31(±0.22)
0.00834	1.003822	715.45(±0.57)	0.02373	1.015444	588.03(±0.20)
0.00933	1.004260	716.48(±0.51)	0.02621	1.017004	589.08(±0.18)
0.00952	1.004348	716.56(±0.50)	0.02913	1.018842	590.04(±0.16)
0.01045	1.004763	717.42(±0.45)	0.03204	1.020666	590.90(±0.14)
0.01149	1.005216	718.80(±0.41)	0.03504	1.022536	591.85(±0.13)
0.01264	1.005719	719.84(±0.38)	0.03441	1.022142	591.74(±0.13)
			0.03757	1.024109	592.31(±0.12)
			0.03948	1.025292	592.83(±0.12)

**Tabla 3A1.** Continuación...**283.15K**

<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.00449	1.001787	718.0(±1.1)	0.01307	1.008231	591.29(±0.36)
0.00612	1.002521	719.4(±0.8)	0.01539	1.009713	592.55(±0.30)
0.00666	1.002766	719.6(±0.7)	0.01827	1.011538	594.20(±0.25)
0.00695	1.002893	720.2(±0.7)	0.02136	1.013482	595.81(±0.22)
0.00834	1.003510	721.6(±0.6)	0.02373	1.014979	596.43(±0.20)
0.00933	1.003942	722.7(±0.5)	0.02621	1.016519	597.45(±0.18)
0.00952	1.004030	722.6(±0.5)	0.02913	1.018335	598.33(±0.16)
0.01045	1.004441	723.3(±0.5)	0.03204	1.020136	599.15(±0.15)
0.01149	1.004888	724.7(±0.4)	0.03504	1.021982	600.07(±0.13)
0.01264	1.005387	725.6(±0.4)	0.03441	1.021592	600.00(±0.14)
			0.03757	1.023536	600.49(±0.12)
			0.03948	1.024709	600.86(±0.12)

**Tabla 3A1.** Continuación...

**288.15K**

<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.00449	1.001163	723.95(±1.06)	0.01307	1.007534	598.69(±0.36)
0.00612	1.001888	725.25(±0.78)	0.01539	1.009000	599.87(±0.30)
0.00666	1.002131	725.31(±0.71)	0.01827	1.010805	601.46(±0.26)
0.00695	1.002257	725.87(±0.68)	0.02136	1.012726	603.09(±0.22)
0.00834	1.002867	727.22(±0.57)	0.02373	1.014205	603.74(±0.20)
0.00933	1.003295	728.12(±0.51)	0.02621	1.015728	604.72(±0.18)
0.00952	1.003382	728.07(±0.50)	0.02913	1.017526	605.48(±0.16)
0.01045	1.003788	728.79(±0.46)	0.03204	1.019308	606.25(±0.15)
0.01149	1.004232	729.96(±0.42)	0.03504	1.021135	607.11(±0.13)
0.01264	1.004723	730.97(±0.38)	0.03441	1.020751	606.99(±0.14)
			0.03757	1.022671	607.53(±0.12)
			0.03948	1.023826	608.02(±0.12)

**Tabla 3A1.** Continuación...

**293.15K**

<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.00449	1.000246	730.00(±1.06)	0.01307	1.006555	605.02(±0.36)
0.00612	1.000965	730.75(±0.78)	0.01539	1.008006	606.22(±0.30)
0.00666	1.001205	730.84(±0.72)	0.01827	1.009793	607.79(±0.26)
0.00695	1.001329	731.47(±0.69)	0.02136	1.011696	609.35(±0.22)
0.00834	1.001934	732.53(±0.57)	0.02373	1.013163	609.88(±0.20)
0.00933	1.002359	733.22(±0.51)	0.02621	1.014670	610.89(±0.18)
0.00952	1.002445	733.18(±0.50)	0.02913	1.016450	611.65(±0.16)
0.01045	1.002847	733.86(±0.46)	0.03204	1.018214	612.43(±0.15)
0.01149	1.003287	734.94(±0.42)	0.03504	1.020024	613.24(±0.13)
0.01264	1.003775	735.77(±0.38)	0.03441	1.019643	613.15(±0.14)
			0.03757	1.021547	613.60(±0.12)
			0.03948	1.022688	614.15(±0.12)

**Tabla 3A1.** Continuación...

**298.15K**

<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.00449	0.999069	735.04(±1.07)	0.01307	1.005325	610.36(±0.36)
0.00612	0.999781	735.69(±0.78)	0.01539	1.006763	611.60(±0.30)
0.00666	1.000018	735.85(±0.72)	0.01827	1.008535	613.15(±0.26)
0.00695	1.000143	736.15(±0.69)	0.02136	1.010421	614.74(±0.22)
0.00834	1.000741	737.33(±0.57)	0.02373	1.011874	615.32(±0.20)
0.00933	1.001162	737.99(±0.51)	0.02621	1.013371	616.20(±0.18)
0.00952	1.001249	737.75(±0.50)	0.02913	1.015135	616.99(±0.16)
0.01045	1.001647	738.44(±0.46)	0.03204	1.016884	617.74(±0.15)
0.01149	1.002083	739.50(±0.42)	0.03504	1.018679	618.53(±0.13)
0.01264	1.002568	740.18(±0.38)	0.03441	1.018300	618.48(±0.14)
			0.03757	1.020186	618.96(±0.12)
			0.03948	1.021322	619.39(±0.12)

**Tabla 3A1.** Continuación...

<b>303.15K</b>					
<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.00449	0.997659	738.82(±1.07)	0.01307	1.003866	615.18(±0.36)
0.00612	0.998362	740.06(±0.78)	0.01539	1.005292	616.49(±0.31)
0.00666	0.998596	740.36(±0.72)	0.01827	1.007050	618.04(±0.26)
0.00695	0.998720	740.63(±0.69)	0.02136	1.008922	619.58(±0.22)
0.00834	0.999312	741.87(±0.58)	0.02373	1.010363	620.18(±0.20)
0.00933	0.999731	742.31(±0.52)	0.02621	1.011849	621.03(±0.18)
0.00952	0.999817	742.10(±0.51)	0.02913	1.013599	621.82(±0.16)
0.01045	1.000207	743.21(±0.46)	0.03204	1.015338	622.46(±0.15)
0.01149	1.000645	743.71(±0.42)	0.03504	1.017118	623.28(±0.13)
0.01264	1.001125	744.45(±0.38)	0.03441	1.016742	623.22(±0.14)
			0.03757	1.018611	623.77(±0.13)
			0.03948	1.019736	624.24(±0.12)



**Tabla 3A1.** Continuación...

**308.15K**

<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.00449	0.996030	742.68(±1.07)	0.01307	1.002195	619.25(±0.36)
0.00612	0.996726	744.19(±0.79)	0.01539	1.003612	620.54(±0.31)
0.00666	0.996957	744.65(±0.72)	0.01827	1.005356	622.23(±0.26)
0.00695	0.997081	744.76(±0.69)	0.02136	1.007216	623.73(±0.22)
0.00834	0.997667	746.13(±0.58)	0.02373	1.008647	624.35(±0.20)
0.00933	0.998084	746.40(±0.52)	0.02621	1.010124	625.16(±0.18)
0.00952	0.998169	746.21(±0.51)	0.02913	1.011862	625.96(±0.16)
0.01045	0.998559	747.01(±0.46)	0.03204	1.013586	626.69(±0.15)
0.01149	0.998991	747.74(±0.42)	0.03504	1.015357	627.42(±0.13)
0.01264	0.999468	748.41(±0.38)	0.03441	1.014986	627.29(±0.14)
			0.03757	1.016837	627.98(±0.13)
			0.03948	1.017959	628.33(±0.12)

Presión atmosférica  $p = 0.0747$  MPa,  $u(p)=1$ kPa.

**Tabla 3A2.** Densidades y volúmenes molales aparentes de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en DMSO en el rango de temperaturas de 293.15K a 303.15K.

<b>293.15K</b>					
<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.01149	1.104844	750.37(±0.34)	0.00541	1.103681	639.41(±0.71)
0.01448	1.105965	751.08(±0.27)	0.00854	1.105525	640.90(±0.45)
0.01768	1.107154	751.79(±0.22)	0.01105	1.106988	642.30(±0.35)
0.02163	1.108604	752.68(±0.18)	0.01565	1.109653	643.81(±0.25)
0.02477	1.109746	753.30(±0.16)	0.01827	1.111163	644.63(±0.21)
0.02927	1.111372	754.00(±0.13)	0.02303	1.113894	645.06(±0.17)
0.03143	1.112146	754.30(±0.13)	0.02667	1.115981	645.16(±0.15)
0.03436	1.113181	754.91(±0.12)	0.03163	1.118802	645.23(±0.12)
0.04021	1.115239	755.75(±0.10)	0.03699	1.121826	645.37(±0.11)

**Tabla 3A2.** Continuación...

**298.15K**

<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.01149	1.099855	750.23(±0.35)	0.00541	1.098689	637.91(±0.72)
0.01448	1.100984	750.91(±0.27)	0.00854	1.100540	639.52(±0.46)
0.01768	1.102179	751.73(±0.23)	0.01105	1.102011	640.80(±0.35)
0.02163	1.103641	752.54(±0.19)	0.01565	1.104684	642.54(±0.25)
0.02477	1.104790	753.19(±0.16)	0.01827	1.106196	643.56(±0.21)
0.02927	1.106424	753.99(±0.14)	0.02303	1.108934	644.12(±0.17)
0.03143	1.107203	754.30(±0.13)	0.02667	1.111025	644.32(±0.15)
0.03436	1.108252	754.74(±0.12)	0.03163	1.113852	644.48(±0.12)
0.04021	1.110323	755.63(±0.10)	0.03699	1.116888	644.57(±0.11)

**Tabla 3A2.** Continuación...

**303.15K**

<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.01149	1.094863	750.05(±0.35)	0.00541	1.093687	636.81(±0.73)
0.01448	1.095999	750.78(±0.28)	0.00854	1.095545	638.38(±0.46)
0.01768	1.097203	751.55(±0.23)	0.01105	1.097020	639.77(±0.36)
0.02163	1.098674	752.40(±0.19)	0.01565	1.099705	641.38(±0.25)
0.02477	1.099832	753.02(±0.16)	0.01827	1.101226	642.26(±0.22)
0.02927	1.101477	753.84(±0.14)	0.02303	1.103966	643.16(±0.17)
0.03143	1.102259	754.21(±0.13)	0.02667	1.106067	643.28(±0.15)
0.03436	1.103317	754.62(±0.12)	0.03163	1.108901	643.54(±0.13)
0.04021	1.105402	755.52(±0.10)	0.03699	1.111947	643.64(±0.11)

**Tabla 3A2.** Continuación...

**308.15K**

<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$	<i>m</i>	$\rho$	$V_{\phi}(u_{V\phi})$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/g·cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
0.01149	1.089872	749.77(±0.35)	0.00541	1.088690	635.52(±0.73)
0.01448	1.091016	750.49(±0.28)	0.00854	1.090552	637.39(±0.47)
0.01768	1.092228	751.29(±0.23)	0.01105	1.092036	638.47(±0.36)
0.02163	1.093710	752.11(±0.19)	0.01565	1.094730	640.17(±0.25)
0.02477	1.094876	752.75(±0.16)	0.01827	1.096260	640.91(±0.22)
0.02927	1.096534	753.54(±0.14)	0.02303	1.099008	641.94(±0.17)
0.03143	1.097321	753.93(±0.13)	0.02667	1.101110	642.29(±0.15)
0.03436	1.098382	754.46(±0.12)	0.03163	1.103954	642.54(±0.13)
0.04021	1.100484	755.31(±0.10)	0.03699	1.107012	642.62(±0.11)

Presión atmosférica  $p = 0.0747$  MPa,  $u(p)=1$ kPa.

**Tabla 3A3.** Compresibilidad isentrópica y compresibilidad isentrópica molar aparente de soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en el rango de temperaturas de 278.15 a 308.15K

**278.15K**

**Na<sub>4</sub>BRA**

$m$ / mol·Kg <sup>-1</sup>	$v$ / m·s <sup>-1</sup>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_k)$ /Pa <sup>-1</sup>	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$ /m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	$n_h(u_n)$
0.00449	1429.04	4.88662(±0.00071)	-2.26(±0.16)	64.79(±1.79)
0.00612	1429.66	4.87877(±0.00071)	-2.01(±0.12)	62.05(±1.31)
0.00666	1429.84	4.87635(±0.00071)	-1.93(±0.11)	61.11(±1.20)
0.00695	1429.93	4.87510(±0.00071)	-1.88(±0.11)	60.59(±1.15)
0.00834	1430.41	4.86880(±0.00071)	-1.74(±0.09)	59.02(±0.96)
0.00933	1430.72	4.86457(±0.00070)	-1.64(±0.08)	57.94(±0.86)
0.00952	1430.75	4.86394(±0.00070)	-1.60(±0.08)	57.50(±0.84)
0.01045	1431.07	4.85976(±0.00070)	-1.54(±0.07)	56.89(±0.76)
0.01149	1431.36	4.85560(±0.00070)	-1.45(±0.06)	55.86(±0.69)
0.01264	1431.69	4.85093(±0.00070)	-1.37(±0.06)	54.97(±0.63)

**Tabla 3A3.** Continuación...

<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_v)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	<i>n<sub>h</sub>(u<sub>n</sub>)</i>
0.01307	1435.5	4.81126(±0.00071)	-5.09(±0.06)	89.24(±0.60)
0.01539	1437.0	4.79395(±0.00069)	-5.03(±0.05)	88.50(±0.51)
0.01827	1438.8	4.77322(±0.00069)	-4.93(±0.04)	87.37(±0.43)
0.02136	1440.7	4.75166(±0.00069)	-4.83(±0.03)	86.14(±0.36)
0.02373	1442.2	4.73503(±0.00068)	-4.77(±0.03)	85.43(±0.33)
0.02621	1443.6	4.71802(±0.00068)	-4.72(±0.03)	84.71(±0.29)
0.02913	1445.5	4.69746(±0.00068)	-4.68(±0.02)	84.20(±0.26)
0.03204	1447.2	4.67805(±0.00067)	-4.61(±0.02)	83.40(±0.24)
0.03504	1448.9	4.65823(±0.00067)	-4.55(±0.02)	82.64(±0.22)
0.03441	1448.6	4.66215(±0.00067)	-4.57(±0.02)	82.86(±0.22)
0.03757	1450.5	4.64114(±0.00067)	-4.53(±0.02)	82.23(±0.20)
0.03948	1451.6	4.62869(±0.00066)	-4.49(±0.02)	81.80(±0.19)

**Tabla 3A3.** Continuación...**283.15K****Na<sub>4</sub> BRA**

$m$	$\nu$	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_k)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.00449	1449.49	4.75110(±0.00068)	-1.51(±0.16)	57.22(±1.77)
0.00612	1450.09	4.74369(±0.00068)	-1.41(±0.12)	56.08(±1.29)
0.00666	1450.23	4.74162(±0.00068)	-1.33(±0.11)	55.13(±1.19)
0.00695	1450.30	4.74056(±0.00068)	-1.28(±0.10)	54.60(±1.14)
0.00834	1450.78	4.73451(±0.00068)	-1.22(±0.08)	53.93(±0.95)
0.00933	1451.06	4.73065(±0.00068)	-1.14(±0.08)	53.08(±0.85)
0.00952	1451.09	4.73004(±0.00068)	-1.11(±0.07)	52.74(±0.83)
0.01045	1451.40	4.72608(±0.00067)	-1.09(±0.07)	52.43(±0.75)
0.01149	1451.65	4.72235(±0.00067)	-1.00(±0.06)	51.48(±0.69)
0.01264	1452.00	4.71773(±0.00067)	-0.97(±0.06)	51.07(±0.62)



**Tabla 3A3.** Continuación...

<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_i)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	<i>n<sub>h</sub>(u<sub>n</sub>)</i>
0.01307	1455.81	4.77353(±0.00067)	-4.41(±0.05)	83.45(±0.60)
0.01539	1457.10	4.67984(±0.00066)	-4.31(±0.05)	82.31(±0.50)
0.01827	1458.86	4.66470(±0.00066)	-4.28(±0.04)	81.85(±0.42)
0.02136	1460.58	4.64505(±0.00066)	-4.19(±0.03)	80.80(±0.36)
0.02373	1462.02	4.62523(±0.00065)	-4.17(±0.03)	80.52(±0.32)
0.02621	1463.41	4.60931(±0.00065)	-4.12(±0.03)	79.90(±0.29)
0.02913	1465.06	4.59359(±0.00065)	-4.08(±0.02)	79.29(±0.26)
0.03204	1466.78	4.57508(±0.00064)	-4.05(±0.02)	78.91(±0.24)
0.03504	1468.49	4.55630(±0.00064)	-4.02(±0.02)	78.39(±0.21)
0.03441	1468.03	4.53748(±0.00064)	-4.00(±0.02)	78.28(±0.22)
0.03757	1470.07	4.54206(±0.00064)	-4.01(±0.02)	78.27(±0.20)
0.03948	1471.11	4.52086(±0.00064)	-3.98(±0.02)	77.88(±0.19)

**Tabla 3A3.** Continuación...

<b>288.15K</b>				
<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_k)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	<i>n<sub>h</sub>(u<sub>n</sub>)</i>
0.00449	1467.87	4.63575(±0.00065)	-1.22(±0.15)	54.50(±1.75)
0.00612	1468.39	4.62912(±0.00065)	-1.08(±0.11)	52.93(±1.28)
0.00666	1468.53	4.62711(±0.00065)	-1.02(±0.10)	52.20(±1.17)
0.00695	1468.63	4.62590(±0.00065)	-1.01(±0.10)	52.10(±1.12)
0.00834	1469.04	4.62050(±0.00065)	-0.93(±0.08)	51.13(±0.94)
0.00933	1469.31	4.61684(±0.00065)	-0.87(±0.07)	50.44(±0.84)
0.00952	1469.33	4.61631(±0.00065)	-0.84(±0.07)	50.07(±0.82)
0.01045	1469.62	4.61262(±0.00065)	-0.82(±0.07)	49.80(±0.75)
0.01149	1469.85	4.60914(±0.00065)	-0.74(±0.06)	48.93(±0.68)
0.01264	1470.17	4.60488(±0.00065)	-0.70(±0.05)	48.52(±0.62)

**Tabla 3A3.** Continuación...

<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_i)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.01307	1473.87	4.56901(±0.00064)	-3.90(±0.05)	79.07(±0.59)
0.01539	1475.08	4.55489(±0.00064)	-3.82(±0.04)	78.10(±0.50)
0.01827	1476.76	4.53641(±0.00064)	-3.80(±0.04)	77.85(±0.42)
0.02136	1478.40	4.51777(±0.00063)	-3.73(±0.03)	77.00(±0.36)
0.02373	1479.77	4.50283(±0.00063)	-3.72(±0.03)	76.80(±0.32)
0.02621	1481.08	4.48813(±0.00063)	-3.68(±0.03)	76.25(±0.29)
0.02913	1482.67	4.47060(±0.00063)	-3.65(±0.02)	75.79(±0.26)
0.03204	1484.27	4.45316(±0.00062)	-3.62(±0.02)	75.40(±0.23)
0.03504	1485.90	4.43545(±0.00062)	-3.60(±0.02)	74.96(±0.21)
0.03441	1485.58	4.43903(±0.00062)	-3.60(±0.02)	75.09(±0.22)
0.03757	1487.33	4.42028(±0.00062)	-3.58(±0.02)	74.74(±0.20)
0.03948	1488.38	4.40906(±0.00061)	-3.57(±0.02)	74.51(±0.19)

**Tabla 3A3.** Continuación...**293.15K****Na<sub>4</sub> BRA**

$m$	$v$	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_i)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.00449	1484.03	4.5395(±0.00063)	-0.95(±0.15)	51.89(±1.73)
0.00612	1484.50	4.5334(±0.00063)	-0.82(±0.11)	50.29(±1.27)
0.00666	1484.64	4.5314(±0.00063)	-0.78(±0.10)	49.74(±1.16)
0.00695	1484.75	4.5302(±0.00063)	-0.78(±0.10)	49.82(±1.11)
0.00834	1485.12	4.5252(±0.00063)	-0.70(±0.08)	48.81(±0.93)
0.00933	1485.36	4.5218(±0.00063)	-0.64(±0.07)	48.09(±0.83)
0.00952	1485.38	4.5213(±0.00063)	-0.61(±0.07)	47.75(±0.81)
0.01045	1485.66	4.5178(±0.00063)	-0.60(±0.06)	47.59(±0.74)
0.01149	1485.87	4.5145(±0.00063)	-0.53(±0.06)	46.75(±0.67)
0.01264	1486.17	4.5105(±0.00063)	-0.49(±0.05)	46.39(±0.61)

**Tabla 3A3.** Continuación...

<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_v)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.01307	1489.71	4.47671(±0.00062)	-3.46(±0.05)	75.09(±0.58)
0.01539	1490.90	4.46313(±0.00062)	-3.42(±0.04)	74.52(±0.49)
0.01827	1492.48	4.44581(±0.00062)	-3.41(±0.04)	74.33(±0.41)
0.02136	1494.04	4.42818(±0.00061)	-3.35(±0.03)	73.63(±0.35)
0.02373	1495.33	4.41414(±0.00061)	-3.35(±0.03)	73.47(±0.32)
0.02621	1496.58	4.40023(±0.00061)	-3.31(±0.02)	73.01(±0.29)
0.02913	1498.10	4.38361(±0.00061)	-3.29(±0.02)	72.65(±0.26)
0.03204	1499.62	4.36715(±0.00060)	-3.27(±0.02)	72.31(±0.23)
0.03504	1501.08	4.35093(±0.00060)	-3.23(±0.02)	71.75(±0.21)
0.03441	1500.76	4.35441(±0.00060)	-3.23(±0.02)	71.83(±0.21)
0.03757	1502.63	4.33548(±0.00060)	-3.25(±0.02)	71.94(±0.20)
0.03948	1503.49	4.32569(±0.00060)	-3.22(±0.02)	71.47(±0.19)

**Tabla 3A3.** Continuación...**298.15K****Na<sub>4</sub>BRA**

$m$	$v$	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_k)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.00449	1498.16	4.45952(±0.00062)	-0.73(±0.14)	49.59(±1.71)
0.00612	1498.60	4.45373(±0.00062)	-0.61(±0.11)	48.14(±1.25)
0.00666	1498.72	4.45196(±0.00062)	-0.56(±0.10)	47.50(±1.15)
0.00695	1498.83	4.45075(±0.00062)	-0.58(±0.09)	47.68(±1.10)
0.00834	1499.17	4.44607(±0.00062)	-0.50(±0.08)	46.69(±0.92)
0.00933	1499.39	4.44290(±0.00061)	-0.44(±0.07)	45.99(±0.82)
0.00952	1499.42	4.44233(±0.00061)	-0.42(±0.07)	45.79(±0.80)
0.01045	1499.67	4.43909(±0.00061)	-0.40(±0.06)	45.55(±0.73)
0.01149	1499.87	4.43597(±0.00061)	-0.34(±0.06)	44.81(±0.66)
0.01264	1500.13	4.43229(±0.00061)	-0.31(±0.05)	44.36(±0.60)

**Tabla 3A3.** Continuación...

<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_v)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	<i>n<sub>h</sub>(u<sub>n</sub>)</i>
0.01307	1503.56	4.39999(±0.00061)	-3.11(±0.05)	71.74(±0.58)
0.01539	1504.71	4.38699(±0.00060)	-3.09(±0.04)	71.40(±0.49)
0.01827	1506.18	4.37074(±0.00060)	-3.07(±0.03)	71.18(±0.41)
0.02136	1507.67	4.35397(±0.00060)	-3.03(±0.03)	70.63(±0.35)
0.02373	1508.86	4.34086(±0.00060)	-3.02(±0.03)	70.42(±0.31)
0.02621	1510.07	4.32750(±0.00059)	-3.00(±0.02)	70.10(±0.28)
0.02913	1511.55	4.31153(±0.00059)	-2.99(±0.02)	69.88(±0.25)
0.03204	1513.97	4.29604(±0.00059)	-2.97(±0.02)	69.54(±0.23)
0.03504	1514.38	4.28048(±0.00059)	-2.93(±0.02)	69.08(±0.21)
0.03441	1514.13	4.28349(±0.00059)	-2.95(±0.02)	69.26(±0.21)
0.03757	1515.67	4.26689(±0.00058)	-2.93(±0.02)	68.93(±0.19)
0.03948	1516.61	4.25686(±0.00058)	-2.92(±0.02)	68.74(±0.18)

**Tabla 3A3.** Continuación...

**303.15K**

**Na<sub>4</sub>BRA**

$m$	$v$	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_k)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.00449	1510.46	4.39339(±0.00060)	-0.54(±0.14)	47.44(±1.70)
0.00612	1510.86	4.38797(±0.00060)	-0.42(±0.10)	45.97(±1.25)
0.00666	1511.98	4.38624(±0.00060)	-0.38(±0.10)	45.48(±1.14)
0.00695	1511.08	4.38512(±0.00060)	-0.39(±0.09)	45.62(±0.09)
0.00834	1511.37	4.38084(±0.00060)	-0.30(±0.08)	44.47(±0.91)
0.00933	1511.57	4.37784(±0.00060)	-0.25(±0.07)	43.84(±0.81)
0.00952	1511.61	4.37724(±0.00060)	-0.24(±0.07)	43.74(±0.80)
0.01045	1511.83	4.37426(±0.00060)	-0.21(±0.06)	43.43(±0.73)
0.01149	1512.03	4.37118(±0.00060)	-0.17(±0.06)	42.88(±0.66)
0.01264	1512.28	4.36764(±0.00060)	-0.14(±0.05)	42.52(±0.60)



**Tabla 3A3.** Continuación...

<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_v)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.01307	1515.56	4.33671(±0.00059)	-2.83(±0.05)	68.96(±0.58)
0.01539	1516.68	4.32434(±0.00059)	-2.81(±0.04)	68.70(±0.49)
0.01827	1518.07	4.30889(±0.00059)	-2.80(±0.03)	68.52(±0.41)
0.02136	1519.51	4.29275(±0.00059)	-2.77(±0.03)	68.13(±0.35)
0.02373	1520.63	4.28031(±0.00058)	-2.76(±0.03)	67.91(±0.31)
0.02621	1521.80	4.26746(±0.00058)	-2.74(±0.02)	67.69(±0.28)
0.02913	1523.19	4.25232(±0.00058)	-2.73(±0.02)	67.45(±0.25)
0.03204	1524.53	4.23758(±0.00058)	-2.71(±0.02)	67.12(±0.23)
0.03504	1525.84	4.22290(±0.00057)	-2.68(±0.02)	66.64(±0.21)
0.03441	1525.57	4.22596(±0.00057)	-2.69(±0.02)	66.74(±0.21)
0.03757	1527.10	4.20975(±0.00057)	-2.68(±0.02)	66.57(±0.19)
0.03948	1527.99	4.20021(±0.00057)	-2.67(±0.02)	66.39(±0.18)

**Tabla 3A3.** Continuación...

**308.15K**

**Na<sub>4</sub>BRA**

$m$	$v$	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_k)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.00449	1521.01	4.33974(±0.00059)	-0.34(±0.14)	45.19(±1.69)
0.00612	1521.37	4.33465(±0.00059)	-0.23(±0.10)	43.75(±1.24)
0.00666	1521.49	4.33297(±0.00059)	-0.20(±0.09)	43.42(±1.14)
0.00695	1521.58	4.33192(±0.00059)	-0.21(±0.09)	43.53(±1.09)
0.00834	1521.84	4.32789(±0.00059)	-0.12(±0.07)	42.43(±0.91)
0.00933	1522.02	4.32506(±0.00059)	-0.07(±0.07)	41.83(±0.81)
0.00952	1522.06	4.32446(±0.00059)	-0.07(±0.07)	41.77(±0.79)
0.01045	1522.26	4.32164(±0.00059)	-0.04(±0.06)	41.49(±0.72)
0.01149	1522.46	4.31864(±0.00059)	-0.01(±0.05)	41.08(±0.66)
0.01264	1522.66	4.31544(±0.00059)	0.03(±0.05)	40.58(±0.60)

**Tabla 3A3.** Continuación...

**Na<sub>4</sub>SRA**

$m$	$v$	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_v)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.01307	1525.91	4.28539(±0.00058)	-2.64(±0.05)	67.13(±0.57)
0.01539	1526.96	4.27345(±0.00058)	-2.62(±0.04)	66.90(±0.48)
0.01827	1528.28	4.25867(±0.00058)	-2.61(±0.03)	66.67(±0.41)
0.02136	1529.67	4.24309(±0.00058)	-2.58(±0.03)	66.33(±0.35)
0.02373	1530.72	4.23126(±0.00057)	-2.57(±0.03)	66.05(±0.31)
0.02621	1531.82	4.21900(±0.00057)	-2.55(±0.03)	65.79(±0.28)
0.02913	1533.14	4.20451(±0.00057)	-2.54(±0.02)	65.55(±0.25)
0.03204	1534.44	4.19025(±0.00057)	-2.52(±0.02)	65.27(±0.23)
0.03504	1535.69	4.17613(±0.00056)	-2.49(±0.02)	64.81(±0.21)
0.03441	1535.41	4.17918(±0.00056)	-2.49(±0.02)	64.86(±0.21)
0.03757	1536.81	4.16398(±0.00056)	-2.48(±0.02)	64.58(±0.19)
0.03948	1537.85	4.15376(±0.00056)	-2.46(±0.02)	64.75(±0.18)

Presión atmosférica  $p = 0.0747$  MPa,  $u(p)=1$ kPa.

**Tabla 3A4.** Compresibilidad isentrópica y compresibilidad isentrópica molar aparente de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en DMSO en el rango de temperaturas de 293.15 a 308.15K

<b>293.15K</b>				
<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_k)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.01149	1504.74	3.99739(±0.00055)	0.57(±0.04)	8.51(±0.66)
0.01448	1505.44	3.98962(±0.00055)	0.58(±0.04)	8.45(±0.52)
0.01768	1506.17	3.98147(±0.00055)	0.59(±0.03)	8.38(±0.43)
0.02163	1507.06	3.97157(±0.00054)	0.61(±0.02)	8.31(±0.35)
0.02477	1507.76	3.96380(±0.00054)	0.63(±0.02)	8.25(±0.30)
0.02927	1508.76	3.95276(±0.00054)	0.64(±0.02)	8.18(±0.26)
0.03143	1509.23	3.94755(±0.00054)	0.60(±0.02)	8.15(±0.24)
0.03436	1509.88	3.94048(±0.00054)	0.66(±0.01)	8.11(±0.22)
0.04021	1511.18	3.92645(±0.00054)	0.67(±0.01)	8.04(±0.18)

**Tabla 3A4.** Continuación...

<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_v)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	<i>n<sub>h</sub>(u<sub>n</sub>)</i>
0.00541	1504.54	4.00266(±0.00055)	-1.72(±0.10)	14.95(±1.41)
0.00854	1505.54	3.99068(±0.00055)	-1.43(±0.06)	13.94(±0.89)
0.01105	1506.17	3.98207(±0.00055)	-1.23(±0.05)	13.25(±0.69)
0.01565	1507.04	3.96792(±0.00054)	-0.94(±0.03)	12.23(±0.48)
0.01827	1507.36	3.96085(±0.00054)	-0.79(±0.03)	11.70(±0.41)
0.02303	1508.76	3.94381(±0.00054)	-0.78(±0.02)	11.64(±0.32)
0.02667	1509.79	3.93106(±0.00054)	-0.77(±0.02)	11.56(±0.28)
0.03163	1511.28	3.91342(±0.00054)	-0.77(±0.02)	11.52(±0.23)
0.03699	1512.77	3.89519(±0.00053)	-0.75(±0.01)	11.42(±0.20)

**Tabla 3A4.** Continuación...**298.15K****Na<sub>4</sub> BRA**

$m$	$v$	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_k)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.01149	1487.79	4.10754(±0.00057)	0.55(±0.05)	8.57(±0.67)
0.01448	1488.48	4.09952(±0.00057)	0.56(±0.04)	8.51(±0.53)
0.01768	1489.23	4.09095(±0.00057)	0.57(±0.03)	8.47(±0.43)
0.02163	1490.07	4.08093(±0.00057)	0.60(±0.02)	8.35(±0.35)
0.02477	1490.76	4.07291(±0.00056)	0.62(±0.02)	8.30(±0.31)
0.02927	1491.77	4.06139(±0.00056)	0.63(±0.02)	8.24(±0.26)
0.03143	1492.25	4.05592(±0.00056)	0.64(±0.02)	8.21(±0.24)
0.03436	1492.88	4.04866(±0.00056)	0.65(±0.02)	8.16(±0.22)
0.04021	1494.21	4.03392(±0.00056)	0.65(±0.01)	8.11(±0.19)

**Tabla 3A4.** Continuación...

<b>Na<sub>4</sub> SRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_v)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.00541	1487.64	4.11272(±0.00058)	-1.86(±0.10)	15.17(±1.42)
0.00854	1488.71	4.09991(±0.00057)	-1.59(±0.06)	14.26(±0.90)
0.01105	1489.30	4.09119(±0.00057)	-1.35(±0.05)	13.46(±0.69)
0.01565	1490.21	4.07631(±0.00057)	-1.06(±0.03)	12.45(±0.49)
0.01827	1490.61	4.06855(±0.00057)	-0.91(±0.03)	11.97(±0.42)
0.02303	1491.99	4.05100(±0.00056)	-0.89(±0.02)	11.85(±0.33)
0.02667	1493.11	4.03731(±0.00056)	-0.89(±0.02)	11.82(±0.28)
0.03163	1494.54	4.01936(±0.00056)	-0.87(±0.02)	11.72(±0.24)
0.03699	1496.08	4.00019(±0.00056)	-0.85(±0.01)	11.63(±0.20)

**Tabla 3A4.** Continuación...**303.15K****Na<sub>4</sub>BRA**

<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_k)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.01149	1470.97	4.22117(±0.00059)	0.46(±0.05)	8.88(±0.68)
0.01448	1471.70	4.21261(±0.00059)	0.47(±0.04)	8.82(±0.54)
0.01768	1472.45	4.20370(±0.00059)	0.49(±0.03)	8.74(±0.44)
0.02163	1473.35	4.19295(±0.00059)	0.52(±0.03)	8.64(±0.36)
0.02477	1474.07	4.18444(±0.00059)	0.54(±0.02)	8.58(±0.31)
0.02927	1475.11	4.17230(±0.00058)	0.55(±0.02)	8.50(±0.26)
0.03143	1475.60	4.16657(±0.00058)	0.56(±0.02)	8.47(±0.24)
0.03436	1476.28	4.15874(±0.00058)	0.57(±0.02)	8.43(±0.22)
0.04021	1477.62	4.14337(±0.00058)	0.58(±0.01)	8.36(±0.19)



**Tabla 3A4.** Continuación...

<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_v)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.00541	1470.69	4.22732(±0.00059)	-2.01(±0.11)	15.42(±1.44)
0.00854	1471.74	4.21413(±0.00059)	-1.71(±0.07)	14.42(±0.91)
0.01105	1472.42	4.20457(±0.00059)	-1.50(±0.05)	13.74(±0.70)
0.01565	1473.34	4.18907(±0.00059)	-1.18(±0.04)	12.69(±0.49)
0.01827	1473.82	4.18056(±0.00059)	-1.05(±0.03)	12.26(±0.42)
0.02303	1475.18	4.16250(±0.00058)	-1.01(±0.02)	12.09(±0.33)
0.02667	1476.25	4.14857(±0.00058)	-0.99(±0.02)	12.01(±0.29)
0.03163	1477.82	4.12918(±0.00058)	-0.99(±0.02)	11.97(±0.24)
0.03699	1479.40	4.10908(±0.00057)	-0.97(±0.02)	11.87(±0.20)

**Tabla 3A4.** Continuación...**308.15K****Na<sub>4</sub> BRA**

$m$	$v$	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_k)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.01149	1454.24	4.3386(±0.00062)	0.35(±0.05)	9.21(±0.68)
0.01448	1454.97	4.3297(±0.00062)	0.38(±0.04)	9.10(±0.54)
0.01768	1455.75	4.3203(±0.00061)	0.41(±0.03)	9.02(±0.44)
0.02163	1456.72	4.3087(±0.00061)	0.43(±0.03)	8.94(±0.36)
0.02477	1457.47	4.2997(±0.00061)	0.44(±0.02)	8.87(±0.31)
0.02927	1458.50	4.2871(±0.00061)	0.47(±0.02)	8.76(±0.26)
0.03143	1459.00	4.2811(±0.00061)	0.48(±0.02)	8.72(±0.25)
0.03436	1459.69	4.2729(±0.00060)	0.49(±0.02)	8.67(±0.22)
0.04021	1460.99	4.2572(±0.00060)	0.52(±0.01)	8.56(±0.19)

**Tabla 3A4.** Continuación...

<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>				
<i>m</i>	<i>v</i>	$10^{10} \cdot \kappa_s(u_v)$	$10^{13} \cdot \kappa_{s,\phi}(u_k)$	$n_h(u_n)$
/ mol·Kg <sup>-1</sup>	/ m·s <sup>-1</sup>	/Pa <sup>-1</sup>	/m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	
0.00541	1453.88	4.34549(±0.00062)	-2.17(±0.11)	15.67(±1.46)
0.00854	1454.99	4.33145(±0.00062)	-1.88(±0.07)	14.74(±0.92)
0.01105	1455.68	4.32147(±0.00061)	-1.66(±0.05)	14.04(±0.71)
0.01565	1456.69	4.30486(±0.00061)	-1.34(±0.04)	13.02(±0.50)
0.01827	1457.15	4.29613(±0.00061)	-1.20(±0.03)	12.54(±0.42)
0.02303	1458.53	4.27729(±0.00061)	-1.14(±0.03)	12.35(±0.34)
0.02667	1459.63	4.26269(±0.00060)	-1.12(±0.02)	12.26(±0.29)
0.03163	1461.22	4.24246(±0.00060)	-1.12(±0.02)	12.21(±0.24)
0.03699	1462.83	4.22143(±0.00060)	-1.10(±0.02)	12.11(±0.21)

Presión atmosférica  $p = 0.0747$  MPa,  $u(p)=1$ kPa.



# CAPÍTULO 4

---

## 4. Viscosidades de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua en función de la temperatura.

### 4.1. Antecedentes

La viscosidad es la propiedad de un fluido relacionada con su resistencia a fluir, está determinada por las interacciones moleculares y puede ser considerada como la transferencia de momento entre capas de un fluido, debido a una asociación temporal de moléculas del líquido en la interface de las capas [1, 2]. Una forma de determinar la viscosidad de un líquido es midiendo el tiempo que tarda en fluir a través de un tubo cilíndrico bajo la influencia de la gravedad. La expresión que describe la viscosidad absoluta  $\eta$ , cuando un líquido pasa por un tubo capilar fue desarrollada por Poiseuille y se limita generalmente a fluidos newtonianos, incompresibles, que fluyen en régimen laminar y está dada por [3]:

$$\eta = \frac{\pi h g \rho r^4}{8 V l} t \quad (4.1)$$

donde  $h$  es la altura del capilar,  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $\rho$  es la densidad del líquido,  $r$  y  $l$  son el radio y la longitud del tubo capilar respectivamente y  $V$  es el volumen del líquido que fluye en el tiempo  $t$ .

Cuando se miden los tiempos de flujo en el mismo capilar, bajo las condiciones de la ecuación 4.1, la viscosidad absoluta puede calcularse a partir de las constantes de calibración del viscosímetro, usando la siguiente expresión:

$$\frac{\eta}{\rho t} = \alpha - \frac{\beta}{t^2} \quad (4.2)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las constantes del viscosímetro. Sus valores pueden ser obtenidos a partir de medidas de los tiempos de flujo de un líquido de viscosidad y densidad conocida. Las constantes son obtenidas de las gráficas de  $\frac{\eta}{\rho t}$  versus  $1/t^2$  [4]. La viscosidad absoluta también es conocida como viscosidad dinámica y al ser dividida por la densidad recibe el nombre de viscosidad cinemática.

Otra forma de expresar la viscosidad es por medio de la viscosidad relativa  $\eta_r$ , la cual se expresa como el cociente de la viscosidad absoluta de la solución sobre la viscosidad absoluta del solvente  $\eta_0$ :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4.3)$$

La viscosidad es una propiedad característica de cada líquido y en solución su valor cambia con la concentración [5]. Jones and Dole [6] mostraron que la dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para soluciones diluidas de electrolitos fuertes puede ser representada mediante la ecuación:

$$\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc \quad (4.4)$$

donde  $c$  es la concentración molar del soluto ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y  $A$  y  $B$  son coeficientes que se han relacionado con las interacciones soluto-soluto e interacciones soluto-solvente, respectivamente [7]. Los coeficientes  $A$  y  $B$  pueden ser obtenidos como el intercepto y la pendiente de la siguiente relación:

$$\left( \frac{\eta_r - 1}{c^{1/2}} \right) = A + Bc^{1/2} \quad (4.5)$$

Para concentraciones mayores a  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , a la ecuación 4.4 se le suele introducir un término adicional  $Dc^2$ , donde  $D$  es un parámetro experimental [5, 7]:

$$\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^2 \quad (4.6)$$

### Parámetros de flujo viscoso

De acuerdo con la teoría del estado de transición (o teoría del complejo activado) de Feakins [9], la viscosidad puede relacionarse con el volumen molar parcial y con la energía molar de Gibbs de activación de flujo viscoso mediante la ecuación de Eyring:

$$\eta_1 = \left( \frac{hN_A}{V_1^0} \right) \exp\left( \frac{\Delta^\ddagger \mu_1^\circ}{RT} \right) \quad (4.7)$$

donde  $\eta_1$  es la viscosidad del solvente,  $h$  es la constante de Planck,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $V_1^0$  es el volumen molar del solvente a la temperatura  $T$ ,  $R$  es la constante de los gases y  $\Delta^\ddagger \mu_1^\circ$  es la energía molar de activación por mol de solvente.

Reordenando la ecuación 4.7,  $\Delta^\ddagger \mu_1^\circ$  puede ser calculado como [9]:

$$\Delta^\ddagger \mu_1^\circ = RT \cdot \ln\left( \frac{\eta_1 V_1^0}{hN_A} \right) \quad (4.8)$$

La energía de activación por mol de soluto ( $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$ ) puede ser calculada a partir del coeficiente  $B$  de viscosidad, mediante la siguiente expresión [10]:

$$\Delta^\neq \mu_2^\circ = (\Delta^\neq \mu_1^\circ) + \frac{RT}{V_1^\circ} [B - (V_1^0 - V_2^\circ)] \quad (4.9)$$

donde  $V_2^\circ$  es el volumen molar parcial del soluto.

La entropía de activación por mol de flujo viscoso de solución ( $\Delta^\neq S_2^\circ$ ) puede ser determinada como [9]:

$$-\Delta^\neq S_2^\circ = \frac{d\Delta^\neq \mu_2^\circ}{dT} \quad (4.10)$$

La entalpía de activación se calcula usando la ecuación usual:

$$\Delta^\neq H_2^\circ = \Delta^\neq \mu_2^\circ + T \cdot \Delta^\neq S_2^\circ \quad (4.11)$$

Adicionalmente las contribuciones entálpica ( $\zeta_H$ ) y entrópica ( $\zeta_{TS}$ ) a la energía libre de Gibbs de flujo viscoso pueden ser calculadas usando las siguientes ecuaciones:

$$\zeta_H = \frac{|\Delta^\neq H_2^\circ|}{|\Delta^\neq H_2^\circ| + |T \Delta^\neq S_2^\circ|} \quad (4.12)$$

$$\zeta_{TS} = \frac{|T \Delta^\neq S_2^\circ|}{|\Delta^\neq H_2^\circ| + |T \Delta^\neq S_2^\circ|} \quad (4.13)$$

## 4.2. Parte experimental

### Materiales y sustancias químicas

Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA usados en la determinación de las viscosidades y densidades se obtuvieron y almacenaron tal como se describe en el capítulo 1. El agua utilizada para la preparación de soluciones se obtuvo de un

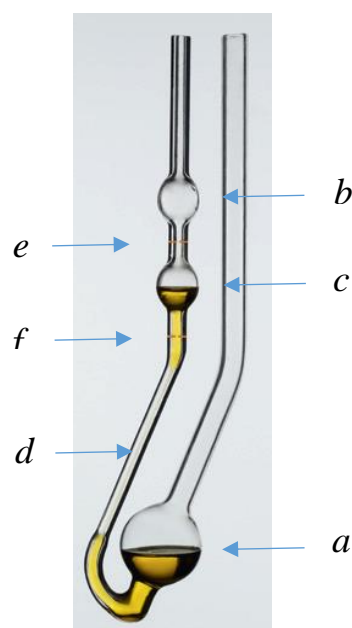


purificador Milli-Q y se desgasificó antes de su uso, la conductividad fue siempre  $< 0.1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Las soluciones de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  se prepararon por pesada con ayuda de una balanza analítica Mettler AE 240 con una precisión de  $1\cdot 10^{-5}\text{g}$  en un rango inferior a 40 g y de  $1\cdot 10^{-4}\text{g}$  en el rango de 40 a 250g.

### Equipos y técnicas experimentales

La viscosidad de las soluciones se determinó usando un viscosímetro de vidrio Ostwald del tipo Cannon-Fenske como el que se muestra en la figura 4.1.

**Figura 4.1.** Viscosímetro Cannon-Fenske usado para la determinación de la viscosidad. *a* depósito que contiene la muestra, *b*, *c* depósitos auxiliares, *d* capilar de diámetro y longitud variable y *e* y *f* líneas de enrase.



www.lauda.cn

El procedimiento usado para la determinación de las viscosidades se describe a continuación:

Se agregaron 11 mL de solución al depósito *a*, del viscosímetro (figura 4.1) y posteriormente éste se sumergió en un baño termostatado a la temperatura de

interés, permitiendo alcanzar el equilibrio térmico. El baño fue termostatado con una unidad Tectron Bio- J. P. Selecta. La temperatura se mantuvo constante dentro del baño con ayuda de un criostato Techne RB-5, el control de temperatura fue siempre mejor a  $\pm 0.01\text{K}$ . Una vez alcanzado el equilibrio térmico, la solución se hizo ascender por el capilar hasta llenar el depósito *b*, y posteriormente se dejó fluir libremente. El tiempo que tardó en pasar el líquido a través de las dos líneas de enrasas *e* y *f*, fue determinado con ayuda de un cronometro digital (Kenko modelo KK-1025) cuya resolución es de 0.01s.

El tiempo de flujo del agua fue de 611.35s a 278.15 K y de 284.22s a 310.15 K, que son considerados adecuados con el fin de minimizar la corrección por energía cinética [4]. Las viscosidades se obtuvieron a partir de los tiempos promedios de mínimo tres medidas y la incertidumbre fue siempre menor a 0.12%.

Las densidades de las soluciones acuosas de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  and  $\text{Na}_4\text{SRA}$  a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15) K fueron obtenidas de las ecuaciones de densidad versus concentración (capítulo 3). Las densidades a 310.15 K fueron obtenidas usando un densímetro Anton Paar Modelo DMA 5000. La incertidumbre en las medidas de densidad fue siempre menor a  $5 \cdot 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Las constantes de calibración del viscosímetro se determinaron usando agua desgasificada Milli-Q como líquido de referencia. La viscosidad del agua fue tomada de los datos reportados por Kestin y colaboradores a las temperaturas de trabajo [11]. Las constantes del viscosímetro  $\beta$  y  $\alpha$  fueron determinadas usando la ecuación 4.2 y los valores obtenidos son:

$$\beta(u_B) = 3.69750 \cdot 10^{-6} (5.67841 \cdot 10^{-8}) \text{ m}^2$$

$$\alpha(u_\alpha) = 2.49566 \cdot 10^{-9} (4.18478 \cdot 10^{-13}) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^2$$

### 4.3. Resultados

Las viscosidades absolutas  $\eta$ , y viscosidades relativas  $\eta_r$ , se calcularon usando las ecuaciones 4.2 y 4.3 respectivamente. Las incertidumbres  $u$ , de las viscosidades absolutas a cada concentración se calcularon de acuerdo a la ley de propagación de la incertidumbre [12]. Los valores de  $\eta_r$  y  $\eta$  con sus respectivas incertidumbres para las soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA and Na<sub>4</sub>SRA a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 310.15) K se muestran en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Valores de  $\eta_r$  y  $\eta$  de soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en función de la temperatura.

<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>			<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>		
$m$ / mol·kg <sup>-1</sup>	$\eta (u_\eta)$ /mPa·s	$\eta_r$	$m$ / mol·kg <sup>-1</sup>	$\eta (u_\eta)$ /mPa·s	$\eta_r$
<b>278.15 K</b>					
0.00000	1.5209 (±0.009)	1.0000	0.00000	1.5196(±0.0013)	1.0000
0.00012	1.5217(±0.0001)	1.0005	0.00368	1.5468(±0.0013)	1.0179
0.00052	1.5241(±0.0001)	1.0021	0.00729	1.5706(±0.0005)	1.0335
0.00104	1.5274(±0.0002)	1.0043	0.01081	1.5883(±0.0001)	1.0452
0.00157	1.5307(±0.0001)	1.0065	0.01470	1.6116(±0.0012)	1.0605
0.00205	1.5343(±0.0002)	1.0088	0.01826	1.6324(±0.0002)	1.0742
0.00263	1.5379(±0.0003)	1.0112	0.02178	1.6524(±0.0013)	1.0873
0.00315	1.5418(±0.0002)	1.0138	0.02559	1.6747(±0.0006)	1.1020
0.00359	1.5451(±0.0013)	1.0159	0.02931	1.6946(±0.0002)	1.1151

**Tabla 4.1.**Continuación...**283.15 K**

0.00000	1.3070( $\pm 0.0006$ )	1.0000	0.00000	1.3070( $\pm 0.0006$ )	1.0000
0.00012	1.3075( $\pm 0.0003$ )	1.0004	0.00368	1.3348( $\pm 0.0004$ )	1.0213
0.00052	1.3095( $\pm 0.0002$ )	1.0019	0.00729	1.3488( $\pm 0.0005$ )	1.0320
0.00104	1.3119( $\pm 0.0004$ )	1.0038	0.01081	1.3668( $\pm 0.0005$ )	1.0457
0.00157	1.3148( $\pm 0.0004$ )	1.0060	0.01470	1.3864( $\pm 0.0017$ )	1.0607
0.00205	1.3178( $\pm 0.0002$ )	1.0083	0.01826	1.4037( $\pm 0.0005$ )	1.0740
0.00263	1.3209( $\pm 0.0002$ )	1.0107	0.02178	1.4214( $\pm 0.0010$ )	1.0876
0.00315	1.3240( $\pm 0.0003$ )	1.0130	0.02559	1.4413( $\pm 0.0007$ )	1.1027
0.00359	1.3270( $\pm 0.0006$ )	1.0153	0.02931	1.4583( $\pm 0.0008$ )	1.1158

**288.15 K**

0.00000	1.1383( $\pm 0.0003$ )	1.0000	0.00000	1.1383( $\pm 0.0003$ )	1.0000
0.00012	1.1388( $\pm 0.0001$ )	1.0005	0.00368	1.1569( $\pm 0.0009$ )	1.0163
0.00052	1.1395( $\pm 0.0000$ )	1.0010	0.00729	1.1733( $\pm 0.0003$ )	1.0308
0.00104	1.1409( $\pm 0.0003$ )	1.0023	0.01081	1.1904( $\pm 0.0006$ )	1.0457
0.00157	1.1427( $\pm 0.0001$ )	1.0039	0.01470	1.2078( $\pm 0.0007$ )	1.0611
0.00205	1.1453( $\pm 0.0001$ )	1.0061	0.01826	1.2221( $\pm 0.0003$ )	1.0736
0.00263	1.1477( $\pm 0.0002$ )	1.0083	0.02178	1.2379( $\pm 0.0000$ )	1.0875
0.00315	1.1503( $\pm 0.0003$ )	1.0105	0.02559	1.2547( $\pm 0.0003$ )	1.1023
0.00359	1.1527( $\pm 0.0004$ )	1.0127	0.02931	1.2695( $\pm 0.0004$ )	1.1152

**Tabla 4.1.**Continuación...**293.15 K**

0.00000	1.0015( $\pm 0.0002$ )	1.0000	0.00000	1.0019( $\pm 0.0007$ )	1.0000
0.00012	1.0019( $\pm 0.0001$ )	1.0004	0.00368	1.0189( $\pm 0.0002$ )	1.0170
0.00052	1.0032( $\pm 0.0001$ )	1.0017	0.00729	1.0326( $\pm 0.0005$ )	1.0306
0.00104	1.0050( $\pm 0.0001$ )	1.0036	0.01081	1.0455( $\pm 0.0004$ )	1.0435
0.00157	1.0070( $\pm 0.0002$ )	1.0056	0.01470	1.0625( $\pm 0.0012$ )	1.0605
0.00205	1.0090( $\pm 0.0004$ )	1.0075	0.01826	1.0761( $\pm 0.0001$ )	1.0740
0.00263	1.0112( $\pm 0.0001$ )	1.0098	0.02178	1.0893( $\pm 0.0006$ )	1.0872
0.00315	1.0135( $\pm 0.0002$ )	1.0120	0.02559	1.1041( $\pm 0.0000$ )	1.1020
0.00359	1.0155( $\pm 0.0002$ )	1.0140	0.02931	1.1183( $\pm 0.0001$ )	1.1161

**298.15 K**

0.00000	0.8898( $\pm 0.0003$ )	1.0000	0.00000	0.8899( $\pm 0.0001$ )	1.0000
0.00012	0.8900( $\pm 0.0003$ )	1.0003	0.00368	0.9099( $\pm 0.0000$ )	1.0224
0.00052	0.8910( $\pm 0.0001$ )	1.0014	0.00729	0.9178( $\pm 0.0003$ )	1.0313
0.00104	0.8925( $\pm 0.0002$ )	1.0031	0.01081	0.9293( $\pm 0.0011$ )	1.0442
0.00157	0.8942( $\pm 0.0000$ )	1.0049	0.01470	0.9437( $\pm 0.0005$ )	1.0604
0.00205	0.8961( $\pm 0.0002$ )	1.0071	0.01826	0.9557( $\pm 0.0003$ )	1.0739
0.00263	0.8980( $\pm 0.0000$ )	1.0093	0.02178	0.9670( $\pm 0.0002$ )	1.0865
0.00315	0.8999( $\pm 0.0003$ )	1.0114	0.02559	0.9799( $\pm 0.0004$ )	1.1011
0.00359	0.9016( $\pm 0.0002$ )	1.0133	0.02931	0.9927( $\pm 0.0002$ )	1.1154

**Tabla 4.1.**Continuación...**303.15 K**

0.00000	0.7972( $\pm 0.0001$ )	1.0000	0.00000	0.7972( $\pm 0.0001$ )	1.0000
0.00012	0.7975( $\pm 0.0002$ )	1.0004	0.00368	0.8105( $\pm 0.0008$ )	1.0167
0.00052	0.7986( $\pm 0.0003$ )	1.0017	0.00729	0.8229( $\pm 0.0010$ )	1.0322
0.00104	0.8000( $\pm 0.0002$ )	1.0035	0.01081	0.8335( $\pm 0.0003$ )	1.0455
0.00157	0.8015( $\pm 0.0002$ )	1.0053	0.01470	0.8452( $\pm 0.0007$ )	1.0602
0.00205	0.8032( $\pm 0.0000$ )	1.0076	0.01826	0.8559( $\pm 0.0005$ )	1.0736
0.00263	0.8050( $\pm 0.0002$ )	1.0098	0.02178	0.8663( $\pm 0.0000$ )	1.0867
0.00315	0.8067( $\pm 0.0004$ )	1.0119	0.02559	0.8780( $\pm 0.0006$ )	1.1013
0.00359	0.8082( $\pm 0.0001$ )	1.0138	0.02931	0.8879( $\pm 0.0002$ )	1.1137

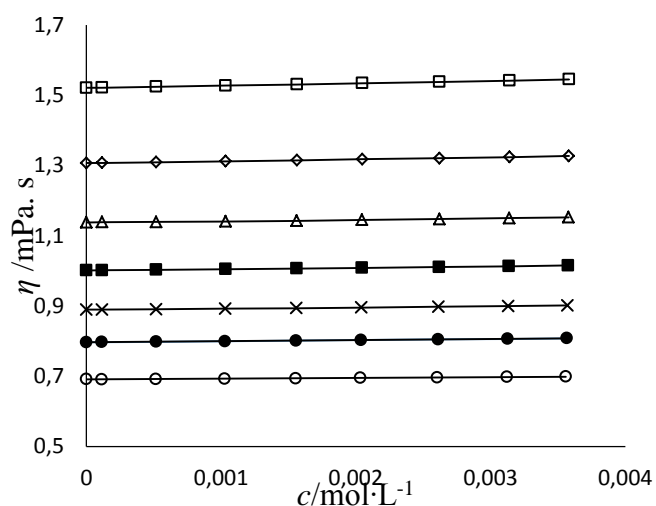
**310.15 K**

0.00000	0.6917( $\pm 0.0003$ )	1.0000	0.00000	0.6917( $\pm 0.0006$ )	1.0000
0.00012	0.6919( $\pm 0.0000$ )	1.0004	0.00368	0.7033( $\pm 0.0006$ )	1.0167
0.00052	0.6927( $\pm 0.0001$ )	1.0015	0.00729	0.7133( $\pm 0.0006$ )	1.0313
0.00104	0.6937( $\pm 0.0002$ )	1.0029	0.01081	0.7228( $\pm 0.0006$ )	1.0451
0.00157	0.6948( $\pm 0.0001$ )	1.0045	0.01470	0.7334( $\pm 0.0006$ )	1.0603
0.00205	0.6959( $\pm 0.0001$ )	1.0061	0.01826	0.7428( $\pm 0.0006$ )	1.0739
0.00263	0.6972( $\pm 0.0003$ )	1.0079	0.02178	0.7522( $\pm 0.0006$ )	1.0875
0.00315	0.6984( $\pm 0.0003$ )	1.0098	0.02559	0.7626( $\pm 0.0006$ )	1.1025
0.00359	0.6997( $\pm 0.0001$ )	1.0115	0.02931	0.7702( $\pm 0.0006$ )	1.1135

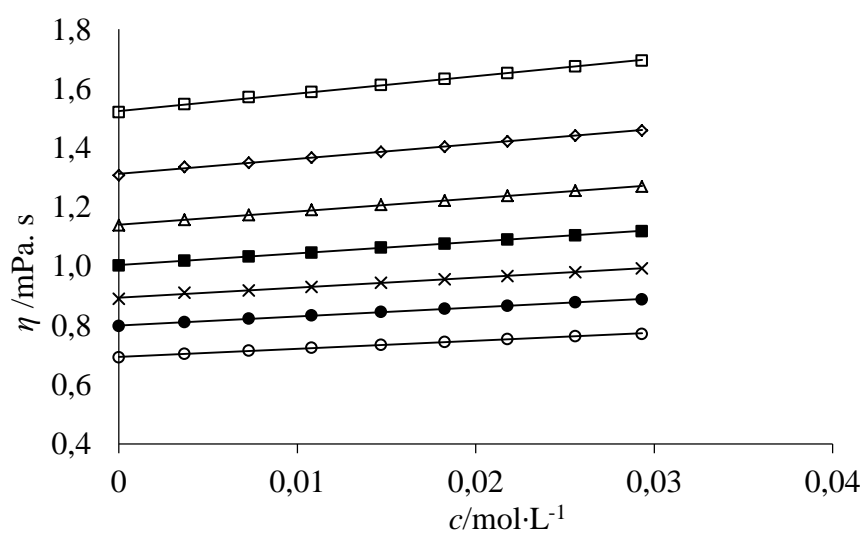
---

La dependencia de la viscosidad absoluta con la concentración para las soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA se muestra en las figuras 4.2 y 4.3.

**Figura 4.2.** Viscosidad absoluta de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  en solución acuosa a ( $\square$ ) 278.15, ( $\diamond$ ) 283.15, ( $\Delta$ ) 288.15, ( $\blacksquare$ ) 293.15, ( $\times$ ) 298.15, ( $\bullet$ ) 303.15 y ( $\circ$ ) 310.15K en función de la concentración. Las líneas sólidas son mostradas como ayuda visual.



**Figura 4.3.** Viscosidad absoluta de  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en solución acuosa a ( $\square$ ) 278.15, ( $\diamond$ ) 283.15, ( $\Delta$ ) 288.15, ( $\blacksquare$ ) 293.15, ( $\times$ ) 298.15, ( $\bullet$ ) 303.15 y ( $\circ$ ) 310.15K en función de la concentración. Las líneas sólidas son mostradas como ayuda visual.



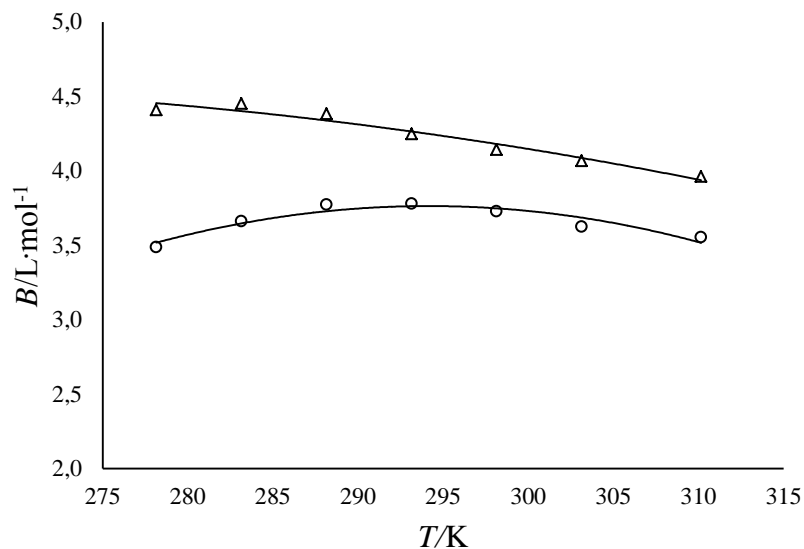
La dependencia de la viscosidad relativa con la concentración fue ajustada a la ecuación 4.4. Los coeficiente  $A$  y  $B$  se obtuvieron a partir del ajuste de  $(\eta_r - 1)/c^{1/2}$  versus  $c^{1/2}$  mediante una regresión lineal ponderada, usando el software table curve V5.01. El coeficiente  $A$  en general tiene alta incertidumbre y en este trabajo no se le dará ninguna interpretación. Los valores del coeficiente de Jones-Dole,  $B$ , junto con sus incertidumbres, son presentados en la tabla 4.2, a las temperaturas estudiadas.

**Tabla 4.2.** Coeficiente de Jones-Dole,  $B$ , para soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en función de la temperatura.

	Na <sub>4</sub> BRA	Na <sub>4</sub> SRA
$T/K$	$B(u_B)/\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$	$B(u_B)/\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$
278.15	4.41(±0.12)	3.49(±0.07)
283.15	4.45(±0.13)	3.66(±0.04)
288.15	4.38(±0.31)	3.77(±0.05)
293.15	4.25(±0.11)	3.78(±0.07)
298.15	4.14(±0.13)	3.73(±0.05)
303.15	4.07(±0.12)	3.62(±0.05)
310.15	3.96(±0.07)	3.55(±0.05)



**Figura 4.4.** Coeficiente de Jones-Dole,  $B$ , para soluciones acuosas de ( $\Delta$ )  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y ( $\circ$ )  $\text{Na}_4\text{SRA}$  es función de la temperatura. Las líneas sólidas son mostradas como ayuda visual.



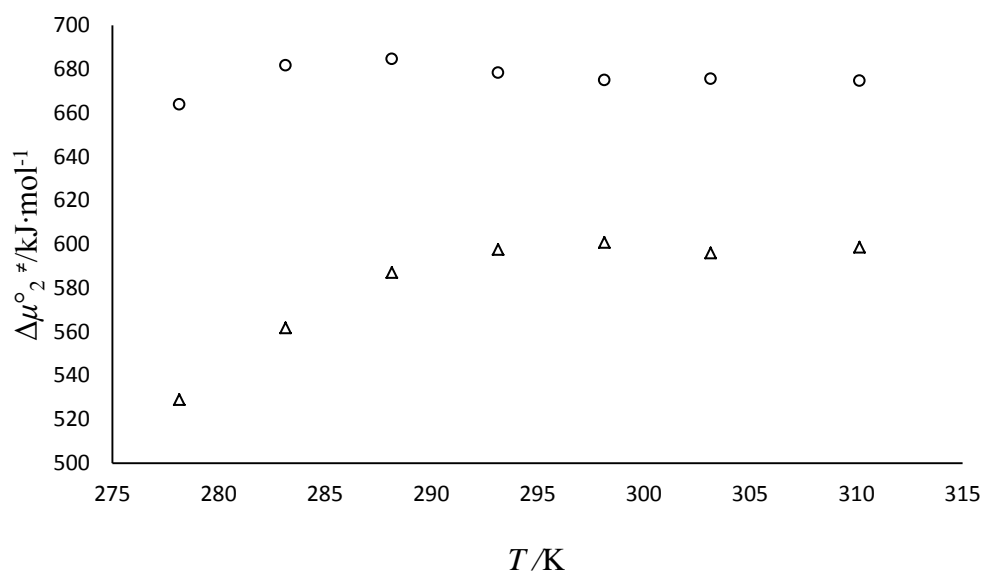
### Parámetros de flujo viscoso

Los valores de la energía libre de Gibbs de activación por mol de flujo viscoso para el agua ( $\Delta^\ddagger \mu_1^\circ$ ) y para los solutos,  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$ , ( $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$ ) a cada temperatura se calcularon de acuerdo a las ecuaciones 4.8 y 4.9 respectivamente. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.3 y la dependencia de  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$  con temperatura para ambos solutos se muestra en la figura 4.5.

**Tabla 4.3** Parámetros de flujo viscoso,  $\Delta^\ddagger \mu_1^\circ$  y  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$ , en función de la temperatura para soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA.

<i>T</i> /K	Na <sub>4</sub> BRA		Na <sub>4</sub> SRA
	$\Delta^\ddagger \mu_1^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
278.15	9.78	663.69	528.98
283.15	9.60	681.57	561.67
288.15	9.44	684.53	586.96
293.15	9.29	678.20	597.53
298.15	9.16	674.90	600.69
303.15	9.04	675.46	595.92
308.15	8.83	674.65	598.53

**Figura 4.5.** Energía libre de Gibbs de activación por mol de flujo viscoso para (o) Na<sub>4</sub>BRA y ( $\Delta$ ) Na<sub>4</sub>SRA en función de la temperatura.



Los valores de  $\Delta^\ddagger S_2^\circ$  fueron obtenidos a partir de la ecuación 4.10 asumiendo un comportamiento lineal de la gráfica de  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$  contra  $T$ . Mientras los valores de  $\Delta^\ddagger H_2^\circ$  fueron calculados con la ecuación 4.11. Las contribuciones entálpica y entrópica fueron calculadas con las ecuaciones 4.12 y 4.13, respectivamente. Los resultados de  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ, \Delta^\ddagger H_2^\circ, \Delta^\ddagger S_2^\circ, \zeta_H$  y  $\zeta_{TS}$  a 298.15 K se muestran en la tabla 4.4.

**Tabla 4.4.** Valores de  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ, \Delta^\ddagger H_2^\circ, \Delta^\ddagger S_2^\circ, \zeta_H$  y  $\zeta_{TS}$  asociados al proceso de flujo viscoso para soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA a 298.15 K.

Na <sub>4</sub> RA	$\Delta^\ddagger \mu_2^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta^\ddagger H_2^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta^\ddagger S_2^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\zeta_H$	$\zeta_{TS}$
Na <sub>4</sub> BRA	674.90	695.18	-0.068	0.97	0.03
Na <sub>4</sub> SRA	600.69	1182.1	-1.950	0.67	0.33

#### 4.4. Discusión de Resultados

Los valores obtenidos de viscosidad absoluta para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua incrementan con el incremento de la concentración molar y disminuyen con la temperatura (tabla 4.1, figuras 4.2 y 4.3). De acuerdo con Jiang y colaboradores, solutos de alto peso molecular y anillos en su estructura tienden a presentar un gran impedimento estérico, que conduce a aumentar su viscosidad [13]. De manera análoga, en los Na<sub>4</sub>RAs, el incremento de la viscosidad con la concentración puede ser explicado por la introducción de un soluto de alto peso molecular en el solvente (1177.23 y 1249.23 g/mol para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA respectivamente) y el efecto estérico producido por la cavidad aromática de los macrociclos. Mientras la disminución de  $\eta$  con el incremento de la temperatura puede ser explicado debido a que al aumentar la temperatura se acelera el movimiento molecular y se debilitan las

interacciones en solución [14], lo que permite una mejor movilidad de la moléculas, produciendo una disminución de la viscosidad [13].

Los valores de los coeficientes de viscosidad  $B$  han sido asociados con las interacciones soluto-solvente [7] y se ha encontrado que dependen del tamaño, forma y carga de las moléculas de soluto [15]. Adicionalmente proveen información acerca de los efectos del soluto en la estructura del solvente que hay a sus alrededores [15]. Los valores grandes y positivos de  $B$  indican fuertes interacciones soluto-solvente y un efecto formador de estructura [7, 15, 16]. De acuerdo con lo anterior, los valores altos y positivos del coeficiente de Jones-Dole  $B$  obtenidos para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en agua, (tabla 4.2) pueden estar relacionados a la suma de varios efectos por la naturaleza anfifílica de los  $\text{Na}_4\text{RAs}$ :

- i) La interacción hidrofóbica de la parte inferior de los  $\text{Na}_4\text{RAs}$  con el agua, que promueve la formación de estructuras tipo icebergs. Adicionalmente los resultados muestran que  $B(\text{Na}_4\text{BRA}) > B(\text{Na}_4\text{SRA})$  sugiriendo mayor hidrofobicidad del  $\text{Na}_4\text{BRA}$  comparado con el  $\text{Na}_4\text{SRA}$ . Este resultado muestra cómo, el cambio de un átomo de carbono por un átomo de azufre en la cadena carbonada de  $\text{Na}_4\text{SRA}$  disminuye la hidrofobicidad debido a la formación de interacciones dipolo-dipolo con el agua. Además muestra concordancia con los resultados obtenidos en el estudio de los volúmenes molares parciales (capítulo 3), donde ambos macrociclos fueron clasificados como hidrofóbicos, siendo la hidrofobicidad de  $\text{Na}_4\text{BRA} > \text{Na}_4\text{SRA}$ .
- ii) Interacciones soluto-solvente entre los grupos del borde superior del macrociclo y el agua. Estas interacciones se deben a la formación de puentes de hidrogeno e interacciones ion-dipolo entre

los grupos hidroxilos de los anillos aromáticos y los grupos sulfonato con el agua.

- iii) El gran tamaño de los Na<sub>4</sub>RAs y su conformación predominante de corona en tres dimensiones. Este resultado es coherente con el esperado cualitativamente según la ecuación de Einstein, que predice que la presencia de iones incrementa la viscosidad de la solución en una proporción igual a su tamaño [17].

$$B = 2.5V / c \quad (4.16)$$

donde  $V$  es el volumen total ocupado por el ion por ml de solución.

Los altos valores de  $B$  encontrados para los sistemas estudiados, son comparables a los encontrados para otros solutos iónicos y fuertemente hidrofóbicos. Entre los trabajos reportados se pueden mencionar los de Kay y colaboradores, quienes obtuvieron valores de  $B$  de hasta  $1.75 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  para  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  en agua [17], Patil y colaboradores quienes reportan valores de 6.8 y  $23 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  para bromuros de alquiltrimetilamonio de  $\text{C}_{14}$  y  $\text{C}_{16}$  átomos de carbono ( $\text{C}_{14}\text{TAB}$  y  $\text{C}_{16}\text{TAB}$ ) [18] y Mehrotra y colaboradores que reportan valores de 4.72 y  $6.33 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  para palmitato y estearato de cromo respectivamente [19].

Los valores de  $dB/dT$  son particularmente sensibles a los cambios estructurales de la solución [14]. Estos dan información importante respecto al efecto formador o disruptor del soluto sobre la estructura del agua y han sido considerados como un mejor criterio que el coeficiente de viscosidad  $B$  para evaluarlos [10, 14, 15]. Los valores de  $dB/dT$  positivos se asocian con solutos hidrofílicos disruptores de estructura del agua, mientras que valores negativos se asocian con solutos hidrofóbicos formadores de la estructura del agua [7]. En la figura 4.3 (tabla 4.2) se observa que en general, los valores de los coeficientes  $B$  para ambos macrociclos decrecen con el incremento de la

temperatura siendo  $dB/dT$  negativo, excepto para el Na<sub>4</sub>SRA a temperaturas inferiores a 288.15K, donde se observan valores positivos. Estos resultados muestran que en las soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA a temperaturas superiores a 288.15K hay un predominio de las interacciones hidrofóbicas sobre las hidrofílicas y que en el caso del Na<sub>4</sub>SRA a temperaturas menores a 288.15 K las interacciones hidrofílicas empiezan a ser importantes. Además muestran nuevamente que el Na<sub>4</sub>BRA es más hidrofóbico que el Na<sub>4</sub>SRA.

De acuerdo con Feakins y colaboradores [9] si  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ > \Delta^\ddagger \mu_1^\circ$  para solutos con los coeficientes  $B$  positivos, sugiere interacciones ion-solvente más fuertes en el estado inicial que en el estado activado y por tanto un estado activado menos favorable en la presencia del soluto [9, 20]. En este trabajo, a todas las temperaturas para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA,  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$  es mucho mayor que  $\Delta^\ddagger \mu_1^\circ$  (tabla 4.3) lo que confirma las fuertes interacciones soluto y solvente encontradas con  $B$  indica la formación de un estado activado menos favorable en presencia de los Na<sub>4</sub>RA's [8]. Adicionalmente  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ > 0$  para ambos solutos en el rango de temperaturas estudiado. De acuerdo con Feakins y colaboradores [20] los valores de  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$  pueden ser considerados como la suma de dos contribuciones: i) las interacciones entre el soluto y las moléculas de solvente de los alrededores (que puede afectar las energías de activación de las moléculas del solvente) y ii) el efecto del movimiento del soluto a través de su propio estado de transición viscoso, por lo que  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$  puede ser escrito como [21]:

$$\Delta^\ddagger \mu_2^\circ = \Delta^\ddagger \mu_2^\circ(1 \rightarrow 1^\ddagger) + \Delta^\ddagger \mu_2^\circ(2 \rightarrow 2^\ddagger) \quad (4.17)$$

donde el primer término es la contribución del soluto a la energía de activación de las moléculas del solvente y el segundo corresponde a la

energía libre de activación para el movimiento propio del soluto. En este trabajo  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ(\text{Na}_4\text{BRA}) > \Delta^\ddagger \mu_2^\circ(\text{Na}_4\text{SRA})$  lo que indica un estado activado menos favorecido de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  comparado  $\text{Na}_4\text{SRA}$ . Este resultado puede ser explicado ya que el primer término de la ecuación 4.17 probablemente es más alto para el  $\text{Na}_4\text{BRA}$  gracias a su mayor efecto hidrofóbico que el  $\text{Na}_4\text{SRA}$ . Adicionalmente los altos valores de  $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$  encontrados en este trabajo son comparables a los reportados para otros sistemas entre los que se destacan

L-aspargina en agua ( $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ = 423.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), L-aspargina en solución acuosa al 5% de manosa ( $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ = 699.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), L-glutamina en solución acuosa al 5% de manosa ( $\Delta^\ddagger \mu_2^\circ = 647.803 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [22].

Los valores de  $\Delta^\ddagger H_2^\circ$  y  $\Delta^\ddagger S_2^\circ$  mostrados en la tabla 4.4 indican que para ambos solutos,  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$ ,  $\Delta^\ddagger H_2^\circ > 0$  y  $\Delta^\ddagger S_2^\circ < 0$ . En el primer caso estos resultados sugieren que la formación del estado activado está asociado al rompimiento de interacciones ion-solvente [23], que para los  $\text{Na}_4\text{RAs}$  pueden ser por la ruptura de puentes de hidrogeno, de las interacciones ion-dipolo y de las interacciones en el solvente promovidas por el efecto hidrofóbico de los  $\text{Na}_4\text{RAs}$ . Mientras que en el segundo caso los valores negativos de  $\Delta^\ddagger S_2^\circ$  sugieren que el estado activado es más organizado comparado con el estado inicial [10]. De acuerdo a lo anterior se sabe que el efecto de  $\Delta^\ddagger S_2^\circ$  es opuesto al efecto de  $\Delta^\ddagger H_2^\circ$ , pero debido a que  $\Delta^\ddagger H_2^\circ > T\Delta^\ddagger S_2^\circ$  (tabla 4.4) es posible decir que el efecto final es determinado por el termino entálpico.

## 4.5. Conclusiones

Las viscosidades de los resorcin[4]arenos Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua fueron calculadas. La dependencia de la viscosidad con la concentración fue ajustada a la ecuación de Jones Dole y a partir de ella los valores de los coeficientes  $B$  y los parámetros de flujo viscoso fueron obtenidos. Los resultados indican que la viscosidad de la soluciones incrementa con el incremento de la concentración, sugiriendo que el alto peso molecular del macrociclo y el efecto estérico producido por su conformación aumentan la viscosidad de la solución. En ambos casos los altos y positivos valores de parámetro  $B$  sugieren la suma de tres efectos principales que son; el efecto hidrofóbico de los Na<sub>4</sub>RAs sobre la estructura del agua, la presencia de fuertes interacciones soluto-solvente y el gran tamaño e impedimento estérico.

La alta sensibilidad de  $dB/dT$  a los cambios de estructuración de la solución, permitieron comprobar la última observación, ya que por su valor negativo los solutos fueron clasificados como formadores de estructura del solvente debido a su hidrofobicidad, siendo mayor el efecto de Na<sub>4</sub>BRA comparado con Na<sub>4</sub>SRA. Los valores de  $\Delta^\ddagger\mu_2^\circ$  y  $\Delta^\ddagger S_2^\circ$  indicaron respectivamente, la formación de un estado activado menos favorable y más organizado en presencia de los Na<sub>4</sub>RAs comparado con el estado inicial, mientras los valores de  $\Delta^\ddagger H_2^\circ$  sugirieron que los procesos son endotérmicos, por lo que son acompañados por el rompimiento de interacciones ion solvente en la formación del estado de activado. Finalmente los valores de  $\zeta_H$  y  $\zeta_{TS}$  indicaron que el termino entálpico es el mayor contribuyente a la energía libre de Gibbs de flujo viscoso.



#### 4.6. Bibliografia

1. W. R. Fawcett, Liquids, Solutions, and Interfaces, Oxford University Press, New York (2004) 260-261.
2. O. Prezhdo, A. Drogosz, V. Zubkova, V. Prezhdo, On viscosity of selected normal and associated liquids, Journal of Molecular Liquids, 182 (2013) 32-38.
3. F. Daniels, J.H. Mathews, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty, Experimental physical chemistry, Mc Graw-Hill (Ed) , Wisconsin (1956) 61-62.
4. A. D`Aprano, I. D. Donato, E. Caponetti, V. Agrigento, Viscosity Studies of Solutions of Water in n-Aliphatic Alcohols at Various Temperatures, Journal of Solution Chemistry, 8 (1979) 793-800.
5. H.D.B. Jenkins, Y. Marcus, Viscosity B-Coefficients of ions in Solution, Chem. Rev. 95 (1995) 2695-2724.
6. G. Jones, M. Dole, The viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 2950-2964.
7. Y. Zhang, T. C. Bai, J.Q. Xie, Viscosity *B* Coefficients and Activation Parameters of Viscous Flow for Hexanedioic Acid in Aqueous Dextran Solution, J. Chem. Eng. Data, 52 (2007) 676-682.
8. A. Chmielewska, A. Wypych-Stasiewicz, A. Bald, Viscosity of aqueous solutions of monocarboxylic acids, J. Mol. Liq. 130 (2007) 42-47.
9. D. Feakins, D. J. Freemantle, K. G. Lawrence, Transition state treatment of relative viscosities of electrolytic solutions, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 70 (1974) 795-806.

- 10.S. S. Dhondge, P. N. Dahasahasra, L. J. Paliwal, D. W. Deshmukh, Density and viscosity study of nicotinic acid and nicotinamide in dilute aqueous solutions at and around the temperature of the maximum density of water, *J. Chem. Thermodynamics*, 76 (2014) 16-23.
- 11.J. Kestin, M. Sokolov, W. A. Wakeham, Viscosity of the liquid in the range water -8 to 150°C, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7,3 (1978) 941-948.
- 12.NIST, Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results, adapted from NIST technical note 1297, 1994, edn.
- 13.X. Jiang, C. Zhu, Y. Ma, Density and viscosity of sorbitol/manitol in L-ascorbic acid aqueous solutions at  $T=(293.15 \text{ to } 323.15)\text{K}$ , *J. Mol. Liq.* 188 (2013) 67-73.
- 14.M. Jozwiak, M. Tyczynska. A. Bald, Viscosity of crown ether 15C5 in the mixture of N,N-dimethylformamide with water, *J. Mol. Liq.* 206 (2015) 328-334.
- 15.M. T. Zafarani-Moattar, S. Sarmad, Apparent molar volumes, apparent isentropic compressibilities, and viscosity B-coefficients of 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous di-potassium hydrogen phosphate and potassium di-hydrogen phosphate solutions at  $T=(298.15, 303.15, 308.15, 313.15 \text{ and } 318.15)\text{K}$ , *J. Chem. Thermodynamics*, 54 (2012) 192-203.
- 16.M. M. El-Banna, M. Sh. Ramadan, Density And Viscosity of Octyl, Decyl, and Dodecyl Sodium Sulfates in Etanol, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 367-370.
- 17.R. L. Kay, T. Vituccio, C. Zawoyski, D. F. Evans, Viscosity B coefficients for the Tetraalkylammonium Halides, *J. Phy. Chem.* 70 (1966) 2336-2341.

- 18.R. S. Patil, V. R. Shaikh, P. D. Patil, A. U. Borse, K. J. Patil, The viscosity B coefficient (Jones-Dole equation) studies in aqueous solutions of alkyltrimethylammonium bromides at 298.15K, *J. Mol. Liq.* 200 (2014) 416-424.
- 19.K. N. Mehrotra, M. Jain, Viscometric and Ultrasonic Studies on Chromium Soap Solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 40 (1995) 91-95.
- 20.D. Feakins, F. M. Canning, W. E. Waghorne, K. G. Lawrence, Relative viscosities and quasi-thermodynamics of solutions of tert-butyl alcohol in the methanol-water system: a different view of the alkyl-water interactions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 89 (1993) 3381-3388.
21. W. E. Waghorne, Viscosities of electrolyte solutions, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 359 (2001) 1529-1543.
- 22.A. K. Nain, P. Droliya, J. Yadav, A. Agarwal, Physicochemical study of (solute-solvent) interactions of L-asparagine and L-glutamine in aqueous-D-mannose solutions at temperature from (293.15 to 318.15) K, *J. Chem. Thermodynamics*, 95 (2016) 202-215.
- 23.T. S. Banipal, K. Singh, P. K. Banipal, A. K. Sood, P. Singh, G. Singh, Volumetric and Viscometric Studies of Some Metal Acetates in Aqueous Solutions at T=(298.15 to 318.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 2758-2765.



# CAPITULO 5

---

## 5. Conductividad electrolítica $\text{Na}_4\text{BRA}$ y $\text{Na}_4\text{SRA}$ en agua a varias temperaturas.

### 5.1 Antecedentes

La conductividad es una propiedad de transporte de carga muy útil para entender los procesos que ocurren en solución. Ésta permite estudiar las interacciones soluto-soluto, soluto-solvente, solvente-solvente y los procesos de solvatación y asociación [1]. El estudio de la conductividad hace posible establecer la relación entre la estructura química del soluto y las propiedades de la solución, mientras que propiedades del solvente como la viscosidad y la constante dieléctrica se tienen en cuenta en la determinación de la naturaleza y magnitud de las interacciones [2].

Varios modelos han sido usados para describir la conductividad de las soluciones en función de la concentración. Entre ellos se pueden mencionar la relación empírica de Kohlrausch [3], el modelo “low concentration Chemical Model” LcCM de Barthel [4], la ecuación de Onsager para electrolitos univalentes [5] y la ecuación de Fuoss-Onsager para electrolitos asociados 1:1 [6] entre otros. Sin embargo para electrolitos asimétricos de alta valencia la correlación de los datos experimentales con estas ecuaciones no ha sido satisfactoria [7] y se hizo necesario modificar dichas ecuaciones para poder analizar la conductividad. Solo a partir 1978 fue posible representar la conductividad de los electrolitos asimétricos de manera adecuada con las ecuaciones de Lee-Weathon (LW) y Quint-Viallard (QV) [8, 9, 10]. En este trabajo, el análisis de la conductividad de los  $\text{Na}_4\text{RAs}$  se realizó utilizando el modelo de QV ya que esta ecuación es de uso más

generalizado y ha mostrado representar adecuadamente la conductividad de electrolitos [10], aunque es importante aclarar que ambas ecuaciones son capaces de reproducir los datos experimentales [11].

La conductividad molar de un electrolito,  $\Lambda(c,T)$ , puede ser expresada como la suma de las contribuciones de sus especies aniónicas y catiónicas  $\lambda_i(c,T)$ :

$$\Lambda(c,T) = \frac{1000 \kappa}{c} = \sum_i \frac{|z_i| c_i \lambda_i(c,T)}{c} \quad (5.1)$$

donde  $\kappa$  es la conductividad específica,  $z_i$  son las cargas correspondientes al catión y al anión ( $z_+$ ,  $z_-$ ) y  $c_i$  son sus correspondientes concentraciones molares [10].

De acuerdo con la modelo de Quint-Viallard, la conductividad molar,  $\Lambda$ , puede expresarse como:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - S\sqrt{I} + EI \ln I + J_1 I + J_2 I^{3/2} \quad (5.2)$$

donde  $I$  es la fuerza iónica, la cual está dada por la expresión:

$$I = \frac{\alpha}{2} \sum_j z_j^2 c_j \quad (5.3)$$

$\alpha$  es la fracción de iones libres (para electrolitos fuertes  $\alpha=1$ ) y los coeficientes  $S, E, J_1, J_2$  son coeficientes que dependen de la naturaleza de los iones y del solvente: Para un ion determinado la ecuación 5.2 se expresa como [7]:

$$\lambda_i(c,T) = \lambda_i^\circ(T) - S_i(T)\sqrt{I} + E_i(T)I \ln I + J_{1i}(T)I - J_{2i}(T)I^{3/2} \quad (5.4)$$

Los coeficientes  $S_i, E_i, J_{1i}$  y  $J_{2i}$  son funciones complejas dadas por las ecuaciones 5.5-5.8.  $S_i$  y  $E_i$  dependen de la viscosidad ( $\eta_0$ ) del solvente, de su constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) y de la conductividad equivalente del ion a dilución

infinita,  $\lambda_i^\circ$ ,  $J_{1i}$  y  $J_{2i}$  dependen además del parámetro de distancia de máxima aproximación  $a_i$  [9, 12]:

$$S_i = S_{1i}\lambda_i^\circ + S_{2i} \quad (5.5)$$

$$E_i = E_{1i}\lambda_i^\circ - E_{2i} \quad (5.6)$$

$$J_{1i} = \sigma_{1i}\lambda_i^\circ + \sigma_{2i} \quad (5.7)$$

$$J_{2i} = \sigma_{3i}\lambda_i^\circ + \sigma_{4i} \quad (5.8)$$

Las expresiones explícitas de los coeficientes  $S_{1i}$ ,  $S_{2i}$ ,  $E_{1i}$ ,  $E_{2i}$ ,  $\sigma_{1i}$ ,  $\sigma_{2i}$ ,  $\sigma_{3i}$ ,  $\sigma_{4i}$  se encuentran disponibles en el anexo 5 A1 [9].

El procedimiento para el tratamiento de los datos de conductividad molar experimental mediante el modelo de Quint-Viallard se puede realizar por pasos, siguiendo las recomendaciones sugeridas de Barthel [4]. El primero paso es calcular los parámetros  $S$  y  $E$ , los cuales dependen solamente de las propiedades del solvente  $\varepsilon$  y  $\eta_0$ . En el caso de los  $\text{Na}_4\text{RAs}$  estos parámetros se calculan a partir de los datos de conductividad equivalente límite de los iones sodio,  $\lambda^\circ(\text{Na}^+)$  y de los iones tetrasulfonato  $\lambda^\circ(\text{RA}^{4-})$  asumiendo disociación completa. El valor de  $\lambda^\circ(\text{Na}^+)$  es tomado de la literatura a la temperatura de interés [13], mientras el valor de  $\lambda^\circ(\text{RA}^{4-})$  puede ser estimado de un valor aproximado de  $\Lambda^\circ$  usando la siguiente ecuación:

$$\lambda^\circ(\text{RA}^{4-}) = \Lambda^\circ(\text{Na}_4\text{RA}) - 4\lambda^\circ(\text{Na}^+) \quad (5.9)$$

En el segundo paso se hace un ajuste ponderado, para encontrar los valores de  $J_1$ ,  $J_2$  y  $\Lambda^\circ$  que ajusten mejor con los datos experimentales. Finalmente, para evaluar la consistencia del ajuste, con los datos de  $\Lambda^\circ$  obtenidos se vuelve a calcular  $\lambda^\circ(\text{RA}^{4-})$ , se recalculan  $S$  y  $E$  y se ajustan  $J_1$ ,  $J_2$  y  $\Lambda^\circ$

nuevamente hasta obtener valores que aseguren el mejor ajuste entre las conductividades calculadas y las experimentales.

La dependencia de  $\lambda^\infty (\text{RA}^{-4})$  con la temperatura, puede ser analizada usando la teoría cinética de la conductividad, con la cual se puede escribir [14,15]:

$$\ln \lambda^\infty + \frac{2}{3} \ln \rho_0 = -\frac{\Delta^\ddagger H_\lambda}{RT} + Q \quad (5.10)$$

donde  $\Delta^\ddagger H_\lambda$  es la entalpia de activación de Eyring para el transporte del ion,  $\rho_0$  es la densidad del solvente y  $Q$  es una constante de integración.

Adicionalmente, la energía molar de Gibbs de activación de la conducción iónica,  $\Delta^\ddagger G_\lambda$ , puede ser calculada de la dependencia de conductividad molar límite del ion (correspondiente a la conductividad molar a dilución infinita) con la temperatura, a partir de la ecuación de Arrhenius [16]:

$$\lambda_i^\infty = A \exp\left[-\frac{\Delta^\ddagger G_\lambda}{RT}\right] \quad (5.11)$$

donde  $A$  es un parámetro de frecuencia [17] y  $R$  es la constante de los gases. El parámetro  $\Delta^\ddagger S_\lambda$  puede ser calculado entonces con la expresión:

$$\Delta^\ddagger G_\lambda = \Delta^\ddagger H_\lambda - T\Delta^\ddagger S_\lambda \quad (5.12)$$

A partir de los valores de  $\lambda^\infty (\text{RA}^{-4})$  y de la valencia  $z$ , el radio de hidratación o radio de Stokes, de los aniones  $\text{BRA}^{-4}$  y  $\text{SRA}^{-4}$  en el solvente de viscosidad  $\eta_0$ , pueden ser calculados mediante la siguiente ecuación [4]:

$$r_{St} = \frac{|z|F^2}{6\pi N_A \eta_0 \lambda_i^\infty} \quad (5.13)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday.



El producto entre la conductividad molar del ion y la viscosidad del solvente es una constante,  $\lambda^\infty (\text{RA}^{-4}) \cdot \eta_0 = \text{cte}$ , la expresión es conocida como regla de Walden [3]. Esta cantidad da información del efecto del soluto sobre la estructura del agua y permite evaluar los cambios en las esferas de hidratación de los iones en función de la concentración y de la temperatura [15, 18]

## **5.2 Parte experimental**

### **Materiales y sustancias químicas**

Los Na<sub>4</sub>RAs, el agua usada para la preparación de soluciones y el KCl usado en el procedimiento de calibración de la celda se obtuvieron y preservaron como se describe a continuación:

Los resorcin[4]arenos Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA, se sintetizaron y almacenaron como se describe en el capítulo 1 [19]. El agua utilizada para la preparación de soluciones se obtuvo de un purificador Milli-Q y se desgasificó antes de su uso, la conductividad fue siempre  $< 0.1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Las soluciones se prepararon por pesada usando una balanza analítica OHAUS Analytical Plus (AP250D) con una precisión de  $1\cdot 10^{-5}$  g en un rango inferior a 80 g y de  $1\cdot 10^{-4}$  g entre 80 y 250 g. El KCl usado para la calibración de la celda de conductividad fue obtenido de Merck (pureza  $\geq 99.99$  %) y fue usado después de 2 h de secado a 378.15K y presión atmosférica.

### **Equipos y técnicas experimentales**

Las medidas de conductividad de las soluciones de Na<sub>4</sub>RAs en agua fueron realizadas a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.5) K con una celda de conductividad de tres electrodos planos-paralelos de platino con recubrimiento de negro de platino, construida de acuerdo al diseño de

Barthel [4]. La celda *a* (figura 5.1), fue calibrada con soluciones de KCl (0.01 y 0.1) mol·kg<sup>-1</sup> de acuerdo al procedimiento descrito por Pratt y colaboradores [20]. La constante de celda obtenida fue de  $K_{\text{cell}} = 0.5018 \pm 0.0008 \text{ cm}^{-1}$ . La resistencia de las soluciones fue medida con un LCR meter HM8118 *b*, con una precisión de 0.05% en las medidas de resistencia. Para evitar posibles efectos de polarización del electrodo, la resistencia de las soluciones fue medida en función de la frecuencia en el rango de  $100 \leq \nu / \text{Hz} \leq 10000$ . La resistencia de las soluciones a frecuencia infinita ( $R_{\infty}$ ) se obtuvo mediante extrapolación y la conductividad electrolítica se determinó como  $\kappa = K_{\text{cell}} / R_{\infty}$ . Antes de cada medida, la impedancia parasita fue eliminada por una calibración abierta/cerrada del puente LCR [17]. La temperatura de la celda de conductividad fue controlada por inmersión de esta, en el baño termostataado de un equipo LAUDA Proline RP3530 *c*, que asegura un control de temperatura mejor que  $\pm 0.005 \text{ K}$ .

Las densidades  $\rho$ , de las soluciones fueron usadas para convertir la concentración molal a concentración molar y fueron obtenidas con un densímetro Anton Paar Modelo DSA 5000M como se describe en el capítulo 3. La incertidumbre experimental en la densidad a todas las temperaturas fue menor a  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . El control de temperatura fue de  $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$ .

### 5.3 Resultados

Las conductividades molares  $\Lambda$ , como función de la concentración molal  $m$ , se muestran en la tabla 5.1 para ambos solutos, Na<sub>4</sub>BRA y NA<sub>4</sub>SRA, a (278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15) K. Las incertidumbres ( $u$ ) en las medidas se calcularon de acuerdo a la ley de propagación de la incertidumbre [21] y fueron siempre menores a 0.17%.

**Figura 5.1** Equipo usado para la determinación de la conductividad. *a.* Celda de conductividad, *b.* LCR meter, *c.* Control de temperatura Lauda proline.



La dependencia de  $\lambda$  con la concentración se analizó usando las ecuaciones 5.4 a 5.8 del modelo de Quint-Viallard. Los valores de viscosidad y constante dieléctrica del solvente a las temperaturas de trabajo fueron obtenidos de la literatura [13]. Los coeficientes calculados con las ecuación 5.5-5.8  $J_1, J_2, S_1, S_2, E_1$  y  $E_2$ , son mostrados en la tabla 5.2.

**Tabla 5.1** Conductividad molar  $\Lambda$ , de soluciones acuosas de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en función de la molalidad y la temperatura.

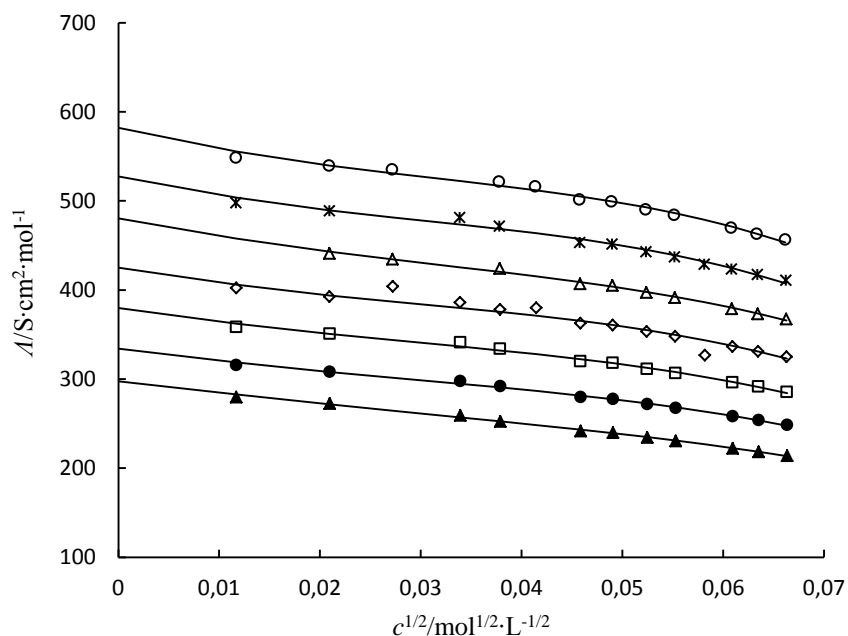
		$\Lambda/S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$T/\text{K} =$	278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15
Na <sub>4</sub> BRA								
0.00014		279.8	315.7	358.3	402.2		497.9	548.5
0.00044		272.7	307.9	350.8	392.4	440.9	488.8	539.4
0.00074					403.9	434.7		535.1
0.00115		259.4	297.8	341.0	386.1		481.3	
0.00144		252.5	292.0	333.9	378.0	424.0	471.7	521.6
0.00173					379.9			516.1
0.00211		241.7	279.7	320.1	362.7	407.1	453.2	501.3
0.00241		239.8	277.7	318.0	360.5	405.0	451.3	499.3
0.00276		234.4	271.7	311.4	353.3	397.1	442.9	490.3
0.00307		230.6	267.3	306.6	348.0	391.6	436.9	484.1
0.00340					326.9		429.0	
0.00373		222.2	258.1	296.1	336.4	378.9	423.3	469.7
0.00405		218.4	253.7	291.4	331.2	373.2	417.1	463.0
0.00442		214.1	248.4	285.4	324.8	367.4	410.9	456.4
Na <sub>4</sub> SRA								
0.00090		419.9	484.8	553.8	626.1	701.6	779.8	860.7
0.00188		388.7	448.1	512.1	578.8	648.1	720.6	794.9
0.00280		371.6	429.0	489.8	553.6	620.1	688.9	760.3
0.00375		357.7	412.7	471.5	533.0	596.9	663.9	732.4
0.00467		348.4	402.8	459.4	519.3	581.6	646.1	713.2
0.00561		341.6	394.4	450.3	509.0	570.3	633.8	699.1
0.00654		333.9	385.6	440.4	497.9	557.8	619.8	684.0
0.00745		328.5	380.0	433.5	490.1	549.1	610.2	673.4
0.00840		321.5	371.4	424.3	479.8	537.5	597.3	654.9
0.00940		320.2	370.0	422.7	478.0	535.6	595.3	647.6

**Tabla 5.2** Coeficientes de las ecuaciones 5.5-5.8, método QV.

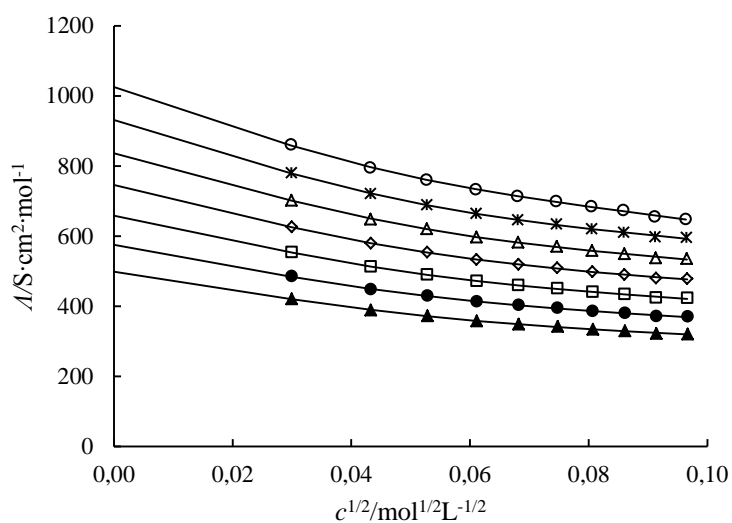
$T/K$	$J_1$	$J_2$	$S_1$	$S_2$	$E_1$	$E_2$
Na <sub>4</sub> BRA						
278.15	3485(±176)	8529(±852)	0.97	87.82	3.84	560.66
283.15	4718(±222)	12838(±1076)	0.96	102.35	3.85	657.02
288.15	5675(±301)	15581(±1466)	0.97	117.84	3.91	762.53
293.15	6857(±395)	19204(±1926)	0.98	134.24	3.96	875.57
298.15	7357(±316)	19113(±1527)	0.99	151.54	4.05	998.20
303.15	9124(±428)	25285(±2113)	0.99	169.71	4.11	1127.33
308.15	10207(±468)	27629(±2313)	1.00	188.72	4.19	1266.00
Na <sub>4</sub> SRA						
278.15	6586(±73)	8089(±278)	1.10	87.82	4.52	580.31
283.15	7787(±89)	9624(±340)	1.11	102.35	4.59	681.67
288.15	9102(±96)	11264(±366)	1.12	117.84	4.67	791.48
293.15	10557(±106)	13121(±408)	1.13	134.24	4.75	909.65
298.15	12146(±121)	15172(±468)	1.14	151.54	4.84	1036.31
303.15	13881(±131)	17426(±511)	1.15	169.71	4.94	1171.74
308.15	16063(±144)	21277(±567)	1.16	188.72	5.03	1315.70

Los resultados de  $\lambda$  para los Na<sub>4</sub>RAs calculados con la ecuación de Quint-Viallard junto con los obtenidos experimentalmente se muestran en la figuras 5.2 y 5.3 para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA, respectivamente, a las temperaturas de estudio.

**Figura 5.2** Conductividad molar de Na<sub>4</sub>BRA en solución acuosa en función de la concentración a (▲) 278.15K, (●) 283.15K, (□) 288.15K, (◇) 293.15K, (Δ) 298.15K, (x) 303.15K, (o) 308.15K. La línea sólida representa los valores calculados con la ecuación 5.4.



**Figura 5.3** Conductividad molar de Na<sub>4</sub>SRA en solución acuosa en función de la concentración a (▲) 278.15 K, (●) 283.15 K, (□) 288.15 K, (◇) 293.15 K, (Δ) 298.15 K, (x) 303.15 K, (o) 308.15 K. La línea solidada representa los valores calculados con la ecuación 5.4.



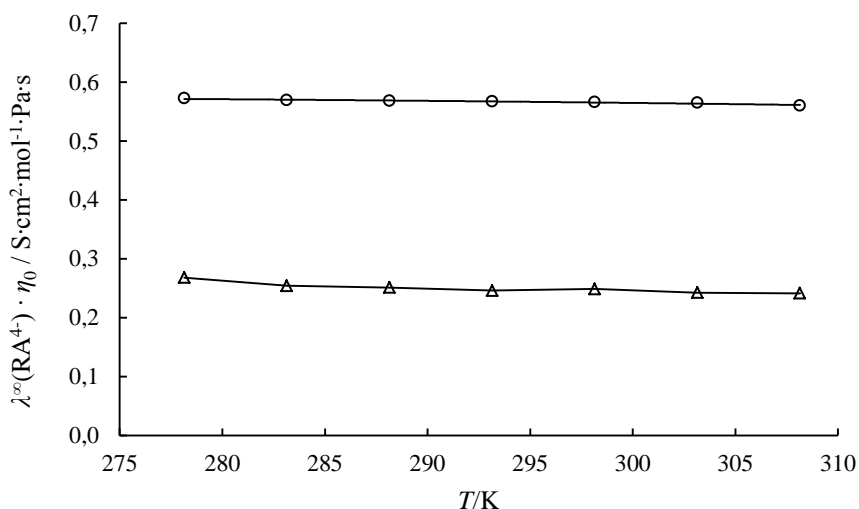
Los valores de la conductividad molar a dilución infinita  $\Lambda^\infty$ , las conductividades molares iónicas  $\lambda^\infty$  ( $\text{Na}^+$ ) tomadas de la literatura [13], los valores de  $\lambda^\infty$  ( $\text{RA}^{4-}$ ) calculados con la ecuación 5.9, el producto de Walden  $\lambda^\infty \cdot \eta_0$  y los radios de Stokes  $r_{\text{St}}$ , calculados con la ecuación 5.13 a las temperaturas de estudio se muestran en la tabla 5.3. Las incertidumbres en  $\Lambda^\infty$  fueron siempre menores a 0.7%.

**Tabla 5.3.** Valores de  $\Lambda^\infty$ ,  $\lambda^\infty$ ,  $\lambda^\infty \cdot \eta_0$  y  $r_{\text{St}}$  de  $\text{Na}_4\text{RAs}$  en agua a varias temperaturas.

$T/\text{K}$	$\Lambda^\infty$ / $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lambda^\infty$ ( $\text{Na}^+$ ) / $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lambda^\infty(\text{RA}^{4-})$ / $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lambda^\infty(\text{RA}^{4-})\cdot\eta_0$ / $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$	$r_{\text{St}}/\text{nm}$
<b><math>\text{Na}_4\text{BRA}</math></b>					
278.15	297.6	30.29	176.4	0.268	0.122
283.15	334.2	34.90	194.6	0.254	0.129
288.15	379.9	39.77	220.8	0.251	0.131
293.15	425.2	44.88	245.6	0.246	0.133
298.15	480.4	50.24	279.4	0.249	0.132
303.15	527.5	55.81	304.3	0.243	0.135
308.15	582.1	61.60	335.7	0.242	0.136
<b><math>\text{Na}_4\text{SRA}</math></b>					
278.15	497.9	30.29	376.8	0.572	0.057
283.15	575.1	34.90	435.5	0.569	0.058
288.15	658.4	39.77	499.3	0.568	0.058
293.15	745.5	44.88	566.0	0.567	0.058
298.15	836.5	50.24	635.6	0.566	0.058
303.15	931.7	55.81	708.4	0.565	0.058
308.15	1024.9	61.60	778.5	0.560	0.059

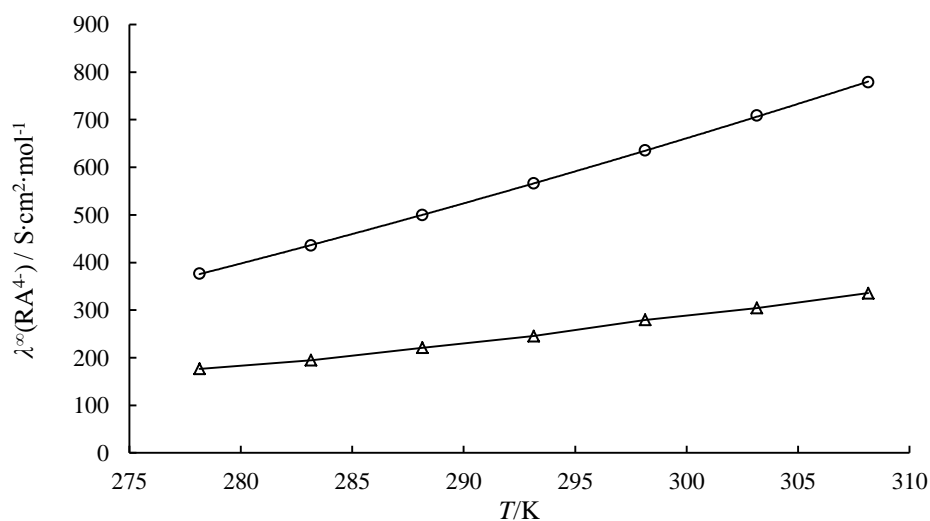
La dependencia del producto de Walden con la temperatura se muestra en la figura 5.4.

**Figura 5.4** Valores  $\lambda^\infty(\text{RA}^{4-}) \cdot \eta_0$  en función de la temperatura para ( $\Delta$ )  $\text{BRA}^{4-}$  y (o)  $\text{SRA}^{4-}$  en agua. Las líneas solidas se muestran como ayuda visual.



La dependencia de la conductividad molar iónica con la temperatura es mostrada en la figura 5.5 para los  $\text{Na}_4\text{RAs}$ .

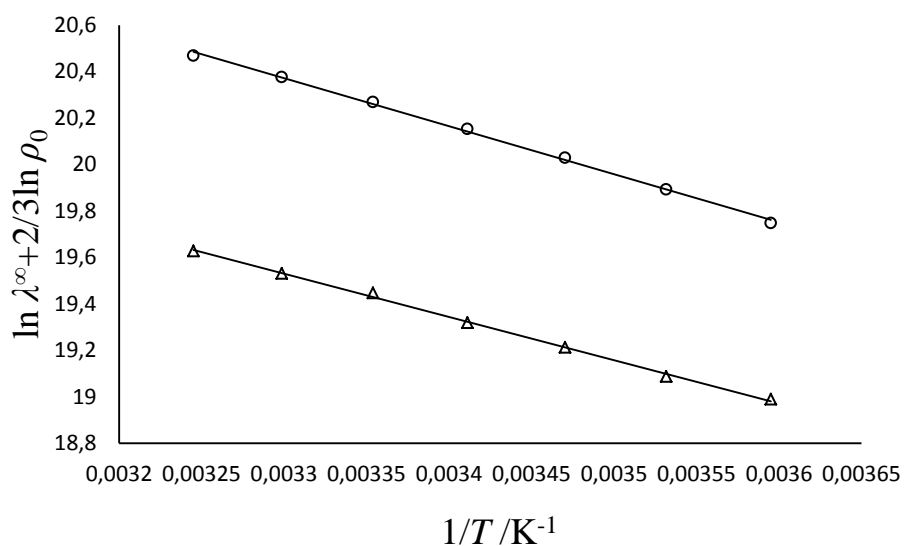
**Figura 5.5** Conductividad molar de los aniones ( $\Delta$ )  $\text{BRA}^{4-}$  y (o)  $\text{SRA}^{4-}$  en función de la temperatura. Las líneas solidas se muestran como ayuda visual.





Los valores de entalpía de activación  $\Delta^\ddagger H_\lambda$ , fueron obtenidos a partir de las gráficas de  $\ln \lambda^\infty + \frac{2}{3} \ln \rho_0$  versus  $1/T$  (ecuación 5.10, grafica 5.6). La energía de activación de la conducción iónica  $\Delta^\ddagger G_\lambda$ , fue obtenida a partir de las gráficas de  $\ln \lambda^\infty$  versus  $1/T$  (ecuación 5.12, grafica 5.7) y los correspondientes valores de entropía  $\Delta^\ddagger S_\lambda$ , fueron calculados con la ecuación 5.33. Los resultados se muestran en la tabla 5.4.

**Figura 5.6.** Valores de  $\ln \lambda^\infty + \frac{2}{3} \ln \rho_0$  contra  $1/T$  para los aniones ( $\Delta$ )  $\text{BRA}^{4-}$  y ( $\circ$ )  $\text{SRA}^{4-}$  en función de la temperatura. Las líneas solidas se calcularon con la ecuación 5.10.



**Figura 5.7.** Valores de  $\ln \lambda^\infty$  contra  $1/T$  para los aniones ( $\Delta$ )  $\text{BRA}^{4-}$  y (o)  $\text{SRA}^{4-}$  en función de la temperatura. Las líneas solidas se calcularon con la ecuación 5.12.

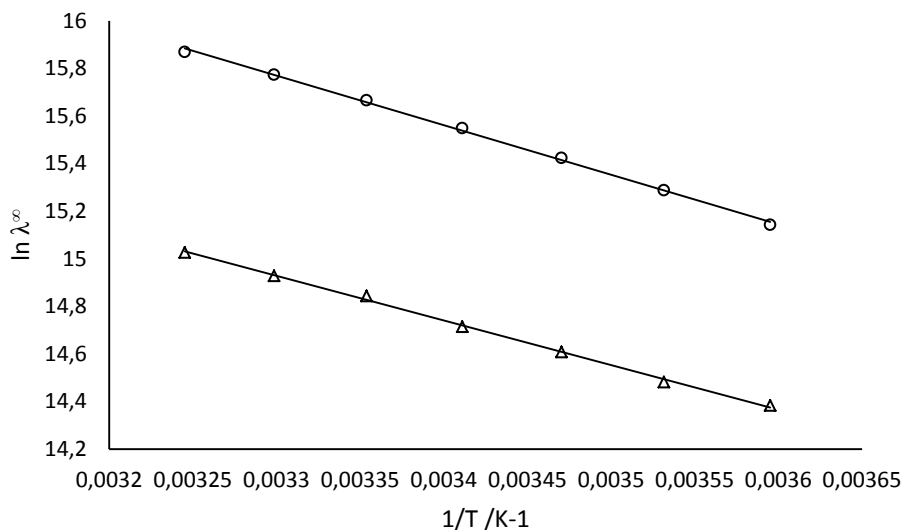


Tabla 5.4. Parámetros de activación de la conducción iónica,  $\Delta^\ddagger H_\lambda$ ,  $\Delta^\ddagger G_\lambda$  y  $\Delta^\ddagger S_\lambda$  a 298.15K para  $\text{BRA}^{4-}$  y  $\text{SRA}^{4-}$ .

ion	$\Delta^\ddagger H_\lambda / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta^\ddagger G_\lambda / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta^\ddagger S_\lambda / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 1
$\text{BRA}^{4-}$	15.48	15.58	-0.34
$\text{SRA}^{4-}$	17.19	17.29	-0.34

## 5.4 Discusión de Resultados

De acuerdo con la tabla 5.1 la conductividad molar  $\Lambda$ , de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA disminuye con el aumento de la concentración molar a las temperaturas estudiadas. Comportamientos similares han sido encontrados por varios autores para diversos electrolitos [15, 22, 23, 24] y han sido explicados por el efecto entre atmosferas iónicas que reducen la movilidad del ion y conducen a una disminución de la conductividad eléctrica [3]. En las figuras 5.2 y 5.3 se comparan los resultados de  $\Lambda$  obtenidos experimentalmente con los obtenidos por el modelo de Quint-Viallard para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA. En el rango de temperaturas estudiado la desviación estándar  $\sigma(\Lambda)$ , fue determinada como [12]:

$$\sigma(\Lambda) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\Lambda_{i,\text{exp}} - \Lambda_{i,\text{calc}})^2}{N - 1}} \quad (5.14)$$

donde  $N$  es el número de medidas. Los valores de  $\sigma(\Lambda)$  fueron de 1.29 y 0.93 para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA respectivamente, lo que sugiere que la dependencia de la conductividad molar  $\Lambda$ , con la concentración molar es bien descrita por la ecuación 5.4, es decir el modelo de Quint-Viallard.

Un cambio brusco de pendiente en la curva de concentración versus conductividad molar indica la formación de agregados o la formación de pares iónicos a determinada concentración [24]. Los resultados mostrados en las figuras 5.2 y 5.3 indican que para los dos compuestos en los rangos de concentración estudiados no se presenta asociación o su valor es muy pequeño, por lo que el parámetro de ajuste  $K_A$  no fue incluido en el modelo.

El producto de Walden provee una medida del efecto que tiene el soluto sobre la estructura del agua [26]. Los resultados mostrados en la tabla 5.3 indican que  $\lambda^\infty \cdot \eta_0(\text{SRA}^{4-}) > \lambda^\infty \cdot \eta_0(\text{BRA}^{4-})$ , lo que sugiere un mayor

efecto formador de estructura de los iones  $\text{BRA}^{4-}$  respecto a los  $\text{SRA}^{4-}$ . Este resultado es consistente con los valores de  $B_v$  encontrados en el capítulo 3, que indican que la hidrofobicidad de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  es mayor que la de  $\text{Na}_4\text{SRA}$  y sugiere la promoción de estructura del agua tipo icebergs alrededor del soluto, que conlleva a la menor movilidad del ion [18]. La disminución en el valor del producto de Walden con la temperatura se ha asociado con un denso empaquetamiento del solvente en torno al ion en la esfera de hidratación [25]. La tabla 5.3 y la figura 5.4 indican que para los solutos  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  el producto de Walden no cambia de forma apreciable con la temperatura. Adicionalmente, cambios débiles en el producto de Walden con la temperatura se asocian con el rol dominante de la viscosidad del solvente en los valores de conductividad [15, 16] lo que sugiere que la movilidad de los iones  $\text{BRA}^{4-}$  y  $\text{SRA}^{4-}$  es esencialmente controlada por la viscosidad.

En solución acuosa, el radio hidrodinámico de Stokes es considerado como el radio efectivo del ion, que tiene en cuenta todas las moléculas de agua que lleva consigo en su capa de hidratación [27]. Los valores del radio de Stokes  $r_{St}$ , encontrados en este trabajo, (tabla 5.3), muestran que  $r_{St}(\text{BRA}^{4-}) > r_{St}(\text{SRA}^{4-})$  y pueden considerarse independientes de la temperatura. Los valores mayores de  $r_{St}$  y menores de  $\lambda^\infty \cdot \eta_0$  para  $\text{BRA}^{4-}$  comparados con  $\text{SRA}^{4-}$  pueden ser explicados debido a que el anión  $\text{BRA}^{4-}$  tiene mayor efecto hidrofóbico que  $\text{SRA}^{4-}$ , lo cual produce una mayor estructuración del solvente alrededor ion y en consecuencia un aumento del número de moléculas de agua arrastradas por el ion. Este observación también explica porque  $\Lambda^\infty(\text{Na}_4\text{SRA}) > \Lambda^\infty(\text{Na}_4\text{BRA})$  y concuerda con la relación esperado según la ecuación 5.13 que indica que  $r_{St}$  es inversamente proporcional a  $\lambda^\infty \cdot \eta_0$  [16].

En la figura 5.5 se muestra la dependencia de la conductividad molar iónica con la temperatura para los  $\text{Na}_4\text{RAs}$ . Esta dependencia es estudiada en términos de entalpía de activación  $\Delta^\ddagger H_\lambda$  [14], energía de Gibbs de activación  $\Delta^\ddagger G_\lambda$  [15 Shmukler] y entropía  $\Delta^\ddagger S_\lambda$  de activación para la conducción iónica (tabla 5.4). De acuerdo con la teoría del estado de transición, el proceso de conducción iónica puede considerarse como la migración de los iones a través de un líquido por medio de una serie de saltos de una posición de equilibrio a otra, caracterizados por unos parámetros de activación [28]. En el caso de la entalpía de activación, los resultados indican que para ambos solutos  $\Delta^\ddagger H_\lambda > 0$ , siendo  $\Delta^\ddagger H_\lambda (\text{SRA}^{4-}) > \Delta^\ddagger H_\lambda (\text{BRA}^{4-})$ . Valores positivos de  $\Delta^\ddagger H_\lambda$  han sido relacionados con la energía necesaria para la acomodación de los iones y moléculas del solvente, en el proceso de transporte de carga [15]. De acuerdo con lo anterior el valor más bajo de  $\text{BRA}^{4-}$  puede sugerir que este ion necesita menor energía para la acomodación de moléculas debido a la preorganización promovida por su efecto hidrofóbico. Sin embargo, es importante resaltar que los resultados son similares a los obtenidos para el agua pura cuya entalpía de activación de flujo viscoso es  $\Delta^\ddagger H_\lambda = 15.030 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [14],  $\Delta^\ddagger H_\lambda = 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [29]. Estos resultados sugieren que la energía necesaria para la acomodación de los iones y moléculas del solvente, en el proceso de conducción dependen principalmente de las propiedades del solvente [15].

De acuerdo con Brummer y colaboradores la energía de Gibbs de activación,  $\Delta^\ddagger G_\lambda$ , es la energía requerida para cada salto contemplado en la teoría del estado de transición [28] y según Shmukler y colaboradores este valor depende de la solvatación del ion [16]. De acuerdo con los valores encontrados de radio hidrodinámico  $r_{Sr}(\text{BRA}^{4-}) > r_{Sr}(\text{SRA}^{4-})$  lo que indica que  $\text{BRA}^{4-}$  es un ion más solvatado que  $\text{SRA}^{4-}$ , por lo que se esperaría que

BRA<sup>4-</sup> necesitara mayor energía de Gibbs para el proceso de activación. Sin embargo esto no ocurre y en su lugar  $\Delta^\ddagger G_\lambda(\text{SRA}^{4-}) > \Delta^\ddagger G_\lambda(\text{BRA}^{4-})$  (tabla 5.4). Este comportamiento puede ser explicado debido a que SRA<sup>4-</sup> forma puentes de hidrogeno por la parte inferior del macrociclo con el agua, lo que significa que el ión tiene que llevar consigo moléculas de solvente y esto podría contribuir a aumentar la energía requerida para cada salto considerado en la teoría del estado de activación, mientras que BRA<sup>4-</sup> provoca un efecto hidrofóbico. Adicionalmente es conveniente aclarar, al igual que con  $\Delta^\ddagger H_\lambda$ , que los valores de  $\Delta^\ddagger G_\lambda$  encontrados para los dos Na<sub>4</sub>RAs son muy cercanos a los valores de flujo viscoso reportados para el agua (16.1 kJ·mol<sup>-1</sup>) lo que indica que la energía de activación del proceso de conducción de carga depende principalmente de las propiedades del agua más que de los iones RA<sup>4-</sup>. Los valores negativos de la entropía de activación de la conducción iónica muestran que  $\Delta^\ddagger S_\lambda(\text{BRA}^{4-}) = \Delta^\ddagger S_\lambda(\text{SRA}^{4-})$ , (tabla 5.4) lo que sugiere que los iones y moléculas del solvente se organizan mejor en la presencia de un campo eléctrico.

## 5.5 Conclusiones

Las conductividades molares en función de la concentración de los resorcin[4]arenos sulfonados Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua fueron determinadas y sus comportamientos fueron descritos satisfactoriamente por la ecuación de Quint-Viallard. En ambos casos la conductividad de las soluciones decrece con la concentración molar, lo que sugiere una interferencia entre las atmosferas de los iones en el proceso de conducción. Los iones BRA<sup>4-</sup> tienen un mayor efecto formador de la estructura del agua que SRA<sup>4-</sup> debido a que son más hidrofóbicas y por tanto promueven la promoción de la estructura del agua tipo icebergs. Lo anterior explica por qué  $\lambda^\infty(\text{SRA}^{4-}) > \lambda^\infty(\text{BRA}^{4-})$ . Los valores del radio hidrodinámico de Stokes

son independientes de la temperatura e indican que la esfera de solvatación es mayor en  $\text{BRA}^{4-}$  comparado con  $\text{SRA}^{4-}$ .

La dependencia de  $\lambda^\infty$  con la temperatura fue estudiada en términos de  $\Delta^\ddagger H_\lambda$ ,  $\Delta^\ddagger G_\lambda$  y  $\Delta^\ddagger S_\lambda$ . Los menores valores en  $\Delta^\ddagger H_\lambda$  de  $\text{BRA}^{4-}$  comparados con  $\text{SRA}^{4-}$  sugieren un requerimiento energético menor para la acomodación de moléculas en la conducción debido a la preorganización promovida por su efecto hidrofóbico. A la vez que los valores mayores de  $\Delta^\ddagger G_\lambda$  para  $\text{SRA}^{4-}$  muestran que los puentes de hidrogeno con el agua pueden contribuir a aumentar ligeramente su energía de activación debido a que posiblemente las moléculas del agua son arrastradas por el ion en cada salto contemplado en la teoría del estado de transición. En ambos casos  $\Delta^\ddagger S_\lambda < 0$  lo que sugiere una mejor organización de las moléculas del soluto y solvente bajo la presencia de un campo eléctrico. La cercanía de los resultados en los valores de  $\Delta^\ddagger H_\lambda$ ,  $\Delta^\ddagger G_\lambda$  y  $\Delta^\ddagger S_\lambda$  con el agua sugieren que el proceso de activación de la conducción iónica depende principalmente de las propiedades del agua.

## 5.6. Bibliografía

1. V. H. Acevedo, J. A. de Moran, L. A. Sales, M. M. K. de Zamora, Conductimetric Studies on Aqueous Solutions of Electrolytes Conductivities of Zinc Sulfate, J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 101-102.
2. B. Das, N. Saha, Electrical Conductance of Some Symmetrical Tetraalkylammonium Salts in Methanol, Acetonitrile, and Methanol (1)\*Acetonitrile (2) Mixtures at 298.15K, J. Chem. Eng. Data, 45 (2000) 2-5.
3. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, Ionic drift under an electrical field: Conduction, en Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York and London, 1998, p 421.

4. J. M. G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, Electrolyte Solutions at Low to Moderate Concentrations in Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Darmstadt: Steinkopf, New York, 1998, p 167.
5. L. Onsager, Report on a revision of the conductivity theory, Trans. Faraday Soc. 23 (1927) 341-349.
6. R. M. Fuoss, L. Onsager, Conductance of Unassociated Electrolytes, J. Phys. Chem. 61 (1957) 668-682.
7. B. Brooks, Extrapolation of the Conductivities of Strong Electrolytes of Various Valence Types, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 1393-1396.
8. W. H. Lee, R. J. Wheaton, Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes, Part 1. Relaxation terms, J. Chem. Soc. Faraday Transitions. 2, 74 (1978) 743-766.
9. J. Quint, A. Viillard, Electrical Conductance of Electrolyte Mixtures of Any Type, J. Sol. Chem. 7 (1978) 533-548.
- 10.A. Apelblat, The representation of Electrical Conductances for polyvalent Electrolytes by the Quint-Viillard Conductivity Equation. Part 3. Unsymmetrical 3:1, 1:3, 3:2, 4:1, 1:4, 4:2, 2:4, 1:5, 1:6 and 6:1 Type Electrolytes. Dilute Aqueous Solutions of Rare Earth Salts, Various Cyanides and other Salts, J. Solution Chem. 40 (2011) 1291-1316.
- 11.A. Apelblat, An analysis of the conductances of aqueous malonic acid, J. Mol. Liq. 73 (1997) 49-59.
- 12.A. Apelblat, R. Neueder, J. Barthel, Electrolyte Data Collection, 4c: Electrolyte Conductivities, ionic Conductivities and Dissociation Constants of Aqueous Solutions of Organic Dibasic and Tribasic Acids, Chemistry Data Series, vol XII, Part 4c. Dechema, Frankfurt (2006).



- 13.M. Bester-Rogac, R. Neueder, J. Barthel, Conductivity of Sodium Chloride in Water + 1,4-Dioxane Mixtures at Temperatures from 5 to 35°C in Dilute Solutions, *J. Sol. Chem.* 28 (1999) 1071-1086.
- 14.M. A. Saleh, M. S. Ahmed, S. K. Begum, Density, viscosity and thermodynamic activation for viscous flow of water+sulfonate, *Phys. Chem. Liq.* 2 (2006) 153-165.
- 15.Y. P. Salamanca, L. H. Blanco, R. Buchner, E. F. Vargas, Electrical Conductivity Studies of Tetraalkylammonium Bromides in Aqueous Solutions at Several Temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 2203-2210.
- 16.L. E. Shmukler, N. G. Manin, L. P. Safonova, Conductometric study of diclofenac salts in water at different temperatures, *J. Mol. Liq.* 208 (2015) 16-20.
- 17.N. H. El- Hammamy, M. N. El-Hammamy, A. I. Kawana, Thermodynamic Studies of Ion Association of *s*-Acetylthiocholine Halides and Perchlorate in Methanol Solutions, *J. Mex. Chem. Soc.* 58 (2014) 11-15.
- 18.S. Shaukat, R. Buchner, Densities, Viscosities [from (278.15 to 318.15) K], and Electrical Conductivities (at 298.15K) of Aqueous Solutions of Choline Chloride and Chloro- Choline Chloride, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 4944-4949.
- 19.E. Sanabria, M.A. Esteso, A. Perez-Redondo, E. Vargas, M. Maldonado, Synthesis and Characterization of Two Sulfonated Resorcinarenes: A New Example of a Linear Array of Sodium Centers and Macrocycles, *Molecules* 20 (2015) 9915-9928.
- 20.K. W. Pratt, W. F. Koch, Y. C. Wu, P. A. Berezansky, Molality-based primary Standards of electrolytic conductivity, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1783-1793.

21. N. B. Taylor, C. E. Kuyatt, Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results, NIST technical note 1297, 1994 edition.
22. R. de Lisi, E. Fisicaro, S. Milioto, Thermodynamic Properties and Conductivities of Some Dodecylsurfactants in water, *J. Sol. Chem.* 17 (1988) 1015-1041
23. Shedlovsky, T. The electrolytic conductivity of some univalent electrolytes in water at 25°, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 1411-1428.
24. R. R. Amirov, Z. T. Nugaeva, A.R. Mustafina, S.V. Fedorenko, V.I. Morozov, E. Kh. Kazakova, W.D. Habicher, A.I. Konovalov. Aggregation and counter ion binding ability of sulfonatocalix[4]resorcinarenes in aqueous solutions. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 240 (2004) 35-43.
25. J. Plumridge, H. Arcis, P.R. Tremaine, Limiting Conductivities of Univalent and Chloride Ion in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O Under Hydrothermal Conditions, *J. Solution Chem.* 44 (2015) 1062-1089.
26. O. Lutz, M. Vrachopoulou, M.J. Groves, Use of the Walden Product to evaluate the effect of amino acids on water structure, *J. Pharm. Pharmacol.* 46 (1994) 698-703.
27. J. de Paula, P. Atkins, Moléculas en movimiento en Química física, editorial medica panamericana, Portland, Oregon (2008) p 766.
28. S. B. Brummer, G. J. Hills, Kinetics of ionic conductance, Part 1. Energies of activation and the constant volume principle, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1816-1822.
29. R. Buchner, C. Hölzl, J. Stauber, J. Barthel, Dielectric Spectroscopy on Ion-Pairing and Hydration in Aqueous Tetra-n- Alkylammonium Halide Solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2169-2179.

**Conductividad electrolítica Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua a varias temperaturas.**

**Anexos Capitulo 5**

**Anexo 5A1.** Coeficientes  $S_{1i}, S_{2i}, E_{1i}, E_{2i}, \sigma_{1i}, \sigma_{2i}, \sigma_{3i}, \sigma_{4i}$  de las ecuaciones de Quint-Viallard.

$$S_{1i} = \frac{2.8012 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} |z_+| \cdot |z_-| \frac{q}{1 + \sqrt{q}}; \quad S_{2i} = \frac{41.243}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} |z_i|; \quad i=1,2 \quad (\text{a5.1})$$

$$q = \frac{|z_+| \cdot |z_-| (\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty)}{(|z_+| + |z_-|)(|z_-| \lambda_+^\infty + |z_+| \lambda_-^\infty)} \quad (\text{a5.2})$$

Las expresiones para los coeficientes  $E_{1i}, E_{2i}, \sigma_{1i}, \sigma_{2i}, \sigma_{3i}$  y  $\sigma_{4i}$  son:

$$E_{1i} = \frac{5.8851 \cdot 10^{12}}{(\varepsilon T)^3} z_+^2 z_-^2 q; \quad E_{2i} = \frac{4.3324 \cdot 10^7}{\eta(\varepsilon T)^2} |z_+| |z_-| Q_1 \quad (\text{a5.3})$$

$$\sigma_{1i} = \frac{1.17702 \cdot 10^{13}}{(\varepsilon T)^3} z_+^2 z_-^2 q Q_2; \quad \sigma_{2i} = \frac{8.6648 \cdot 10^7}{\eta(\varepsilon T)^2} |z_+| |z_-| q Q_3 \quad (\text{a5.4})$$

$$\sigma_{3i} = \frac{9.8913 \cdot 10^{19}}{(\varepsilon T)^{9/2}} q Q_7; \quad \sigma_{4i} = \frac{4.8544 \cdot 10^{14}}{\eta(\varepsilon T)^{7/2}} q Q_8 \quad (\text{a5.5})$$

donde:

$$Q_1 = \left\{ \frac{(|z_+| + |z_-|) q \lambda_i^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} + q |z_i| - \frac{2 z_i |z_i| (z_+ + z_-)}{z_+ z_-} \right\} \quad (\text{a5.6})$$

$$Q_2 = \gamma' + \ln \xi + R_1 - R_2 + R_3 \quad (\text{a5.7})$$

$$Q_3 = \left\{ - \frac{(|z_+| + |z_-|) \lambda_i^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} Q_4 - \left( |z_i| + \frac{2 z_i |z_i| (z_+ + z_-)}{|z_+| |z_-| q} \right) Q_5 + |z_i| Q_6 \right\} \quad (\text{a5.8})$$

$$Q_4 = \gamma' + \ln \xi + \frac{2}{3|z_+||z_-|b} + R_4 - R_5 \quad (\text{a5.9})$$

$$Q_5 = \gamma' + \ln \xi + \ln 2 \quad (\text{a5.10})$$

$$Q_6 = -\ln 2 + \frac{3}{2} + \frac{1}{|z_+^2||z_-^2|b^2} + \frac{8-3q}{2|z_+||z_-|qb} + R_6 \quad (\text{a5.11})$$

$$Q_7 = \frac{z_+^2 z_-^2 b^2 (3 - 2q + 3\sqrt{q}) + |z_+||z_-|b(24 + 13q + 21\sqrt{q}) + 4(3 + 5q + 6\sqrt{q})}{12(1 + \sqrt{q})b^3} \quad (\text{a5.12})$$

$$Q_8 = -\frac{(|z_+| + |z_-|)\lambda_i^\infty |z_+||z_-|b(8 + 9\sqrt{q}) + 8 + 8\sqrt{q}}{8b^2(\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty)} + R_7 \quad (\text{a5.13})$$

$\gamma' = 0.577215$  es la constante de Euler y  $a_i = (a_+ + a_-)/2$  es la distancia de máxima aproximación expresada en cm

$$\xi = \frac{5.0291 \cdot 10^9 a_i}{(\varepsilon T)^{1/2}}; \quad b = \frac{1.6709 \cdot 10^{-3}}{a_i \varepsilon T} \quad (\text{a5.14})$$

Las otras funciones son definidas por:

$$R_1 = \frac{(1-q)^3 \ln(1 + \sqrt{q}) + q(q^2 - q + 2) \ln(2 + \sqrt{q}) + 2q(1-2q) \ln(1 + 2\sqrt{q})}{2q(1-q)} \quad (\text{a5.15})$$

$$-\frac{6 + 15q^{1/2} + 30q + 23q^{3/2} - 6q^2}{12q^{1/2}(1 + q^{1/2})^2} + \ln \frac{\kappa a}{I^{1/2}} + \frac{2b^2 + 2b - 1}{b^3} \quad (\text{a5.16})$$

$$R_3 = \frac{2z^2 + z^2 b^2 + 2|z_+||z_-|b - 1}{|z_+|^3 |z_-|^3 b^3} \quad (\text{a5.17})$$

$$R_4 = \frac{(1-q)^2 \ln(1 + \sqrt{q}) - q(q-4) \ln(2 + \sqrt{q})}{2q} \quad (\text{a5.18})$$

$$R_5 = \frac{6 + 13\sqrt{q} - 6q}{12\sqrt{q}} \quad (\text{a5.19})$$

$$R_6 = \frac{(1+q)\ln(1+\sqrt{q}) - 2q\ln 2 - \sqrt{q}(1-\sqrt{q})}{1-q} \quad (\text{a5.20})$$

$$R_7 = \frac{3|z_i| \left[ 8 - 2q - 8z_i(z_+ + z_-)b - |z_+||z_-|qb \right]}{4qb^2} - \frac{|z_i|q(1+b|z_+||z_-|)}{(1+\sqrt{q})b^2} \quad (\text{a5.21})$$



# CAPITULO 6

---

## 6. Diagramas de distribución de especies, propiedades de agregación y acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA en agua con sales de tetraalquilamonio, iones de interés farmacológico y metales.

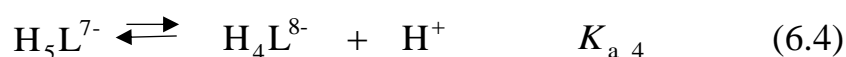
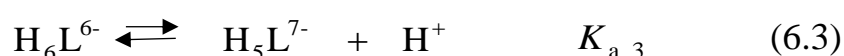
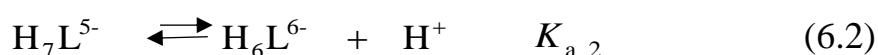
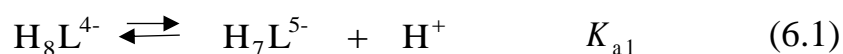
Antes de determinar las propiedades de acomplejamiento, se estudiaron los diagramas de distribución de especies de los Na<sub>4</sub>RAs en función del pH y sus propiedades de autoagregación en agua. El procedimiento y los resultados encontrados son descritos a continuación.

### 6.1. Diagramas de distribución de especies de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA

#### 6.1.1 Antecedentes

Los Na<sub>4</sub>RAs poseen cuatro grupos R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> que provienen de ácidos muy fuertes (con una acidez comparable a la del ácido sulfúrico), por lo que sus bases conjugadas son muy débiles (tres átomos de oxígeno estabilizan la carga negativa) [1], lo que trae como consecuencia que la presencia de estos cuatro aniones no modifiquen significativamente el pH del agua. Sin embargo, en general los resorcin[4]arenos son consideradas ácidos débiles debido a la presencia de ocho grupos hidroxilos en los cuatro anillos aromáticos (capítulo 1) [2]. En solución acuosa cuatro de los ocho hidroxilos pueden ser desprotonados haciendo que la formación y estabilidad de los complejos huésped-anfitrión dependa de las especies presentes al pH de la solución [3]. Este comportamiento hace necesario conocer los diagramas de distribución de especies de los resorcin[4]arenos, los cuales pueden ser

obtenidos mediante potenciometría ácido-base. El procedimiento normalmente se lleva a cabo mediante una titulación potenciométrica de una solución que contiene el ligando con una solución estándar de base a temperatura controlada [4, 5]. El proceso de desprotonación de los Na<sub>4</sub>RAs es el siguiente:



donde H<sub>8</sub>L<sup>4-</sup> representa el resorcin[4]areno sulfonado con las cuatro cargas negativas de los grupos R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y los ocho hidrógenos hidroxílicos de los anillos aromáticos (ver figura 1.3 capítulo 1). Las constantes de acidez pueden ser derivadas a partir de los valores de las constantes de asociación acumulativas β obtenidas por medio de programas de computador como Hyperquad [6].

### 6.1.2. Parte experimental

#### Materiales y sustancias químicas

La síntesis y preservación de los resorcin[4]arenos, Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA, es descrita en el capítulo 1. El agua utilizada para la preparación de soluciones se obtuvo de un purificador Milli-Q y se desgasificó antes de su uso, la conductividad fue siempre < 0.1 μS·cm<sup>-1</sup>. La solución de NaOH fue preparada en el laboratorio y fue valorada por triplicado con biftalato de potasio 99.95% (Sigma-Aldrich) como patrón primario.



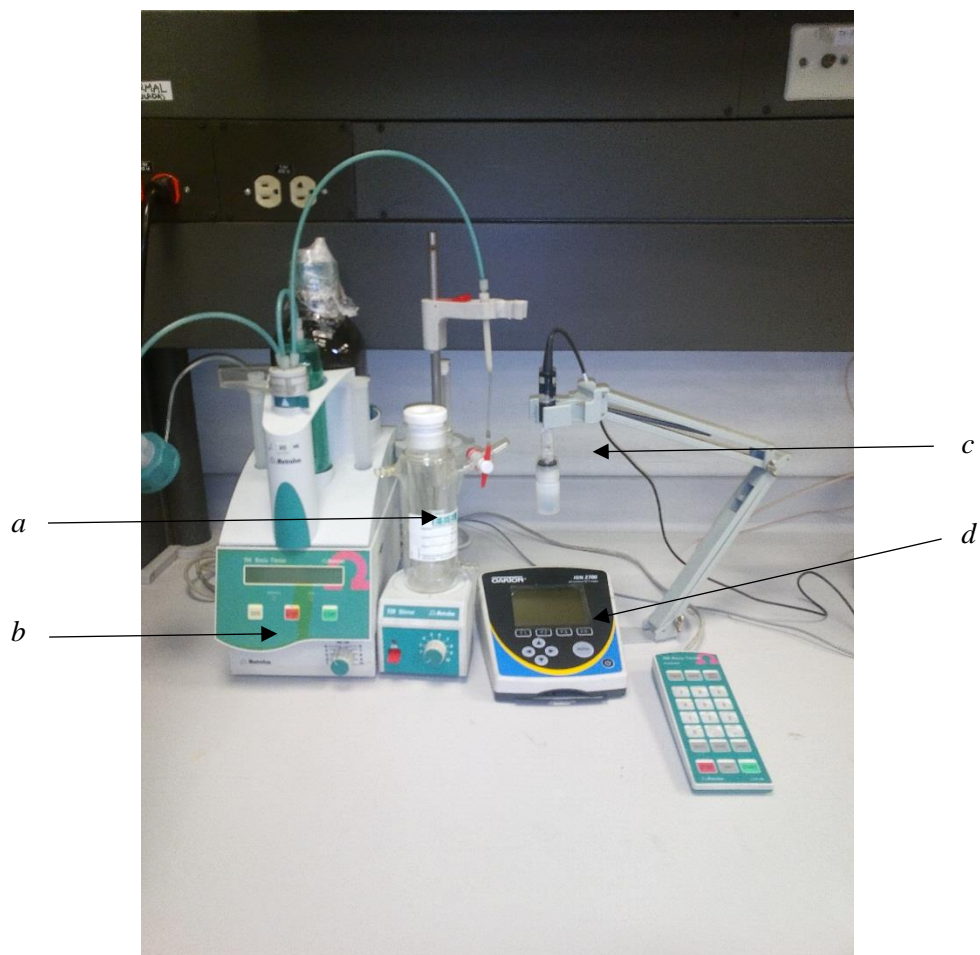
## Equipos y técnicas experimentales

La titulación potenciométrica con NaOH fue llevada a cabo en una celda de vidrio enchaquetada de 120 mL de capacidad (figura 6.1). La temperatura se mantuvo constante recirculando agua desde un baño provisto de termostato con una unidad Julabo LC6 (Alemania) que asegura un control de temperatura inferior a  $\pm 0.01$  K. Para las medidas de pH se usó un pH-ion meter Oakton 2700 (USA) con un electrodo de vidrio, que tiene una resolución de 0.01 en unidades de pH. El electrodo fue calibrado con soluciones reguladoras de Hanna Instruments de pH 4.00, 7.00 y 10.00. Las concentraciones de las soluciones usadas fueron  $\text{Na}_4\text{RA}$   $2 \cdot 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>, NaOH  $6.2 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>, y NaCl 0.1 mol·L<sup>-1</sup>. En un experimento típico, 10 mL de  $\text{Na}_4\text{RA}$  se colocaron en la celda de titulación *a* (figura 6.1) y pequeños volúmenes de NaOH se adicionaron con ayuda de una bureta digital marca Metrohm *b*. Después de cada adición el pH indicado por *d* fue registrado. La determinación se realizó por duplicado y los valores del volumen de NaOH y de pH fueron usados para la determinación de las constantes de desprotonación.

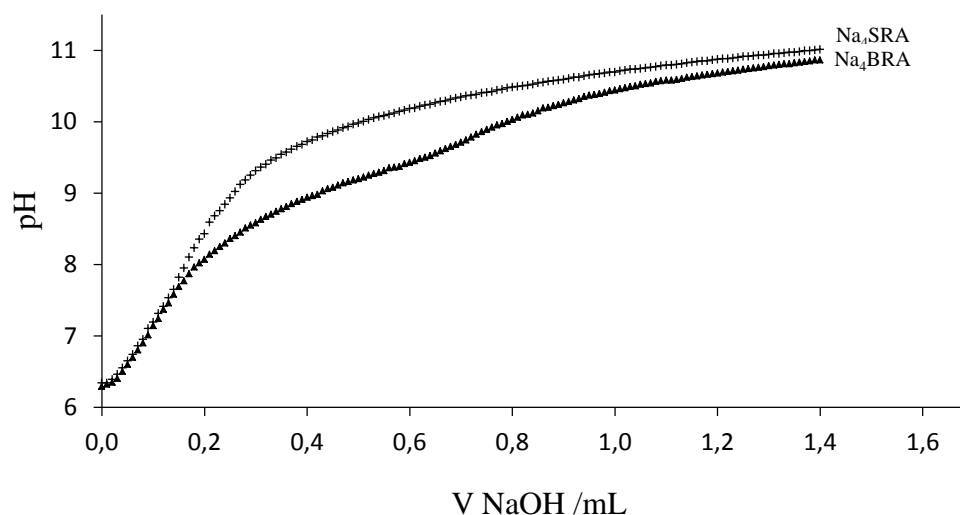
### 6.1.3. Resultados

Los diagramas de distribución de especies y las constantes de acidez de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  en agua se obtuvieron usando el programa Hyperquad [6]. Este programa usa un enfoque de mínimos cuadrados, donde la suma de estos es minimizada por medio de un algoritmo de Gauss-Newton-Marquardt [7]. Las curvas de pH en función del volumen de NaOH son mostradas en la figura 6.2 para los dos  $\text{Na}_4\text{RAs}$ .

**Figura 6.1.** Equipo usado para la determinación potenciométrica de las constantes de acomplejamiento en función del pH. *a* Celda de titulación, *b* Bureta Metrohm, *c* electrodo de vidrio, *d* pH-ion meter 2700.



**Figura 6.2.** Titulación potenciométrica de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA con NaOH a 298.15K, fuerza iónica  $I = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (NaCl).



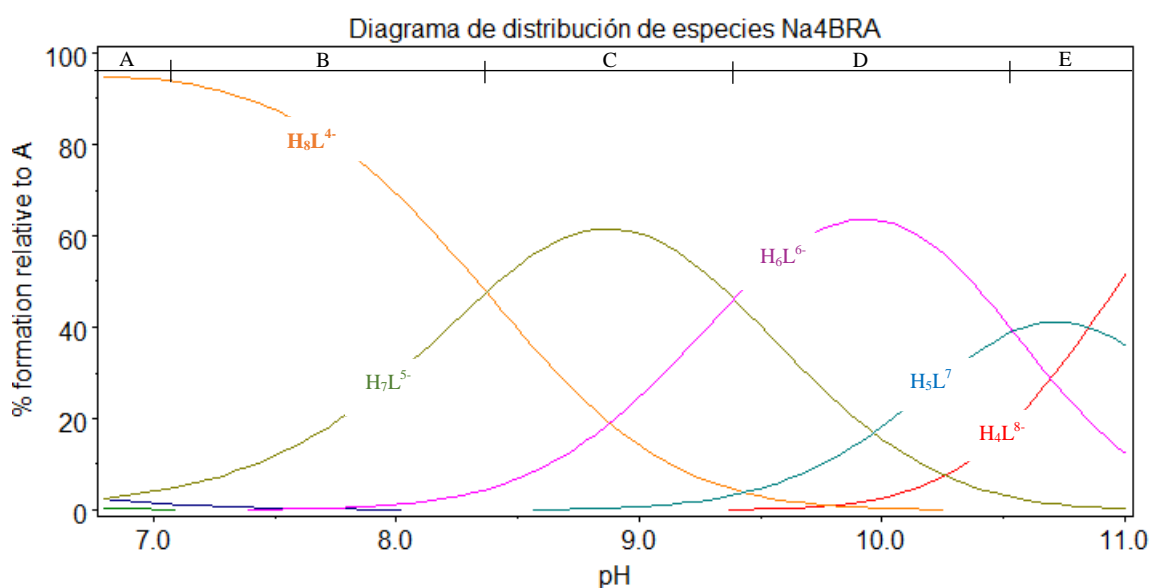
Los valores de  $pK_a$  de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA se presentan en la tabla 6.1.

**Tabla 6.1.**  $pK_a$  para los equilibrios de desprotonación de Na<sub>4</sub>BRA and Na<sub>4</sub>SRA a 298.15K.

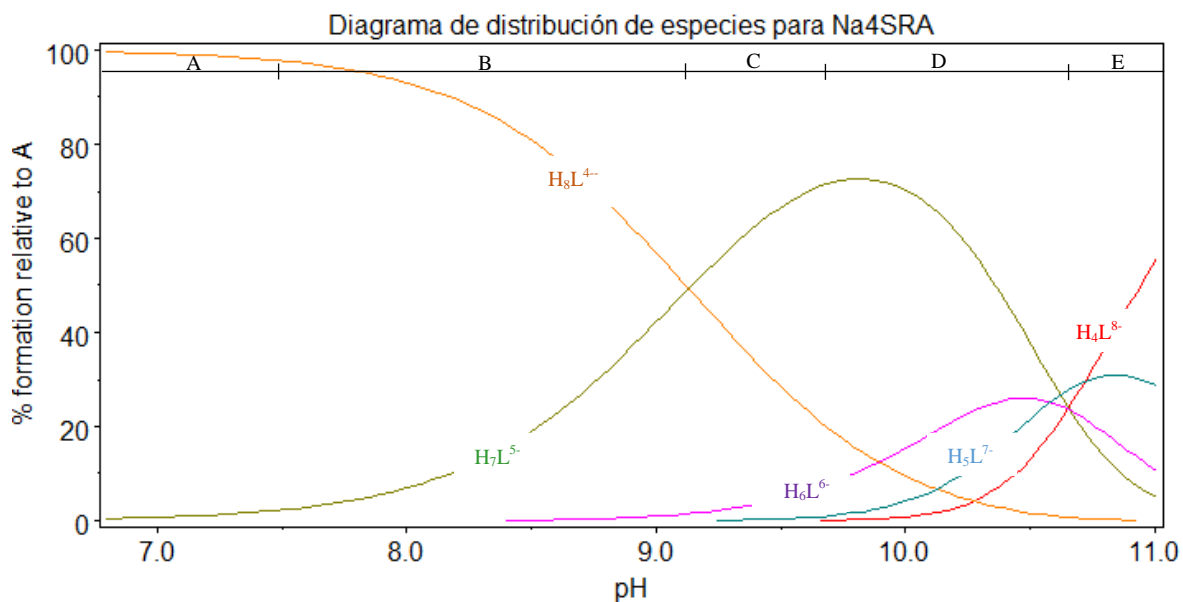
Equilibrio	$pK_{ai}$	Na <sub>4</sub> BRA	Na <sub>4</sub> SRA
$[\text{H}_7\text{L}^{5-}][\text{H}^+]/[\text{H}_8\text{L}^{4-}]$	$pK_{a1}$	$8.37\pm 0.03$	$9.13\pm 0.02$
$[\text{H}_6\text{L}^{6-}][\text{H}^+]/[\text{H}_7\text{L}^{5-}]$	$pK_{a2}$	$9.39\pm 0.03$	$10.66\pm 0.02$
$[\text{H}_5\text{L}^{7-}][\text{H}^+]/[\text{H}_6\text{L}^{6-}]$	$pK_{a3}$	$10.54\pm 0.02$	$10.58\pm 0.01$
$[\text{H}_4\text{L}^{8-}][\text{H}^+]/[\text{H}_5\text{L}^{7-}]$	$pK_{a4}$	$10.85\pm 0.05$	$10.72\pm 0.13$

Los diagramas de distribución de especies son mostrados en las figuras 6.3 y 6.4 para Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA, respectivamente.

**Figura 6.3.** Diagrama de distribución de especies para Na<sub>4</sub>BRA a 298.15K, fuerza iónica  $I = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ M}$  (NaCl).



**Figura 6.4.** Diagrama de distribución de especies para Na<sub>4</sub>SRA a 298.15K, fuerza iónica  $I = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (NaCl).



#### 6.1.4. Discusión de resultados

De acuerdo con el diagrama de distribución de especies de  $\text{Na}_4\text{BRA}$ , cuyo tetraanión es representado como  $\text{H}_8\text{L}^{4-}$  (figura 6.3), se pueden reconocer cinco zonas que son señaladas de A hasta E. En la primera zona, marcada como A, el equilibrio que predomina en el sistema es 6.1 siendo la especie  $\text{H}_8\text{L}^{4-}$  la que está en mayor porcentaje (94%). En la región B también predomina el equilibrio 6.1, pero el porcentaje de  $\text{H}_7\text{L}^{5-}$  aumenta comparado con  $\text{H}_8\text{L}^{4-}$ . En la porción marcada como C, predomina la especie  $\text{H}_7\text{L}^{5-}$ , pero los porcentajes de  $\text{H}_8\text{L}^{4-}$  y  $\text{H}_6\text{L}^{6-}$  son significativos, entonces son importantes los equilibrios 6.1 y 6.2. En la cuarta región designada con la letra D una situación similar a la anterior se presenta, la especie predominante es  $\text{H}_6\text{L}^{6-}$  pero los porcentajes de  $\text{H}_7\text{L}^{5-}$  y  $\text{H}_5\text{L}^{7-}$  son significativos, siendo importantes los equilibrios 6.2 y 6.3. En la última región marcada como E, los porcentajes de las especies  $\text{H}_5\text{L}^{7-}$  y  $\text{H}_4\text{L}^{8-}$  son más importantes que el de  $\text{H}_6\text{L}^{6-}$  con lo cual es aceptable afirmar que el equilibrio 6.4 es el predominante.

Para el  $\text{Na}_4\text{SRA}$  el diagrama de distribución de especies muestra, igual que para el  $\text{Na}_4\text{BRA}$ , que en la zona A la especie predominante es la  $\text{H}_8\text{L}^{4-}$  y que en esta zona no hay equilibrios adicionales (figura 6.4). En la zona B y C predominan las especies  $\text{H}_8\text{L}^{4-}$  y  $\text{H}_7\text{L}^{5-}$  respectivamente pero en ambos casos las dos especies están presentes por lo que el equilibrio que predomina es el 6.1. En la zona D predomina la especie  $\text{H}_7\text{L}^{5-}$  pero las especies  $\text{H}_6\text{L}^{6-}$ ,  $\text{H}_5\text{L}^{7-}$  y  $\text{H}_4\text{L}^{8-}$  también son importantes, por lo que se puede decir que los equilibrios existentes en esta zona son 6.2, 6.3 y 6.4, mientras que en la zona

E predomina la especie  $H_4L^{8-}$  sobre  $H_5L^{7-}$ , entonces el equilibrio predominante es 6.4.

Si se comparan las figuras 6.4 y 6.5, es posible observar que para el  $Na_4BRA$  las especies predominantes  $H_7L^{5-}$ ,  $H_6L^{6-}$ ,  $H_5L^{7-}$  y  $H_4L^{8-}$  se presentan a pH bien diferenciados, mientras que para  $Na_4SRA$  el porcentaje máximo de  $H_6L^{6-}$  es menor al 27% y ocurre a un pH donde  $H_7L^{5-}$  y  $H_5L^{7-}$  también son significativos. Este resultado explica porque los valores de  $pK_{a2}$ ,  $pK_{a3}$  y  $pK_{a4}$  son muy cercanos y porque el rango de incertidumbre de  $pK_{a4}$  incluye el valor de  $pK_{a2}$ . De acuerdo con Kazakova y colaboradores situaciones como estas sugieren que los equilibrios ocurren simultáneamente y que no es posible una mayor precisión en esta determinación [5].

Los ensayos de acomplejamiento por conductividad, ESI, sonometría y RMN  $^1H$  fueron realizados a un pH cercano a 7. De acuerdo a los diagramas de distribución de especies de los dos resorcin[4]arenos (figuras 6.3 y 6.4), a ese pH la especie que se encuentra en mayor cantidad en el equilibrio es  $H_8L^{4-}$ . Este resultado se tendrá en cuenta para el estudio de los procesos de acomplejamiento y el cálculo de las respectivas constantes.

## **6.2. Concentración de agregación**

### **6.2.1. Antecedentes**

Dependiendo de la naturaleza de la cadena alquílica en el borde inferior del macrociclo, los resorcin[4]arenos sulfonados pueden tener un carácter anfifílico, que puede conducir a la formación de agregados en solución [8]. Se ha reportado que la presencia del huésped, su naturaleza, la longitud de la cadena del sustituyente alifático en el ligando y la naturaleza del solvente influyen las propiedades de agregación [9]. Antes de estudiar el proceso de acomplejamiento es necesario determinar la presencia de agregados en

solución. Este estudio puede ser seguido por varias técnicas entre las que se encuentran espectroscopia RMN, relajación por RMN, conductividad eléctrica, tensión superficial y medidas de autodifusión entre otras [10, 11, 8]. En conductividad, el cambio en la pendiente de la gráfica de conductividad molar versus concentración puede indicar la formación de pares iónicos o de agregados [8], mientras que por RMN<sup>1</sup>H el fenómeno de agregación puede ser evidenciado por el desdoblamiento o ensanchamiento de los picos en el espectro [9]. En este trabajo las propiedades de agregación fueron evaluadas por conductividad y RMN<sup>1</sup>H, el procedimiento y los resultados se describen a continuación.

### **6.2.2. Parte experimental**

#### **Materiales y sustancias químicas**

Para la síntesis y caracterización de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA ver capítulo 1. El agua utilizada se obtuvo de un purificador Milli-Q y se desgasificó antes de su uso, la conductividad fue siempre < 0.1 μS·cm<sup>-1</sup>.

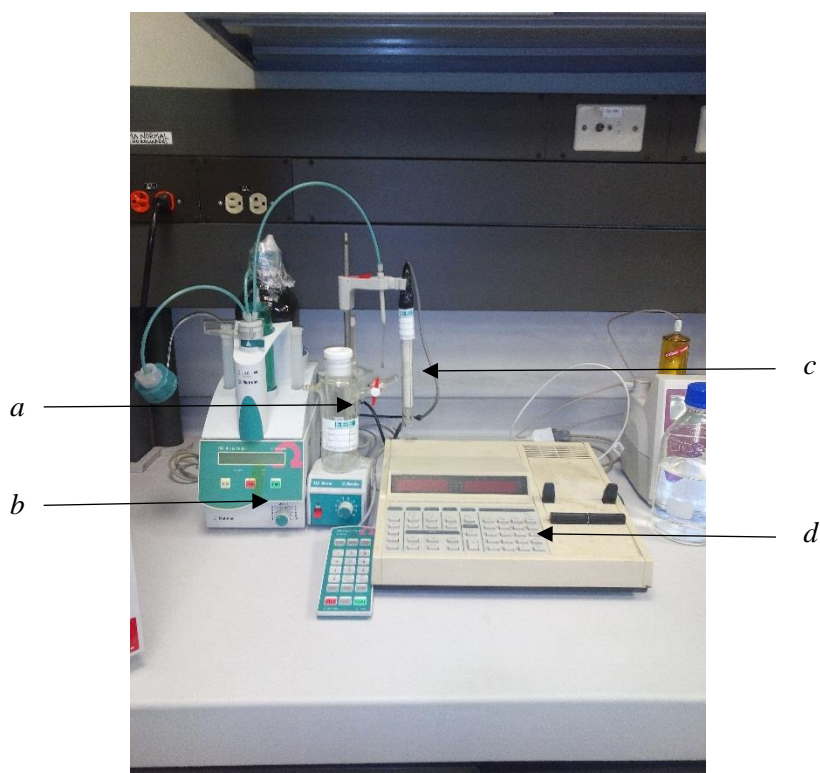
#### **Equipos y técnicas experimentales**

Las medidas de conductividad fueron obtenidas usando una celda VEB hydromat Bannewitz LM 3000 (Alemania) que tiene una constante de celda de  $K_{\text{celda}} 1.04 \text{ cm}^{-1}$ . Está fabricada en vidrio de borosilicato y provista con dos electrodos de platino. La celda fue colocada dentro de un recipiente de vidrio enchaquetado, de 120 mL de capacidad y se mantuvo a una temperatura constante de 298.15 K por circulación de agua a través de la camisa externa, usando un control de temperatura Julabo LC6 (Alemania) (Figura 6.5). La incertidumbre en la temperatura fue de ±0.01 K. La celda fue cuidadosamente lavada, purgada con agua desionizada y secada a 105°C antes de su uso. Para prevenir la presencia de CO<sub>2</sub>, nitrógeno gaseoso fue pasado por la celda antes de realizar las determinaciones. Las medidas de

resistencia fueron realizadas con un LCR meter Stanford SR720 (US) cuya precisión es de 0.05% en las medidas de resistencia. Un voltaje de 1.0V y una frecuencia de 1 kHz fueron usados para todas las medidas.

Para la determinación de la concentración de agregación, 25ml de agua fueron colocados dentro de la celda *a* (figura 6.5) y la resistencia de la solución fue medida con el LCR *d*, después de cada adición de solución de Na<sub>4</sub>RA 0.012 moles·L<sup>-1</sup> desde la bureta *c*.

**Figura 6.5.** Equipo usado para la determinación conductimétrica de la concentración de agregación. *a* Recipiente de titulación, *b* Bureta Metrohm, *c* celda de conductividad, *d* LCR meter Stanford.

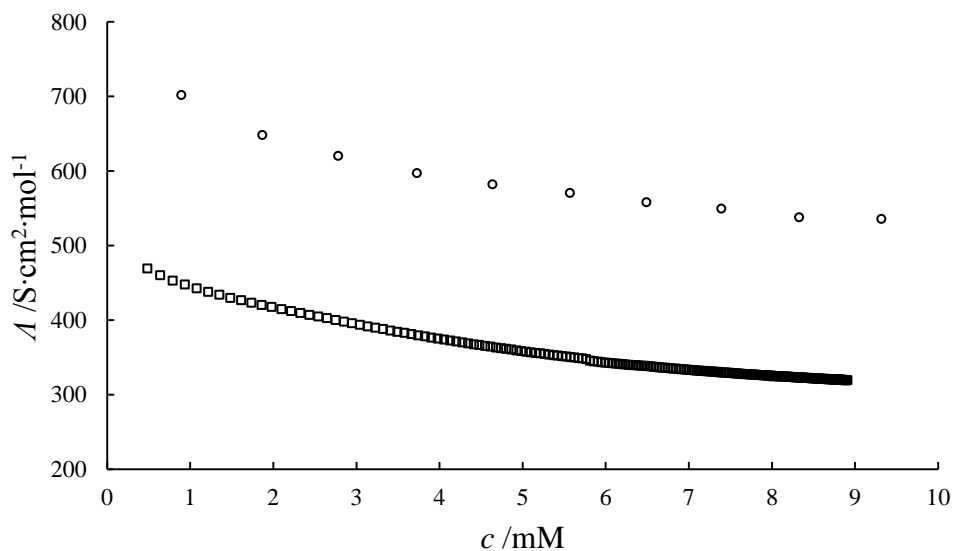




### 6.2.3. Resultados

Los valores de conductividad molar,  $\Lambda$ , en función de la concentración para las soluciones acuosas de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  a 298.15 K se muestra en la figura 6.6.

**Figura 6.6.** Dependencia de  $\Lambda$  con la concentración mM para soluciones acuosas de ( $\square$ )  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y ( $\circ$ )  $\text{Na}_4\text{SRA}$ .



### 6.2.4. Discusión de resultados

Como se indicó anteriormente el cambio brusco de pendiente en la gráfica de conductividad molar contra concentración indica la formación de agregados o de pares iónicos. Para los dos  $\text{Na}_4\text{RAs}$  utilizados en este estudio (figura 6.6) no se encontró un cambio marcado de la tendencia de conductividad en función de la concentración. Adicionalmente, los espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtenidos para  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  (capítulo síntesis, anexo 1A16, 1A18) no muestran ensanchamiento o desdoblamiento de picos a ninguna de las

temperaturas de trabajo, lo que permite concluir que ninguno de los Na<sub>4</sub>RAs tiene propiedades de autoagregación en agua en los rangos de concentración estudiados.

### **6.3. Propiedades de acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA**

#### **6.3.1. Antecedentes**

Los resorcin[4]arenos han sido extensamente usados como receptores modelo para estudios de procesos de acomplejamiento. La selectividad de estos ligandos por el huésped y la estabilidad de los complejos formados, está determinada por factores como la complementariedad geométrica, los tipos de interacciones [5] y la naturaleza de los sustituyentes en el macrociclo [12]. Además el solvente usado en los procesos de acomplejamiento juega un rol determinante en la estabilidad y en algunos casos en la estequiometría del complejo formado [13]. La estabilidad del complejo está determinada por la magnitud de la constante de formación del complejo  $\beta_f$ . A partir su valor puede derivarse información acerca de las interacciones huésped-anfitrión.

Existen varias técnicas experimentales que pueden ser usadas para la determinación de la estequiometría y las constantes de estabilidad de los complejos. Entre las más usadas se destacan la conductividad, sonometría, potenciometría de ion selectivo (ESI), potenciometría ácido-base, resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia UV-VIS y calorimetría de titulación isotérmica (ITC). Una relación de técnicas usadas para el estudio de acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA con los huéspedes de interés es mostrada en la tabla 6.2.

**Tabla 6.2.** Técnicas utilizadas para el estudio de acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA con sales de tetraalquilamonio, huéspedes de interés farmacológico y metales.

Huésped	Sales de tetraalquilamonio		Iones de interés farmacológico			Metales		
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NBr	LDC	ChCl	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
Anfitrión				$\kappa$				
<b>Na<sub>4</sub>BRA</b>	$\kappa$ RMN <sup>1</sup> H pH	$\kappa$	$\kappa$ RMN <sup>1</sup> H pH	$\nu$ RMN <sup>1</sup> H pH	$\kappa$ ESI	$\kappa$ AA	$\kappa$	$\kappa$
<b>Na<sub>4</sub>SRA</b>	$\kappa$	$\kappa$	$\kappa$	$\kappa$	$\kappa$	$\kappa$	$\kappa$	$\kappa, \nu$

Conductimetría:  $\kappa$ ; potenciometría de electrodo de ión selectivo: ESI; sonometría:  $\nu$ ; resonancia magnética nuclear de hidrógeno: RMN <sup>1</sup>H; absorción atómica :AA; potenciometría ácido-base: pH.

Cada una de las técnicas, aplicadas al proceso de acomplejamiento, se describe brevemente a continuación.

### Conductimetría

La conductividad ha sido comúnmente usada en estudios de acomplejamiento entre ligandos macrociclos y diferentes tipos de iones [8, 14]. En la literatura se encuentra reportada la determinación de constantes de estabilidad por conductimetría para diversos macrociclos entre los que se encuentran:  $\alpha$  y  $\beta$  ciclodextrinas [15, 16, 17], alquilcalix[4]arenos [13, 18] y éteres corona[12, 19, 20, 21]. En un experimento típico de acomplejamiento, un volumen determinado de la solución diluida del huésped es colocado dentro de la celda de titulación, luego es termostatado a la temperatura deseada y la conductividad de la solución es medida. Posteriormente, una cantidad conocida del macrociclo es adicionada y la conductividad de la

solución es nuevamente medida después de cada adición. La titulación termina cuando la relación molar anfitrión/huésped deseada es alcanzada. El cambio de pendiente en la gráfica de conductividad contra la relación huésped/anfitrión es la evidencia de la formación del complejo e indica a su vez la estequiometría [12, 18, 19, 20, 21].

En este trabajo los análisis de conductividad se realizaron para evidenciar la formación del complejo y su estequiometría, debido a la sensibilidad del método, luego estos resultados fueron corroborados por otras técnicas y en los casos donde fue posible se calculó la constante de formación del complejo.

### *Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$*

La espectroscopia RMN  $^1\text{H}$  es un método eficiente para estudiar las características estructurales de complejos huésped-anfitrión en los que intervienen los resorcin[4]arenos, debido a que la corriente circundante de los anillos aromáticos, en la cavidad hidrofóbica, ocasiona el desplazamiento de las señales de los protones del huésped [22]. Esta técnica provee información estructural de los complejos en solución, datos cuantitativos de las constantes de formación e información concerniente a los sitios de unión [4]. Sin embargo es limitado a huéspedes que inducen desplazamientos químicos significativos y a la ausencia de superposición entre las señales del huésped y del anfitrión [23]

El procedimiento usado generalmente consiste en una titulación, donde una solución del huésped se agrega sobre la solución del anfitrión y luego de cada adición se toma el espectro RMN  $^1\text{H}$  de la mezcla. El fundamento del método es el siguiente; Considerando un ligante orgánico que forma un complejo huésped-anfitrión, los protones del ligante experimentarán diferentes ambientes químicos en presencia de un campo magnético (B)

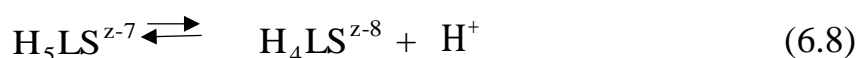
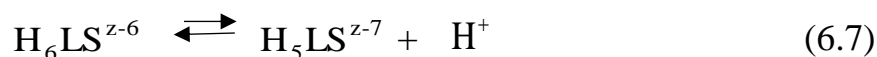
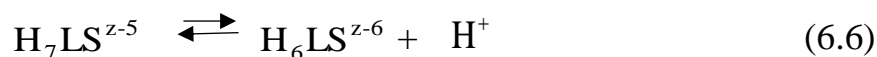
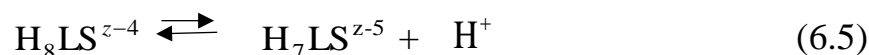
dependiendo de si el ligante está libre,  $\delta_{libre}$ , o está acompañado,  $\delta_{acomp}$ . La apariencia del espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo dependerá de si el intercambio del ligante entre el estado libre y el acompañado es rápido o lento. Si el intercambio es lento en la escala de tiempo de RMN  $^1\text{H}$  (minutos o más), el espectro de ambas especies, el ligante libre y el acompañado serán observados. Pero si el sistema está en un intercambio rápido (milisegundos o menos), el ambiente magnético experimentado por el protón será el promedio de los ambientes del estado libre y el acompañado, y solo una señal será observada a una frecuencia correspondiente al promedio ponderado del tiempo entre los dos estados [4].

El valor de la constante de formación del complejo puede ser determinada usando el programa HypNMR, a partir de datos de desplazamientos químicos provenientes de los espectros de RMN y de la relación de las concentraciones analíticas [anfitrión]/[huésped] en solución. Este programa es aplicado a equilibrios huésped-anfitrión que son alcanzados rápidamente en la escala de tiempo de RMN. El proceso de refinamiento conduce a los valores de la constante de equilibrio para la formación del complejo.

### *Potenciometría ácido-base*

Como se mencionó anteriormente, la formación y estabilidad de los complejos huésped-anfitrión puede cambiar en función del pH. Las constantes de formación de complejos, con las especies presentes de  $\text{Na}_4\text{RAs}$  a pH superiores a 7 pueden ser determinadas por métodos potenciométricos. El procedimiento es similar al reportado para las reacciones de desprotonación, pero antes de la titulación, soluciones de huésped y anfitrión en la relación estequiométrica (determinada por otras técnicas) son colocadas en la celda de titulación. Los valores de las constantes de formación del complejo,  $\beta_f$ , pueden ser determinados de la siguiente forma; En el caso de

complejos con estequiometrías 1:1 y tomando como punto de partida las ecuaciones 6.1- 6.4, la expresión general para la desprotonación de las cuatro especies del complejo huésped-anfitrión, estarán dadas por:



donde S corresponde al huésped y z a su carga eléctrica. La determinación de las constantes de formación de los complejos  $K_f$ , tiene en cuenta las constantes de acidez de los  $\text{Na}_4\text{RAs}$ . De tal manera que los valores de  $K_f$  pueden ser calculados usando la siguiente ecuación:

$$\log K_f = \log \beta_{\text{ass},f} - \log \beta_{\text{ass}} \quad (6.9)$$

donde  $\beta_{\text{ass},f}$  corresponde a la constante de asociación y protonación acumulativa del complejo y  $\beta_{\text{ass}}$  a la constante de protonación acumulativa del  $\text{Na}_4\text{RA}$ . Los valores de  $\beta_{\text{ass},f}$  y  $\beta_{\text{ass}}$  pueden ser obtenidas por medio del software Hyperquat [7].

### *Método sonométrico*

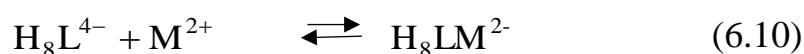
La velocidad del sonido en una solución depende de la perturbación de las partículas del medio y se puede relacionar con el tamaño, la forma y el empaquetamiento de las moléculas en solución [23], además la dependencia de la velocidad del sonido con la composición de la solución puede ser usada para estudiar la formación de complejos de inclusión [24].

En la literatura se encuentran estudios de acomplejamiento por sonometría para diversos compuestos, entre los que se encuentran ciclodextrinas con

surfactantes [23], ciclodextrinas con iones de yodo [24], aminas aromáticas con aril cetonas [25], aldehidos aromáticos con anilina [26] y en sistemas ternarios de piridina, fenol y benceno [27], entre otros. El procedimiento generalmente usado consiste en preparar mezclas de huésped y anfitrión en concentraciones variables y determinar la velocidad del sonido para cada solución a temperatura constante [27]. El punto donde hay un cambio de pendiente en la gráfica de relación molar [huésped]/[anfitrión] contra velocidad del sonido es considerado como la relación estequiométrica del complejo [24].

#### *Potenciometría con electrodo selectivo de (ESI)*

Los electrodos de ion selectivo han sido exitosamente utilizados para la determinación de constantes de estabilidad de complejos [28, 29]. Para complejos 1:1 de Na<sub>4</sub>RA con un metal M<sup>2+</sup>, la constante de estabilidad puede ser obtenida, a pH 7, mediante la reacción:



El procedimiento generalmente consiste en una titulación a fuerza iónica constante, de una solución del huésped con el anfitrión, mientras el potencial es medido. La constante de formación puede ser también obtenida por medio del software Hyperquad [7].

#### *Absorción atómica*

Esta no es una técnica para hallar la constante de formación, pero permite determinar de forma sencilla, rápida y selectiva el porcentaje de metal en un complejo y comprobar de esta manera la relación estequiometría determinada por otras técnicas. En este caso el complejo debe ser aislado de la solución de titulación y debe purificarse para eliminar residuos del metal que no estén acomplexados y que puedan interferir en la medición.

### 6.3.2 Parte experimental

Las medidas de acomplejamiento por conductividad, RMN  $^1\text{H}$ , potenciometría de ion selectivo y sonometría fueron realizadas en agua a 298.15 K y pH 7, donde de acuerdo con el diagrama de distribución de especies la especie predominante es  $\text{H}_8\text{L}^+$  (ver figuras 6.3 y 6.4).

#### Materiales y sustancias químicas

La síntesis, purificación y caracterización de los compuestos  $\text{Na}_4\text{BRA}$  y  $\text{Na}_4\text{SRA}$  se describe en el capítulo 1. Las sustancias usadas para la preparación de las soluciones de huéspedes se almacenaron en frascos ámbar, sobre sílica gel activada en un desecador y son mostradas en la tabla 6.3. El agua usada para la preparación de las soluciones en los ensayos de acomplejamiento por conductividad, potenciometría, titulación sonométrica y absorción atómica se obtuvo de un purificador Milli-Q y se desgasificó antes de su uso, la conductividad fue siempre  $< 0.1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Las soluciones se prepararon por pesada usando una balanza analítica OHAUS Analytical Plus (AP250D) la cual tiene una precisión de  $1\cdot 10^{-5}\text{g}$  en un rango inferior a 80 g y de  $1\cdot 10^{-4}\text{g}$  entre 80 y 250 g.



**Tabla 6.3.** Sustancias usadas para el estudio de acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA

Sustancia	Fuente	Pureza
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	Sigma Aldrich	98% Min
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NBr	Alfa Aesar	98% Min
C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O·H <sub>2</sub> O (LDC)	Alfa Aesar	≥ 99 % Min
C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> NO·Cl (ChCl)	Alfa Aesar	≥ 98 % Min
Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	>98%
Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	97% min.
Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	>99%
Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	> 99%
D <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	99.9 % en D

## Equipos y técnicas experimentales

### *Conductimetría*

Las medidas de conductividad fueron realizadas en el equipo mostrado en la figura 6.5, su descripción se encuentra en el apartado 6.2.2. De acuerdo con lo indicado en la tabla 6.2 todos los huéspedes evaluados fueron analizados por conductimetría. El procedimiento experimental fue realizado de acuerdo a los métodos descritos por Takeda y colaboradores [20]. En un experimento típico de acomplejamiento, 40 mL de solución acuosa de Na<sub>4</sub>RA  $\approx 1 \cdot 10^{-3}$  M se colocaron dentro de una celda de titulación *a* (figura 6.5) y fueron termostatados a 298.15 K. Una vez la solución alcanzó el equilibrio térmico, se midió la resistencia de la solución con un LCR meter *d*, luego se procedió a titular con una solución diez veces más concentrada de huésped  $\approx 1 \cdot 10^{-2}$  M. Esta solución fue adicionada en porciones de 0.1 mL con ayuda de una bureta digital metrohm (US) *b* hasta alcanzar una relación de 5/1 (huésped/anfitrión). Después de cada adición la solución fue agitada por 20

segundos, dejada en reposo por 20 segundos más y su resistencia fue registrada. Un blanco fue realizado para cada experimento usando agua en lugar de la solución del Na<sub>4</sub>RA.

### *Espectroscopia RMN <sup>1</sup>H*

Los análisis de RMN <sup>1</sup>H fueron llevados a cabo en D<sub>2</sub>O, usando un espectrómetro Bruker Avance-300 NMR, tomando la señal del solvente como referencia. Los huéspedes analizados por RMN <sup>1</sup>H fueron (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr, ChCl y LDC (ver tabla 6.2). Una concentración fija de huésped (≈0.012M) para (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr and ChCl fue usada mientras la concentración de Na<sub>4</sub>BRA se variaba en el rango de concentración de 0 a 0.014M. Con lidocaína la titulación fue llevada en orden inverso, la concentración de Na<sub>4</sub>BRA fue fijada a 0.013M mientras que la concentración del huésped se variaba en el rango de 0 a 0.029M, con el fin de evitar la precipitación del complejo que ocurre cuando el anfitrión es adicionado sobre el huésped.

### *Potenciometría ácido-base*

La titulación potenciométrica de los Na<sub>4</sub>RAs fue realizada con los huéspedes (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr, ChCl y LDC (tabla 6.2) en el equipo de la figura 6.1 que se describe en el apartado 6.1.2. El procedimiento experimental es el mismo usado para la determinación de las constantes de desprotonación de los Na<sub>4</sub>RAs, pero en el caso de los análisis de acomplejamiento, el huésped en la concentración indicada por relación estequiométrica determinada por los ensayos de conductividad y RMN <sup>1</sup>H fue adicionado a la celda antes de la titulación.

### *Sonometría*

La titulación sonométrica de los Na<sub>4</sub>RAs fue realizada en agua con los huéspedes ChCl y Hg<sup>2+</sup> (tabla 6.2), utilizando un densímetro Anton Paar

DSA 5000M, en cual mide también velocidad del sonido. El dispositivo se calibró con aire y agua de acuerdo con las recomendaciones dadas por el proveedor. La incertidumbre experimental fue menor a  $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Las medidas se tomaron a 298.15K y el control de temperatura fue de  $\pm 0.001^\circ\text{C}$ . La concentración de  $\text{Na}_4\text{RA}$  se mantuvo constante durante todos los experimentos (0.010M), mientras la concentración del huésped fue variada hasta alcanzar la relación anfitrión/huésped 1:3.

### *Potenciometría ESI*

La titulación potenciométrica fue realizada con el sistema  $\text{Na}_4\text{BRA}\text{-Cu}^{2+}$  por medio de un electrodo selectivo de  $\text{Cu}^{2+}$  (Cu-ESI), (tabla 6.2). Para esta titulación fue usado básicamente el mismo equipo que se empleó para la titulación ácido-base (figura 6.1), pero en este caso se usó un electrodo de ion selectivo de cobre, Cu-ISE, Orion model 94-29, llenó con solución de nitrato de potasio 0.1N. La curva de calibración fue preparada con soluciones de 0, 1, 10, 100, 300, 600, 800, 1000 ppm y la fuerza iónica fue controlada con solución de  $\text{NaClO}_4$  0.01M. En el análisis de la muestra, 20 ml de solución  $2.9\cdot 10^{-4}\text{M}$  de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  fueron colocados dentro del recipiente de titulación *a* termostatado a 298.15K, una vez alcanzado el equilibrio la muestra fue titulada usando una bureta metrohm (USA) *b* con una solución  $8.3 \cdot 10^{-4}\text{M}$  de  $\text{Na}_4\text{BRA}$ . El voltaje de la muestra fue registrado después de cada adición y luego fue interpolado en la curva de calibración para determinar la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### *Absorción atómica*

La titulación conductimétrica de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  con  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  produjo un precipitado después de tres horas de finalizada la titulación ( figura 6.20), este precipitado fue filtrado, lavado con abundante agua, secado y analizado por absorción atómica (tabla 6.2). Para el análisis se usó un equipo Perkin

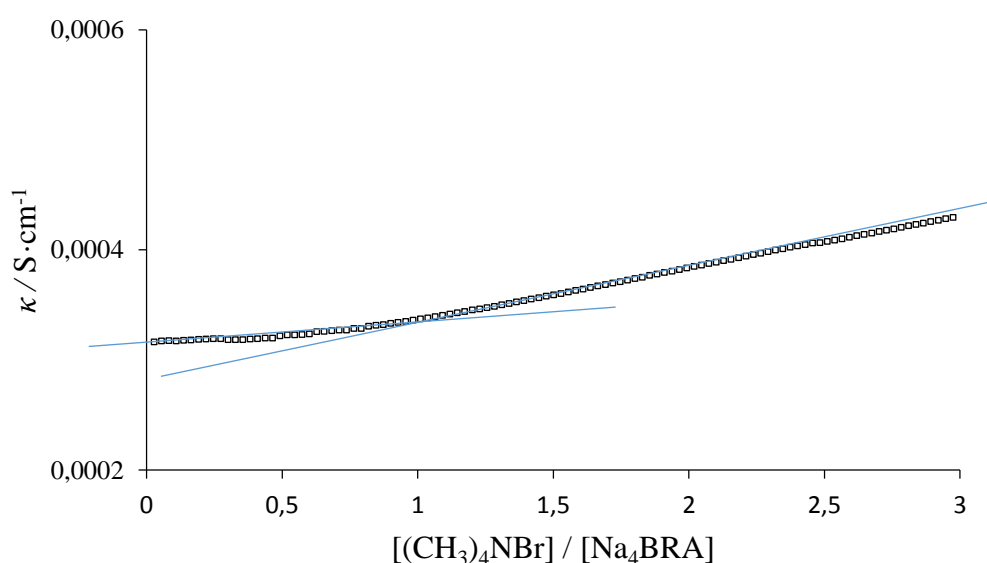
Elmer AAnalyst 300 spectrophotometer con llama de aire-acetileno en relación 10:2, ranura de 0.70 y software AAwinlab. La curva de calibración se realizó con  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  para lo cual se prepararon soluciones de 1, 4, 8, 12, 16 y 20 ppm de  $\text{Pb}^{2+}$  que fueron preparadas por dilución a partir de una solución concentrada de 1000 ppm. Las muestras del complejo y  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  fueron digeridas con ácido nítrico y luego analizadas. La absorbancia de la muestra fue determinada por triplicado y la concentración en mg/L fue obtenida por interpolación en la curva de calibración.

### 6.3.3. Resultados y discusión

#### *Acomplejamiento de $\text{Na}_4\text{BRA}$ con $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$*

En la figura 6.7 se muestra la dependencia de la conductividad específica en función de la relación  $[(\text{CH}_3)_4\text{NBr}]/[\text{Na}_4\text{BRA}]$ .

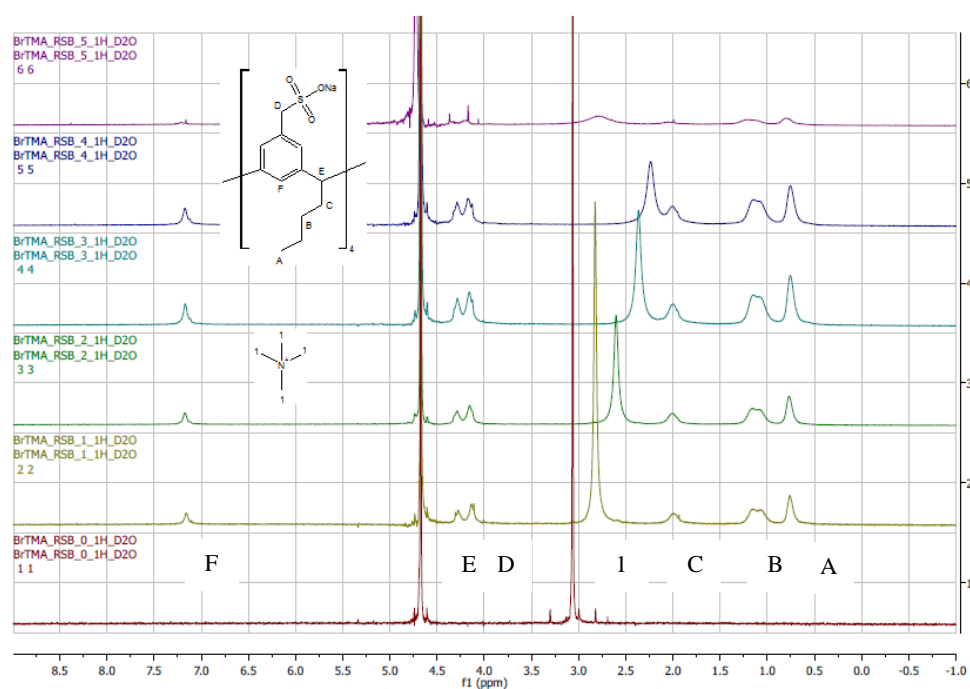
**Figura 6.7.** Conductividad específica en función de la relación  $[(\text{CH}_3)_4\text{NBr}]/[\text{Na}_4\text{BRA}]$ . Las líneas que se cruzan son mostradas como ayuda visual para indicar el punto de corte que relaciona el cambio de conductividad específica con la estequiometría del complejo.



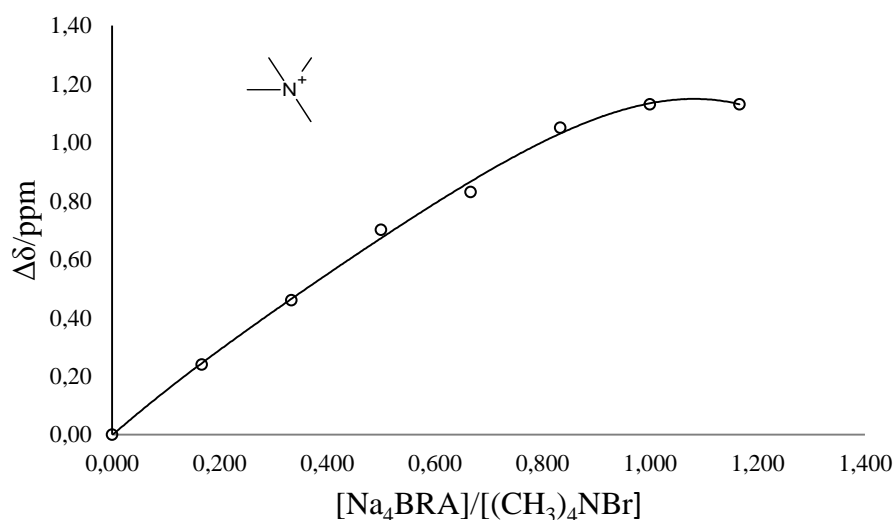
De acuerdo con la figura 6.7, se presenta un cambio de pendiente en la gráfica de  $\kappa$  versus  $[(\text{CH}_3)_4\text{NBr}] / [\text{Na}_4\text{BRA}]$ , el cual puede estar asociado a la formación de un complejo de  $\text{BRA}^{4-}$  con  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ . De acuerdo con la literatura [12, 18, 21, 14, 30], la relación estequiométrica del complejo fue evaluada en el punto donde hay un cambio de pendiente y para este sistema fue encontrada como 1:1, por lo que el complejo formado puede ser representado como  $[\text{BRA}^{4-}\text{-N}(\text{CH}_3)_4]^{3-}$ .

La formación del complejo  $[\text{BRA}^{4-}\text{-N}(\text{CH}_3)_4]^{3-}$  se estudió también por RMN<sup>1</sup>H. Los espectros se muestran en el anexo 6.8 y los resultados de los cambios de desplazamiento versus la relación [anfitrión]/[huésped] en la figura 6.9.

**Figura 6.8.** Titulación por RMN<sup>1</sup>H de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  con  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$



**Figura 6.9.** Cambios de desplazamiento inducidos en los protones de  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  en el proceso de acomplejamiento con  $\text{Na}_4\text{BRA}$  en función de  $[\text{Na}_4\text{BRA}] / [(\text{CH}_3)_4\text{NBr}]$ . La línea sólida es mostrada como ayuda visual.



En la figura 6.8, se pueden observar las señales del anfitrión asignadas como A, B, C, D, E y F y la señal del huésped indicada como 1. Una única señal es esperada para  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  debido a que sus 12 protones son equivalentes. La señal de los protones del huésped se desplazó hacia campo alto debido a la protección de la nube  $\pi$  de la cavidad del anfitrión causada a su vez por el proceso de acomplejamiento. Para determinar la constante de formación del complejo, se tuvo en cuenta el desplazamiento de los protones del huésped y no los desplazamientos de las señales del anfitrión, debido a que los primeros son los que más se afectaron por el acomplejamiento. La determinación de la constante se realizó usando el programa HypNMR como se indicó en el procedimiento y el valor encontrado fue de  $\log \beta_f = 2.74$ . Debido a la naturaleza del huésped y del anfitrión y a la relación estequiométrica encontrada es posible sugerir que la interacción huésped-anfitrión entre estos dos compuestos es debida a interacciones del tipo catión- $\pi$ . El

acomplejamiento de  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  con otros resorcin[4]arenos sulfonados ha sido reportado por otros autores en la literatura [9, 31] y guarda buena relación con los resultados encontrados en este trabajo.

El proceso de acomplejamiento de  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  con las diferentes especies desprotonadas de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  fue también evaluado por potenciometría ácido-base, como se indicó en la sección de 6.3.2. Las constantes de formación (ecuaciones 6.5-6.8) son mostradas en la tabla 6.3.

**Tabla 6.4.** Valores de  $\text{Log } \beta_f$  para el complejo  $[\text{BRA}-(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{3-}$  a 298.15K en función del pH.

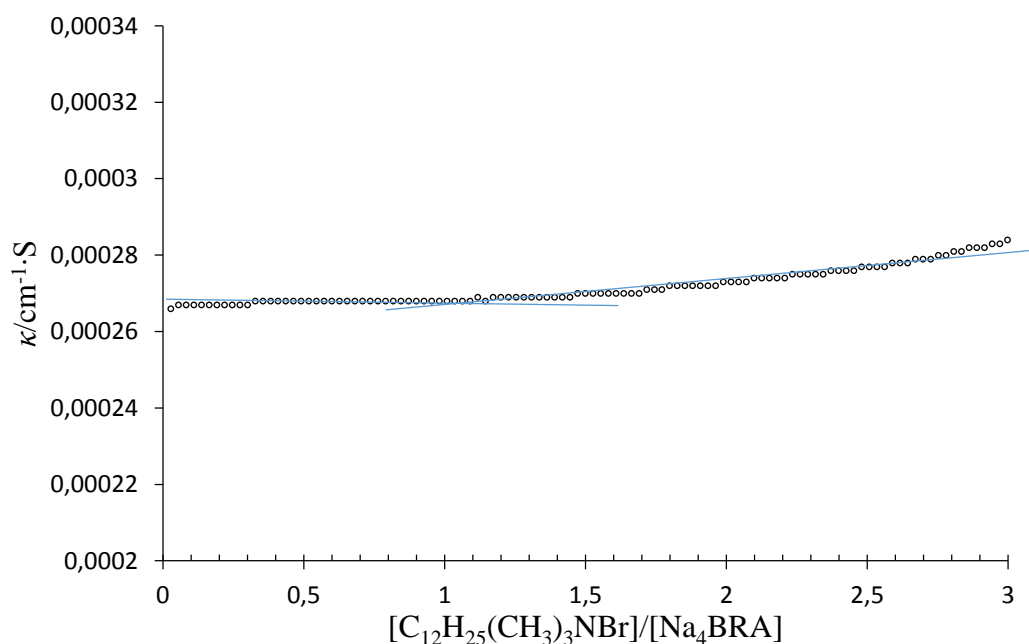
Huésped	Relación			$\text{Log } \beta_f$
	Anfitrión:huésped:H			
	1	1	4	2.86
	1	1	3	4.08
$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	1	1	2	5.06
	1	1	1	5.48

De acuerdo con los resultados encontrados, la desprotonación de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  en presencia de  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  produce un incremento de los valores de  $\text{log } \beta_f$ . Esto puede ser explicado debido al incremento de la basicidad  $-\pi$  de la cavidad del anfitrión a medida que este es desprotonado [33] que conduce a interacciones más fuertes catión- $\pi$ . Los resultados encontrados con la especie totalmente protonada de  $\text{BRA}^{4-}$  ( $\text{H}_8\text{L}^{4+}$ ), ( $\text{Log } \beta_f = 2.86$ ) son muy cercanos a los determinados por titulación con RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{Log } \beta_f = 2.74$ ), lo que indica una buena correlación de las dos técnicas experimentales para la determinación de constantes de estabilidad en este tipo de sistemas.

### *Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr*

En la figura 6.10 se muestra la dependencia de la conductividad específica contra la relación  $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr]/[Na_4BRA]$

**Figura 6.10.**  $\kappa$  versus  $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr]/[Na_4BRA]$ . Las líneas que se cruzan son mostradas como ayuda visual para indicar el punto de corte que relaciona el cambio de conductividad con la estequiometría del complejo.



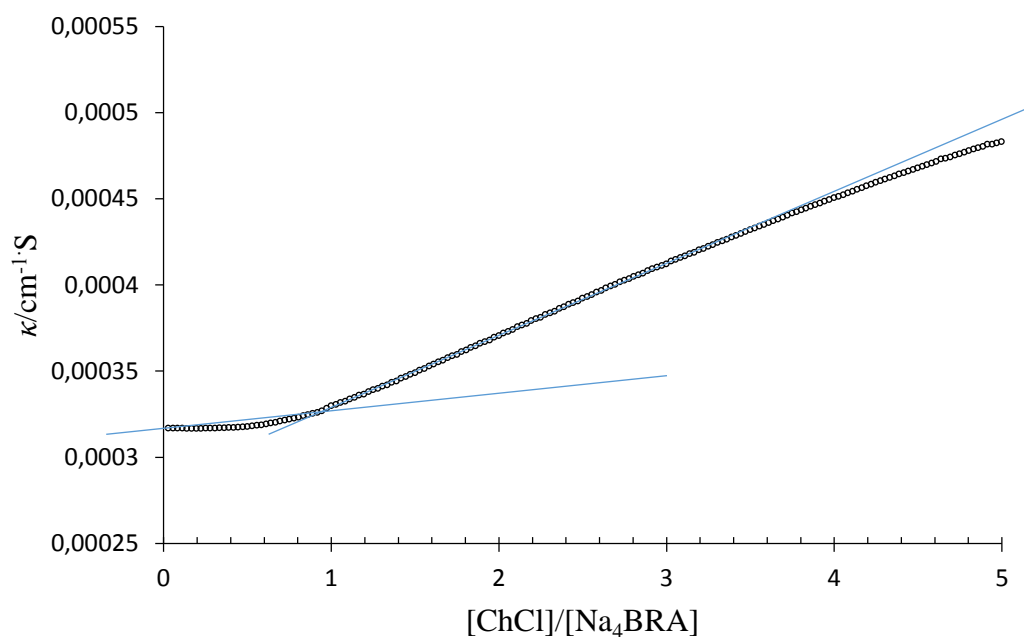
En la gráfica 6.10 es posible observar que hay un cambio de tendencia en los valores de  $\kappa$ , indicando la posibilidad de formación de un complejo 1:1 de  $Na_4BRA$  con  $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$ , sin embargo se comprobó por cromatografía de capa delgada que no hay lugar a la formación de complejo ya que el cambio de tendencia de la conductividad específica obedece a la precipitación del  $Na_4BRA$ .

### *Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con ChCl*

En la figura 6.11 se muestra la dependencia de la conductividad específica en función de la relación  $[Na_4BRA]/[ChCl]$ .

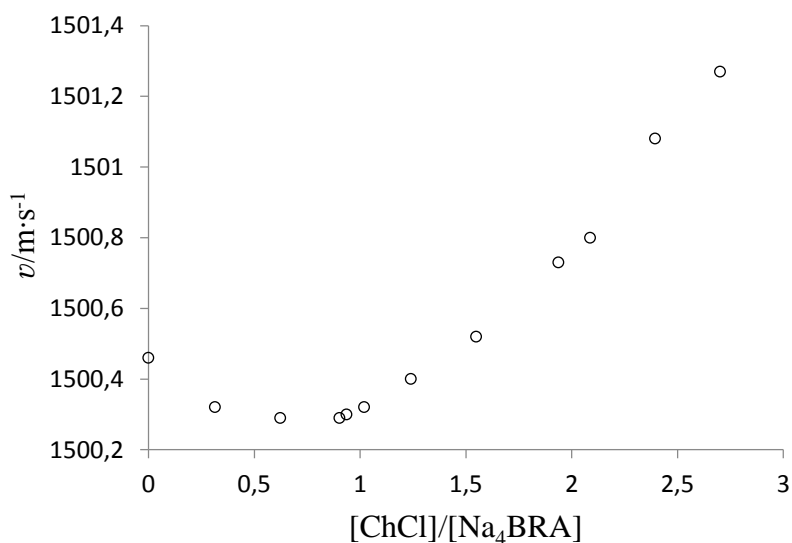


**Figura 6.11.** Conductividad específica en función de  $[\text{Na}_4\text{BRA}]/[(\text{ChCl})]$ . Las líneas que se cruzan son mostradas como ayuda visual para indicar el punto de corte que relaciona el cambio de conductividad con la estequiometría del complejo.



De acuerdo con la figura 6.11, en este sistema se presenta también un proceso de acomplejamiento con estequiometría 1:1. La estequiometría del complejo fue confirmada por titulación sonométrica. Los resultados se muestran en la figura 6.12.

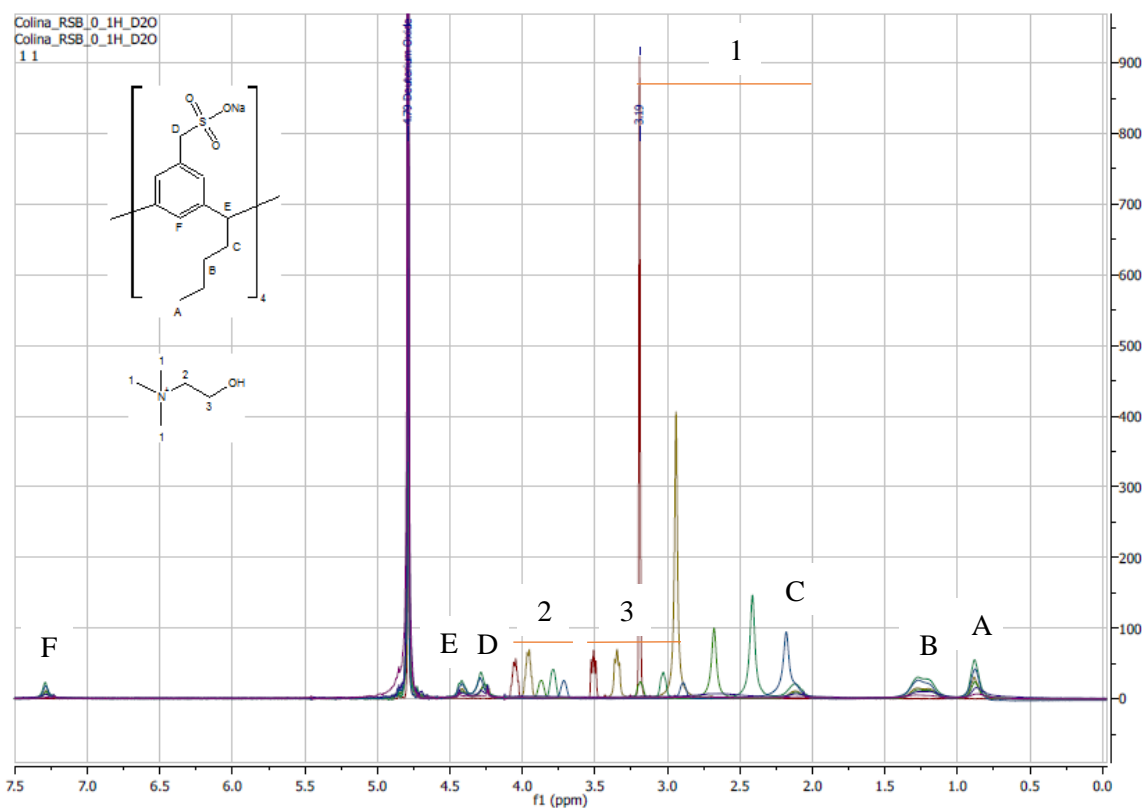
**Figura 6.12.** Titulación sonométrica de Na<sub>4</sub>BRA con ChCl.



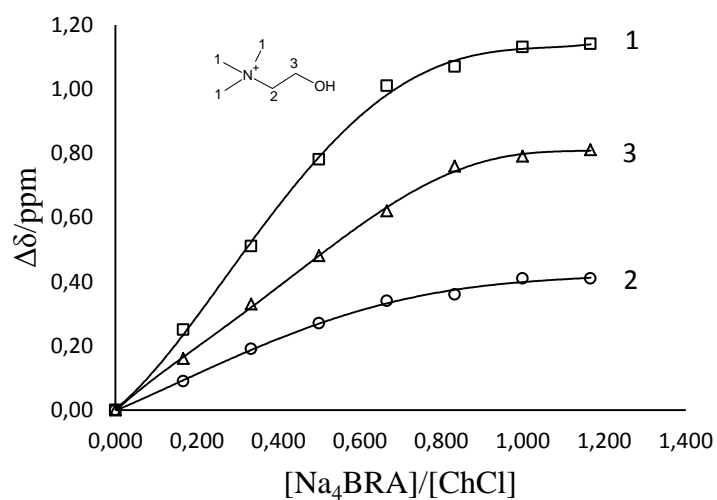
El comportamiento no monótono en la gráfica 6.12 indica la formación de un complejo 1:1 [24, 27]. El incremento en la velocidad del sonido después del punto estequiométrico sugiere fuertes interacciones soluto-soluto [25] que pueden ser debido a las interacciones catión- $\pi$  entre el sistema conjugado del resorcin[4]areno y los cationes  $\text{Met}_3\text{EtOHN}^+$  del huésped. Este resultado concuerda con el obtenido por la titulación conductimétrica, donde la estequiometría del complejo  $[\text{BRA}-\text{Ch}]^{3-}$  fue encontrada como 1:1.

La constante de estabilidad del complejo  $\text{BRA}^{4-}-\text{ChCl}]^{3-}$  fue determinada mediante titulación con  $\text{RMN}^1\text{H}$ . Los espectros son mostrados en la figura 6.13. Por las mismas razones expuestas para el complejo  $\text{BRA}^{4-}-\text{N}(\text{CH}_3)_4]^{3-}$  los desplazamientos tenidos en cuenta para el cálculo de la constante de acomplejamiento son los del huésped. La gráfica de  $\Delta\delta$  versus la relación  $[\text{Na}_4\text{BRA}]/[\text{ChCl}]$  es mostrada en la figura 6.14.

**Figura 6.13.** Titulación por RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  con  $\text{ChCl}$ .



**Figura 6.14.** Cambios de desplazamientos inducidos por el proceso de acomplejamiento con  $\text{Na}_4\text{BRA}$  para los protones de  $\text{ChCl}$  a diferentes relaciones  $[\text{Na}_4\text{BRA}]/[\text{ChCl}]$ . Las líneas sólidas son mostradas como ayuda visual.



De acuerdo con la figura 6.14 y con los resultados de conductividad y sonometría, la estequiometría del complejo  $[\text{BRA}-\text{Ch}]^{3-}$  es 1:1. Adicionalmente la constante de formación encontrada por RMN  $^1\text{H}$  es  $\log \beta_f = 3.51$ . De acuerdo con Kazakova y colaboradores [32], los protones de huésped más afectados en los desplazamientos indican la posición por donde entra esta molécula a la cavidad del anfitrión. En figura 6.11 se puede observar que el efecto de la nube  $\pi$  de los anillos aromáticos del  $\text{BRA}^{4-}$  en los diferentes protones de  $\text{Ch}^{1+}$  incrementa en el orden  $2-\text{CH}_2 < 3-\text{CH}_2$  y  $< 1-\text{CH}_3$  (figura 6.14), lo que indica que los protones  $1-\text{CH}_3$  son los más afectados y sugiere que por el grupo trimetilamonio es por el que ingresa la  $\text{Ch}^{1+}$  a la cavidad del  $\text{BRA}^{4-}$ .

Comparando los valores de los  $\log \beta_f$  de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  con  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  y  $\text{ChCl}$  obtenidos por RMN  $^1\text{H}$  se observa que siguen el orden  $[\text{BRA}-\text{Ch}]^{3-} > [\text{BRA}-(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{3-}$  lo que sugiere que es más fuerte el complejo  $[\text{BRA}-\text{Ch}]^{3-}$  que el de  $[\text{BRA}-(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{3-}$ , este resultado puede ser debido a interacciones adicionales del grupo hidroxilo de  $\text{Ch}^+$  con los hidroxilos de  $\text{BRA}$ . Adicionalmente, el valor de  $\log \beta_f$  de 3.51 para el complejo  $\text{BRA}-\text{Ch}^{3-}$  es comparable con el obtenido por Lehn y colaboradores para hexasulfonato calix[4]areno con  $\text{ChCl}$  cuyos valor es 4.7 [34].

Las constantes de acomplejamiento de  $\text{ChCl}$  con las diferentes especies desprotonadas de  $\text{Na}_4\text{BRA}$ , también fueron determinadas por potenciometría ácido-base y son mostradas en la tabla 6.5.

En este caso también los valores de  $\log \beta_f$  aumentan con la desprotonación de  $\text{Na}_4\text{BRA}$ , debido probablemente al incremento de la basicidad  $-\pi$  de la cavidad del anfitrión cuando este es desprotonado. La diferencia entre el  $\log \beta_f$  para la forma más protonada de  $\text{BRA}^{4-}$  ( $\text{H}_8\text{L}^{4-}$ ) encontrada por titulación ácido-base ( $\log \beta_f = 3.56$ ) y RMN  $^1\text{H}$  ( $\log \beta_f = 3.51$ ) confirma

nuevamente una buena correlación entre las dos técnicas experimentales.

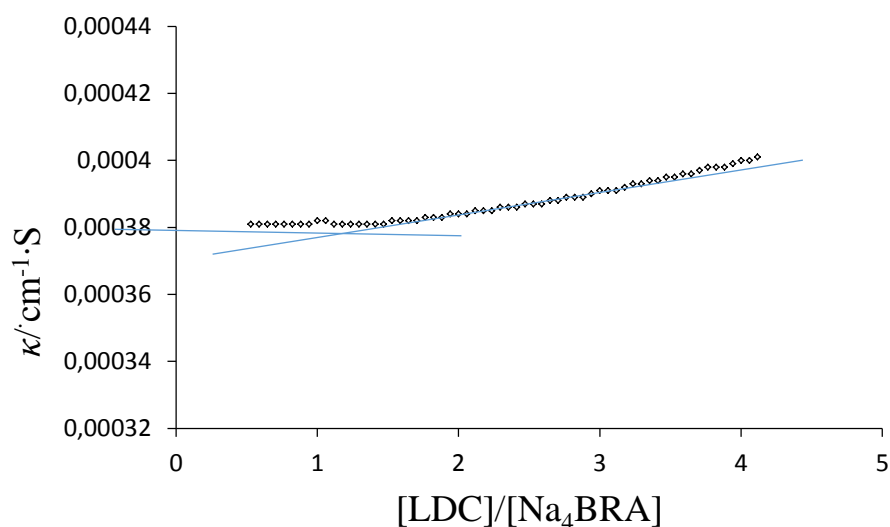
**Tabla 6.5.** Valores de  $\log \beta_f$  para el complejo  $[\text{BRA-Ch}]^{3-}$  a 298.15K en función del pH.

	Relación			$\log \beta_f$	
	Huésped	Anfitrión:huésped:H			
		1	1	4	3.56
		1	1	3	4.5
ChCl	1	1	2		5.41
		1	1	1	5.48

#### *Acomplejamiento de $\text{Na}_4\text{BRA}$ con LDC*

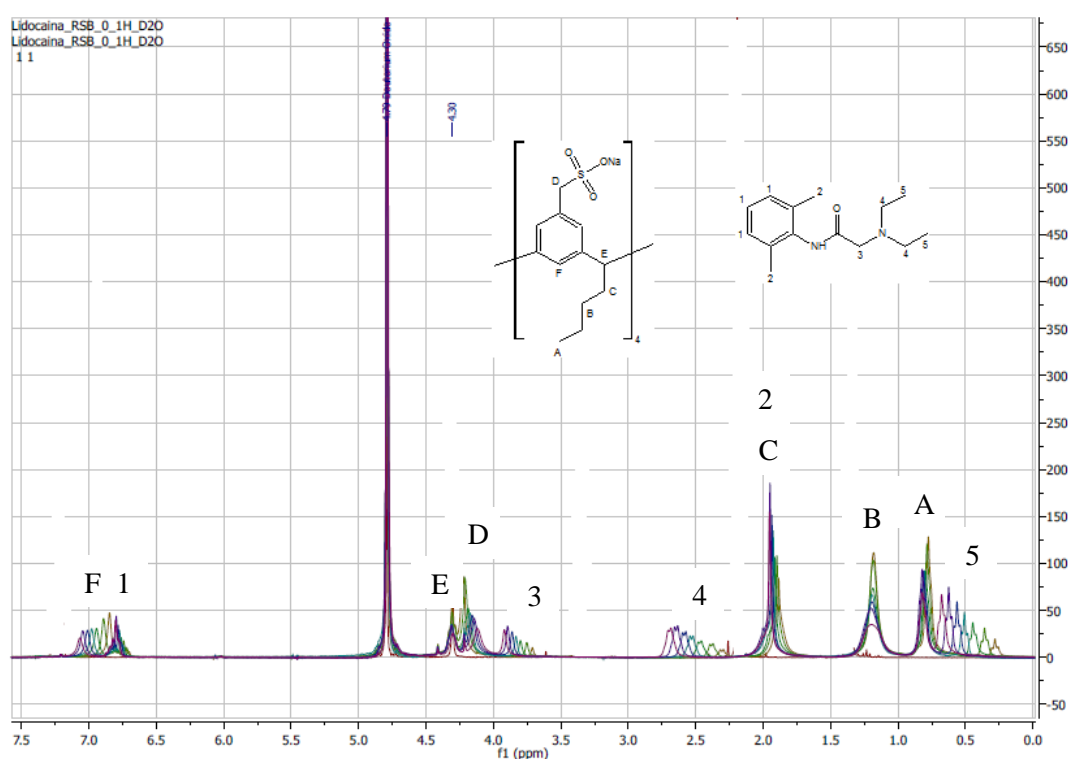
En la figura 6.15 se muestra la dependencia de la conductividad específica contra la relación  $[\text{LDC}]/[\text{Na}_4\text{BRA}]$ .

**Figura 6.15.** Conductividad específica versus  $[\text{LDC}]/[\text{Na}_4\text{BRA}]$ . Las líneas que se cruzan son mostradas como ayuda visual para indicar el punto de corte que relaciona el cambio de conductividad con la estequiometría del complejo.



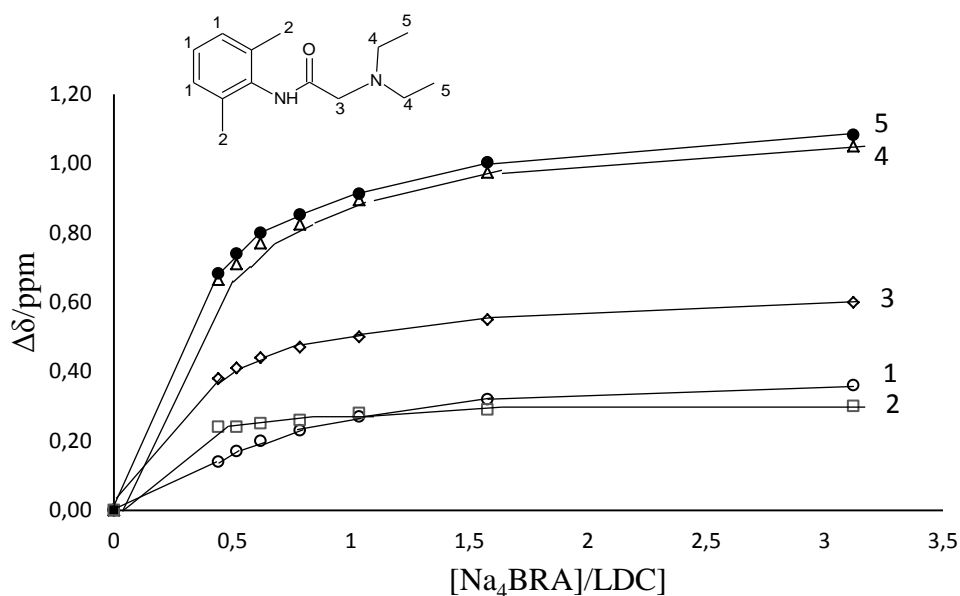
De acuerdo con la figura 6.15, el sistema Na<sub>4</sub>BRA forma un complejo débil con la LDC de estequiometría 1:1. El proceso de acomplejamiento también fue seguido por RMN <sup>1</sup>H, los espectros obtenidos de la titulación son mostrados en la figura 6.16, y en la figura 6.17 se muestran los cambios desplazamiento en los diferentes en los protones del huésped versus la relación [Na<sub>4</sub>BRA]/[LDC].

**Figura 6.16.** Titulación por RMN <sup>1</sup>H de Na<sub>4</sub>BRA con LDC.



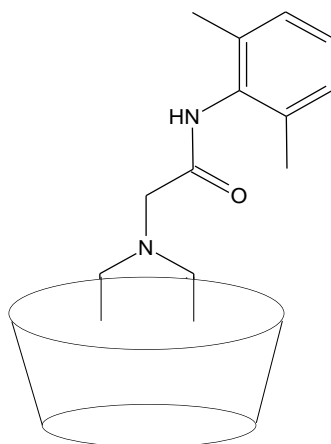
En la figura 6.17 es posible observar que la estequiometría del complejo es 1:1, lo que también fue obtenido por conductividad (figura 6.15). De acuerdo con la figura 6.16, los protones más afectados del Na<sub>4</sub>BRA son los marcados como D y F, lo que sugiere que la LDC entra por la parte superior del resorcin[4]areno y se ubica en la cavidad aromática. Mientras en la LDC el orden de los desplazamientos de los protones es 2-CH<sub>3</sub> < 1-CH < 3-CH<sub>2</sub> < 4-CH<sub>2</sub> < 5-CH<sub>3</sub>, siendo en este caso los protones 4-CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>3</sub> los más

**Figura 6.17.** Desplazamientos inducidos sobre los protones de la LDC por el proceso de acomplejamiento con Na<sub>4</sub>BRA a diferentes relaciones [Na<sub>4</sub>BRA]/[LDC]. Las líneas sólidas son mostradas como ayuda visual.



afectados, lo que sugiere que por el grupo dietilamino es que ingresa la LCD al resocin[4]areno. La naturaleza de las interacciones en el sistema BRA-LDC puede ser debida a interacciones CH- $\pi$  de los grupos N-etil de la LDC con los anillos aromáticos de BRA<sup>4-</sup>. El valor de  $\log \beta_f$  es 0,24 para el complejo [BRA-LDC]<sup>4-</sup> lo que indica que el complejo es muy débil comparado con [BRA-Ch]<sup>3-</sup> y con [BRA-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>3-</sup> este comportamiento puede ser debido a que las interacciones CH- $\pi$  que se presentan con la LDC son más débiles que las interacciones catión- $\pi$  que se presentan con las sales de amonio cuaternario (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr y ChCl. El acomplejamiento de aminas con este tipo de compuestos (C-metilresocin[4]areno sulfonado y C-pentilresocin[4]areno sulfonado) ha sido encontrado también por Syakaev y colaboradores [31].

**Figura 6.18.** Representación de la posición de entrada de la LDC a la cavidad de Na<sub>4</sub>BRA.



Las constantes de acomplejamiento de LDC con las diferentes especies desprotonadas de Na<sub>4</sub>BRA fueron determinadas también por potenciometría ácido-base y son mostradas en la tabla 6.6.

**Tabla 6.6.** Valores de Log  $\beta_f$  para el complejo [BRA-LDC]<sup>4-</sup> a 298.15K en función del pH

Relación				
Huésped	Anfitrión:huésped:H			Log $\beta_f$
	1	1	4	0.26
	1	1	3	4.37
LDC	1	1	2	5.28
	1	1	1	6.92

El valor bajo del log  $\beta_f$  para el complejo [BRA-LDC]<sup>3-</sup> con la especie totalmente protonada de BRA<sup>4-</sup> (H<sub>8</sub>L<sup>4+</sup>) y el encontrado por titulación con

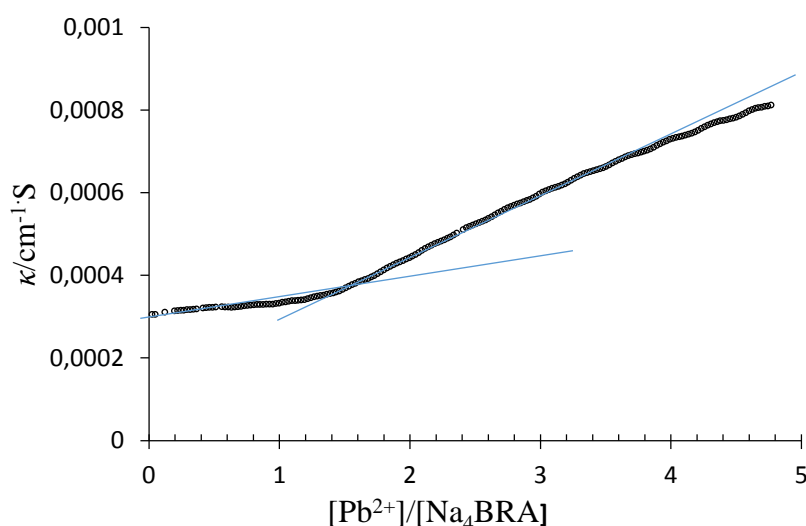


RMN<sup>1</sup>H ( $\log \beta_f = 0.24$ ) son cercanos entre si y confirman porque en la gráfica de conductividad (figura 6.15) el cambio de pendiente no era apreciable. Sin embargo de acuerdo con los valores de  $\log \beta_f$  en medio alcalino (tabla 6.6), este complejo se va haciendo más estable a medida que el pH incrementa.

#### *Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con Pb<sup>2+</sup>*

En la figura 6.19 se muestra la dependencia de la conductividad específica contra la relación  $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Na}_4\text{BRA}]$ .

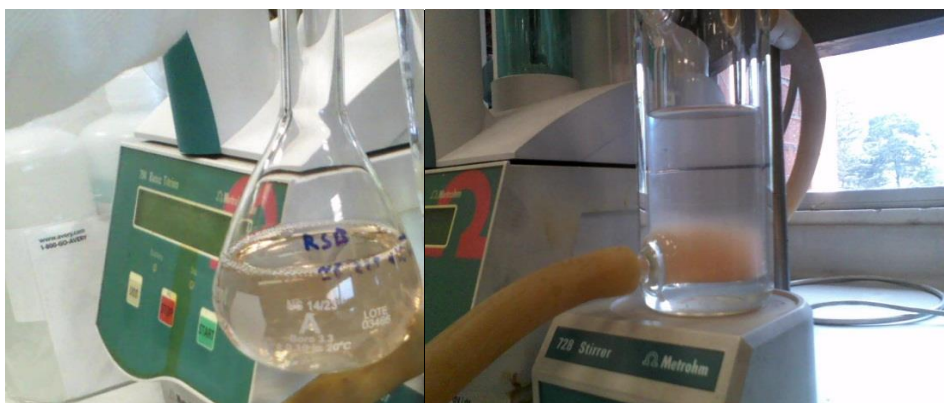
**Figura 6.19.** Conductividad específica versus  $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Na}_4\text{BRA}]$ . Las líneas que se cruzan son mostradas como ayuda visual para indicar el punto de corte que relaciona el cambio de conductividad con la estequiometria del complejo.



En la figura 6.19 se presenta un cambio abrupto de pendiente a una relación aproximada de 1.6 en  $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Na}_4\text{BRA}]$ . De acuerdo con autores como Takeda, Asham, Jalali y colaboradores [20, 18, 21] cambios abruptos en las pendientes de las gráficas de conductividad están relacionados a la

formación de complejos estables. Lo anterior sugiere una fuerte estabilidad del complejo de  $\text{BRA}^{4-}$  con  $\text{Pb}^{2+}$  comparada con los complejos de  $\text{Na}_4\text{BRA}$  con  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ,  $\text{ChCl}$  y  $\text{LDC}$ . Adicionalmente este complejo precipita aproximadamente tres horas después de la titulación, tal como muestra el registro fotográfico de la figura 6.20.

**Figura 6.20.** Registro fotográfico de la precipitación del complejo de  $\text{BRA}^{4-}$  con  $\text{Pb}^{2+}$ , tres horas aproximadamente después de la titulación.

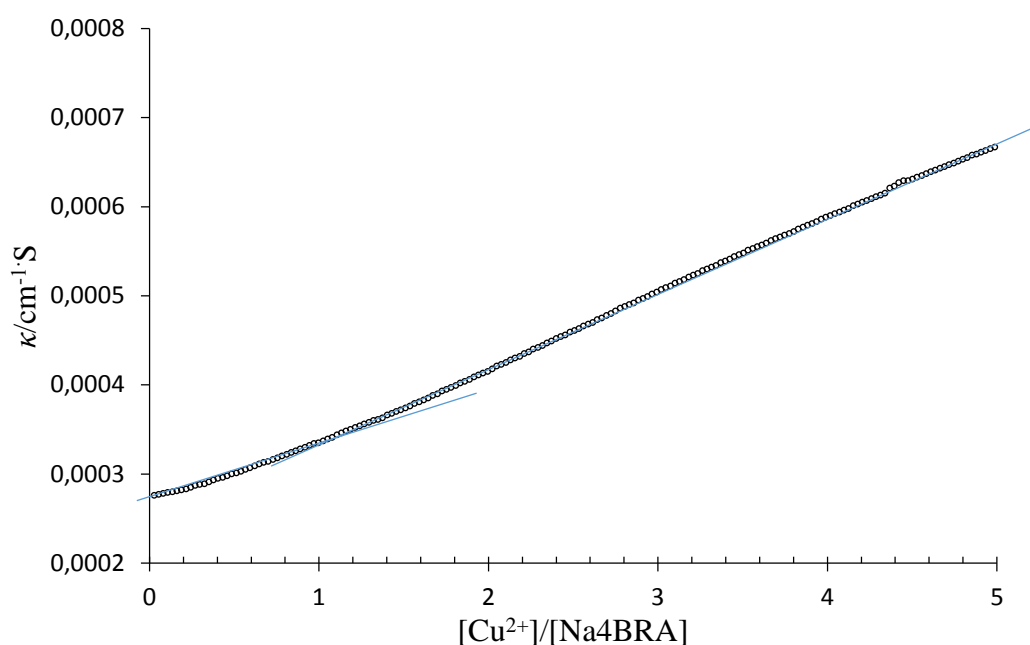


El complejo fue aislado, purificado y analizado por absorción atómica como se indicó en la sección de procedimiento. Los datos de la curva de titulación y del complejo son mostrados en la figura 6A1 de la información anexa. El contenido de plomo en la muestra fue de 25% que corresponde a la estequiometría 1:2 para el complejo  $[\text{BRA-Pb}]$ . Este resultado concuerda con el obtenido por titulación conductimétrica y puede ser explicado por interacciones electrostáticas entre los cuatro grupos sulfonato de una molécula de  $\text{BRA}^{4-}$  y dos cationes de  $\text{Pb}^{+2}$ .

### *Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con Cu<sup>2+</sup>*

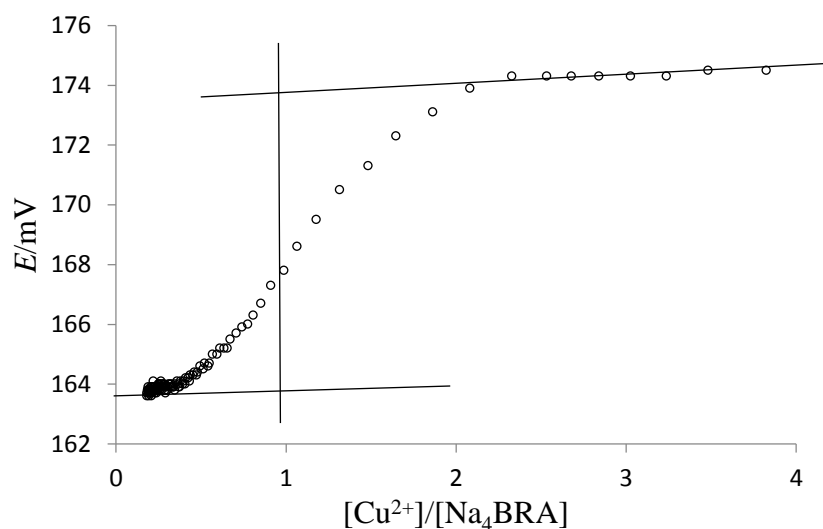
En la figura 6.21 se muestra la dependencia de la conductividad específica contra la relación  $[Cu^{2+}]/[Na_4BRA]$ .

**Figura 6.21.** Conductividad específica versus  $[Cu^{2+}]/[Na_4BRA]$ . Las líneas que se cruzan son mostradas como ayuda visual para indicar el punto de corte que relaciona el cambio de conductividad con la estequiometría del complejo.



La grafica anterior muestra una estequiometria 1:1 para el complejo de Na<sub>4</sub>BRA con Cu<sup>2+</sup>. Este resultado fue corroborado por titulación con electrodo selectivo de cobre ESI-Cu<sup>2+</sup>. La dependencia del potencial con la relación  $[Cu^{2+}]/[Na_4BRA]$  es mostrada en la figura 6.22.

**Figura 6.22.** Titulación potenciométrica con electrodo selectivo de cobre (ESI-Cu<sup>2+</sup>) de Cu<sup>2+</sup> con Na<sub>4</sub>BRA. Las líneas se muestran como ayuda visual para identificar la estequiometría del complejo.



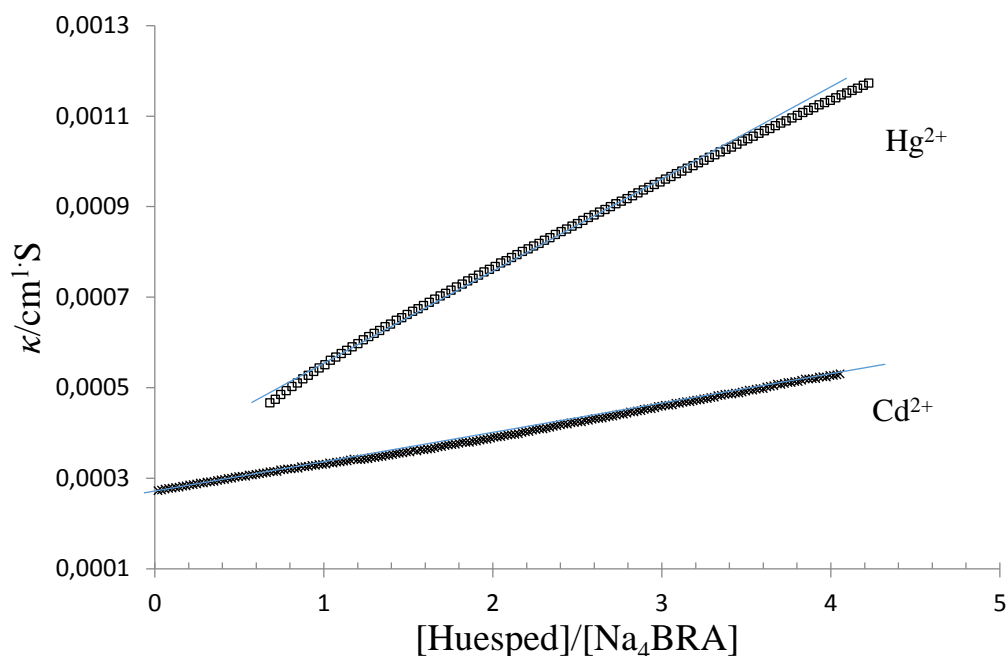
La constante de estabilidad del complejo [BRA-Cu]<sup>2-</sup> fue determinada usando el software Hyperquad y el valor obtenido fue  $\text{Log } \beta_f = 5.38$  a una fuerza iónica de 0.01M. Este valor es comparable a los reportados por Guo y colaboradores para p-sulfonatocalix[4]areno con otros metales como Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> con  $\text{Log } \beta_f$  de 3.30 y 3.32 respectivamente [35].

#### *Acomplejamiento de Na<sub>4</sub>BRA con Cd<sup>2+</sup> y Hg<sup>2+</sup>*

En la figura 6.23 se muestra la dependencia de la conductividad específica contra la relación [Hg<sup>2+</sup>]/[Na<sub>4</sub>BRA] y [Cd<sup>2+</sup>]/[Na<sub>4</sub>BRA].

Como puede observarse estos dos metales no presentan acomplejamiento con Na<sub>4</sub>BRA.

**Figura 6.23.** Conductividad específica versus  $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Na}_4\text{BRA}]$  y  $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{Na}_4\text{BRA}]$ . Las líneas sólidas son mostradas como ayuda visual.

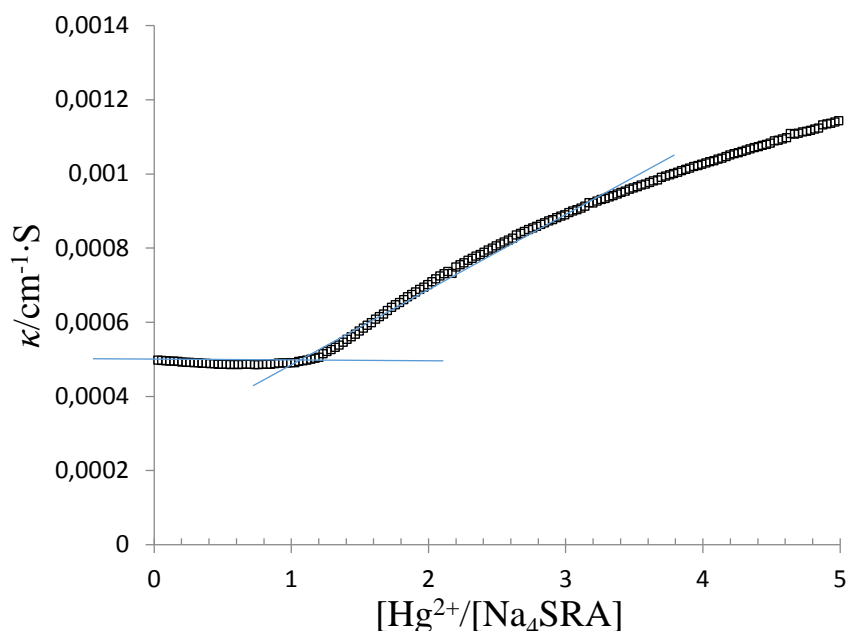


#### *Acomplejamiento de $\text{Na}_4\text{SRA}$ con $\text{Hg}^{2+}$*

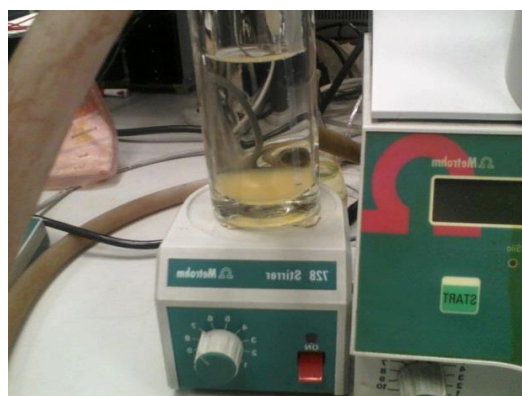
En la figura 6.24 se muestra la dependencia de la conductividad específica contra la relación  $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Na}_4\text{SRA}]$ .

Como se puede observar hay una disminución importante de la pendiente en la figura 6.24, lo cual indica la formación de un complejo estable [20, 18, 21]. Este complejo al igual que el de  $[\text{BRA-Pb}]$  precipita aproximadamente tres horas después de finalizada la titulación. Su registro fotográfico puede ser observado en la figura 6.25.

**Figura 6.24.** Conductividad específica versus  $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Na}_4\text{SRA}]$ . Las líneas que se cruzan son mostradas como ayuda visual para indicar el punto de corte que relaciona el cambio de conductividad con la estequiometría del complejo.



**Figura 6.25.** Registro fotográfico de la precipitación del complejo  $[\text{SRA}-\text{Hg}]^{2+}$  3 horas después de la titulación.



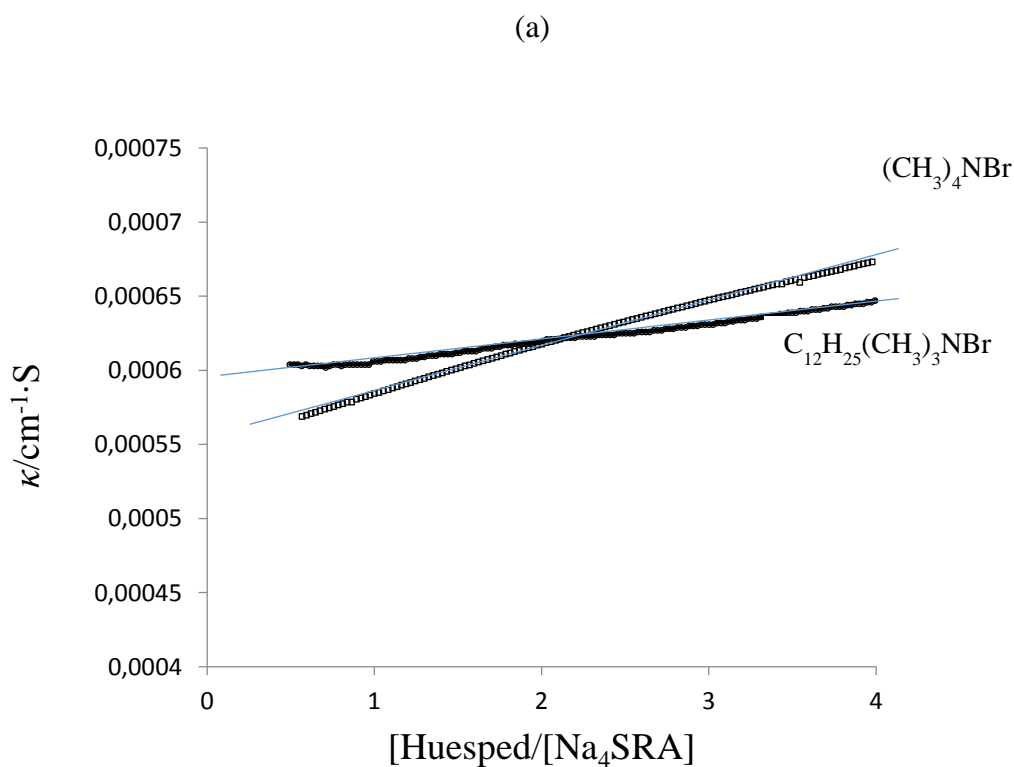
La afinidad de compuestos que contienen azufre por el mercurio ya ha sido reportada por varios autores [36, 37, 38] y en el caso del  $\text{Na}_4\text{SRA}$  puede ser

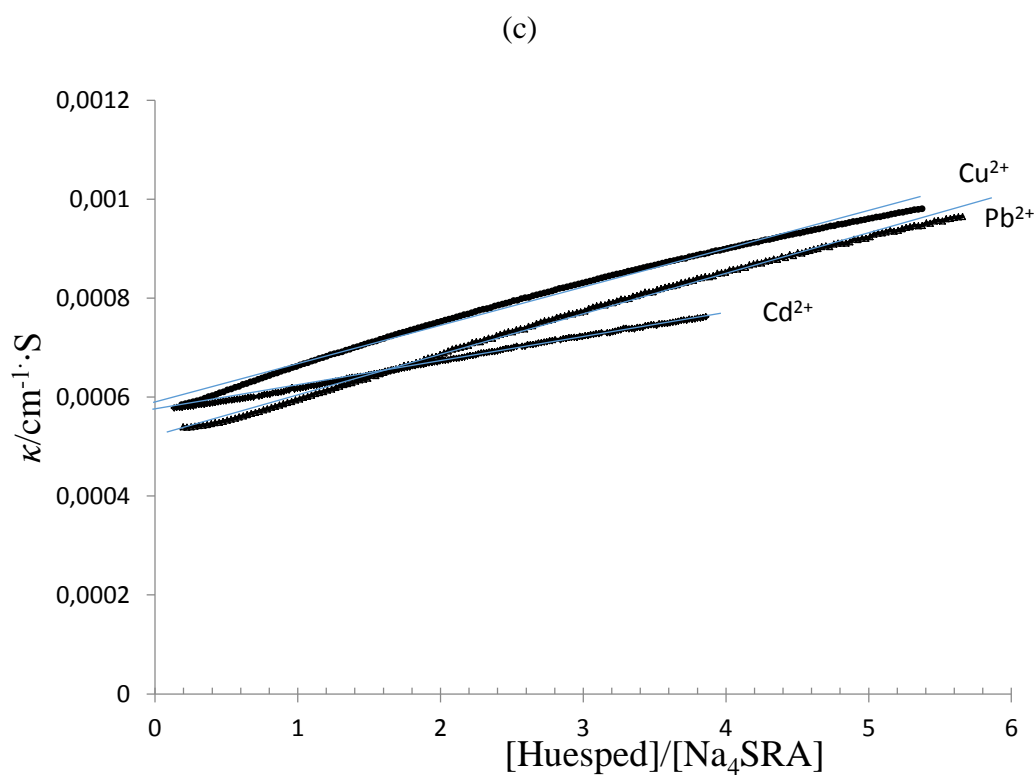
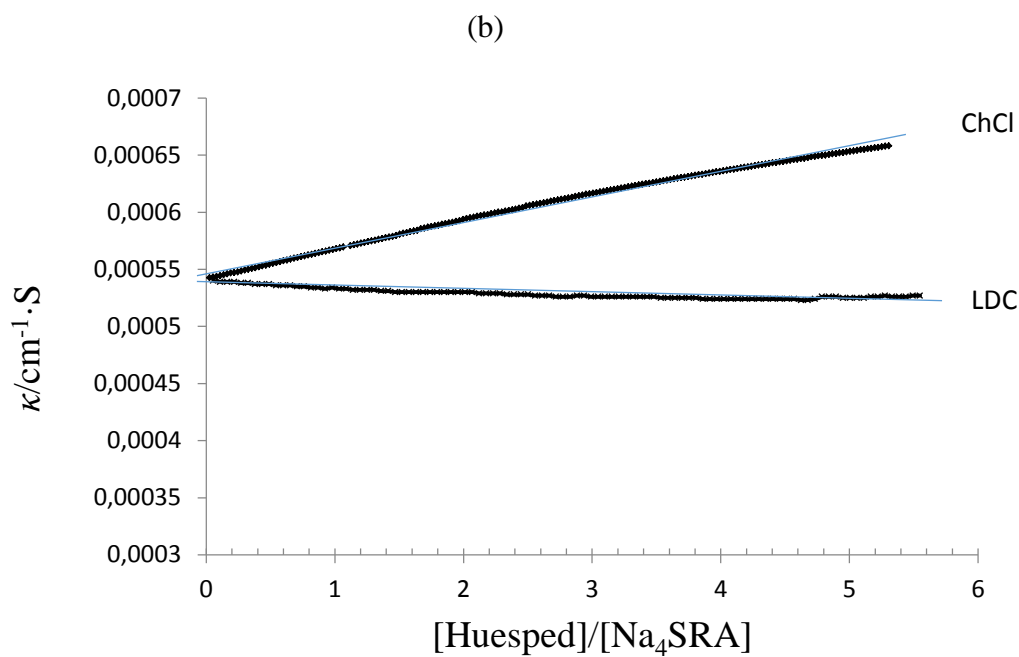
explicada por interacciones entre los iones  $\text{Hg}^{2+}$  y los átomos donadores de azufre presentes en el borde inferior de  $\text{Na}_4\text{SRA}$ .

*Acomplejamiento de  $\text{Na}_4\text{SRA}$  con  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ ,  $\text{ChCl}$ ,  $\text{LDC}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$*

En la figura 6.26 se muestra la dependencia de la conductividad específica contra la relación  $[\text{huésped}]/[\text{Na}_4\text{SRA}]$ .

**Figura 6.26.**  $\kappa$  versus  $[\text{huésped}]/[\text{Na}_4\text{SRA}]$  para  $\text{Na}_4\text{SRA}$  con a.  $\square(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ,  $\circ \text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ , b.  $\blacklozenge \text{ChCl}$ ,  $\times \text{LDC}$  y c.  $\Delta \text{Pb}^{2+}$ ,  $\diamond \text{Cd}^{2+}$ ,  $\bullet \text{Cu}^{2+}$ . Las líneas se muestran como ayuda visual.





De acuerdo con la figura 6.26 los sistemas  $\text{Na}_4\text{SRA}-(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ,  $\text{Na}_4\text{SRA}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ ,  $\text{Na}_4\text{SRA}-\text{LDC}$ ,  $\text{Na}_4\text{SRA}-\text{ChCl}$ ,  $\text{Na}_4\text{SRA}-\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}_4\text{SRA}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}_4\text{SRA}-\text{Cd}^{2+}$  no presentan acomplejamiento.



Finalmente, en la tabla 6.8 se puede observar un resumen de los huéspedes que forman complejos con Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA.

**Tabla 6.8.** Estequiometría de los complejos formados con Na<sub>4</sub>RAs

Anfitrión/Huésped	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NBr	LDC	ChCl	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
Na <sub>4</sub> BRA	1:1	-	1:1	1:1	1:1	1:2	-	-
Na <sub>4</sub> SRA	-	-	-	-	-	-	-	1:1

De acuerdo con la tabla 6.8, Na<sub>4</sub>SRA solo acompleja con Hg<sup>2+</sup>, mientras que Na<sub>4</sub>BRA acompleja (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr, LDC, ChCl, Cu<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup>. Lo anterior puede ser explicado por la mayor estabilidad conformacional de Na<sub>4</sub>BRA comparado con Na<sub>4</sub>SRA provocada por las interacciones de Van der Waals entre las cadenas del borde bajo de Na<sub>4</sub>BRA. Mientras que en el caso del Na<sub>4</sub>SRA, la movilidad conformacional puede llegar a impedir la entrada o a facilitar la salida del huésped por el borde superior del anfitrión. Adicionalmente la menor capacidad de acomplejamiento de Na<sub>4</sub>SRA puede ser explicada por las interacciones de puentes de hidrogeno entre el azufre de las cadenas sustituyentes en el borde inferior del macrociclo y el agua, que podrían llegar a impedir la inclusión del huésped dentro del anfitrión. En el caso del complejo de [SRA-Hg]<sup>2+</sup> esta situación no ocurre ya que el mercurio puede formar interacciones con los átomos donadores de azufre presentes en las cadenas del borde inferior del Na<sub>4</sub>SRA.

#### 6.4. Conclusiones

La distribución de especies en función del pH, las propiedades de agregación y de acomplejamiento de los Na<sub>4</sub>RAs fueron estudiadas por diversas técnicas. Los resultados de conductividad indican que Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA no presentan estados de agregación en los rangos de concentración

estudiados. Las diferentes técnicas usadas para evaluar el acomplejamiento de Na<sub>4</sub>RAs con sales de tetralaquilamonio, iones de interés farmacológico y cationes metálicos indican que Na<sub>4</sub>BRA es capaz de acomplejar (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr, LDC, ChCl, Cu<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> en relación 1:1 para los cuatro primeros y 1:2 para el último, mientras Na<sub>4</sub>SRA solo acompleja Hg<sup>2+</sup> en relación 1:1. Estos resultados sugieren que los puentes de hidrógeno establecidos entre el azufre del borde inferior de SRA<sup>4-</sup> podrían impedir el ingreso de los huéspedes en la cavidad de los Na<sub>4</sub>RAs. Los valores de log β<sub>f</sub> para [BRA-Ch]<sup>3-</sup> y [BRA-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>3-</sup> a pH cercanos a 7, indican mayor estabilidad de estos complejos comparados con [BRA-LDC]<sup>3-</sup>. En los tres casos la estabilidad de los complejos incrementa a medida que el pH aumenta, lo que fue explicado gracias al incremento de la basicidad -π en la cavidad del anfitrión con el pH.

## 6.5. Bibliografía

1. L. O. Smith, Jr. S. J. Cristol, acidez y basicidad de los compuestos orgánicos en: Reverté (Ed.), Química orgánica, Barcelona 1970, p. 224.
2. P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, Resorcinarenes, Tetrahedron, 52 (1996) 2663-2704.
3. A. R. Mustafina, S. V. Fedorenko, N. A. Makarova, E. Kh. Kazakova, Z.G. Bazhanova, V.E. Kataev, A. I. Konovalov. The Inclusion Properties of a New Watersoluble Sulfonated Calix[4]resorcinarene towards Alkylammonium and N-Methylpyridinium Cations, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem, 40 (2001) 73-76.
4. E. J. Billo, Calculation of binding Constants; en: Excel for chemists: A comprehensive guide, John Wiley & Sons. Boston, 2001, p 349.
5. E. Kh. Kazakova, A. U. Ziganshina, L. A. Muslinkina, J. E. Morozova, N. A. Makarova, A.R. Mustafina, W. D. Habicher, The

- Complexation Properties of the water-Soluble Tetrasulfonatomethylcalix[4]resorcinarene toward  $\alpha$ -aminoacids, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 43 (2002) 65-69.
6. L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca. Hyperquad simulation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species, *Coord. Chem. Rev.* 184 (1999) 311-318.
  7. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constant with the HYPERQUAD suite of programs, *Talanta* 43 (1996) 1739-1753.
  8. R. R. Amirov, Z. T. Nugaeva, A.R. Mustafina, S.V. Fedorenko, V.I. Morozov, E. Kh. Kazakova, W.D. Habicher, A.I. Konovalov. Aggregation and counter ion binding ability of sulfonatomethylcalix[4]resorcinarenes in aqueous solutions. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 240 (2004) 35-43.
  9. V. V. Syakaev, Y. V. Shalaeva, E. Kh. Kazakova, Yu. E. Morozova, Yu. E. Morozova, A. I. Konovalov, Aggregation and complexation in a series of tetramethylenesulfonate-substituted calix[4]resorcinarenes, *Colloid J+*, 74 (2012) 346- 355.
  10. J. B. Rosenholm, B. Lindman, NMR studies of counterion binding in the water-sodium octanoate-pentanol system, *J. Colloid Interface Sci.* 57 (1976) 362
  11. S. Belaid, C. Chachaty, NMR and ESR evidence of molecular aggregates in sodium dibutyl phosphate aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 86 (1982) 277.
  12. G. Khayatian, S. Shariati, Conductance study of the thermodynamics of binding of some macrocyclic polyethers with  $Tl^+$  ion in

- dimethylformamide-acetonitrile mixtures. *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.* 45 (2003) 117-121.
- 13.S. Ahmadzadeh, M. Rezayi, H. Karimi-Maleh, Y. Alias, Conductimetric measurements of complexation study between 4-isopropylcalix[4]arene and  $\text{Cr}^{3+}$  cation in THF-DMSO in THF-DMSO binary, *measurement*, 70(2015)214-224.
- 14.G.H. Rounaghi, E. Razavipanap, Complexation of 4'-nitrobenzo-15-crown-5 with  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{NH}_4^+$  cations in acetonitrile-methanol binary solutions, *J. Incl. Macrocycl. Chem.* 61 (2008) 313-318.
- 15.I.T. Satake, T. Ikenque, T. Takeshita, Conductimetric and potentiometric studies of the association of  $\alpha$ -cyclodextrin with ionic surfactans and their homologs, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2746-2750.
- 16.I.T. Satake, S. Yoshida, K. Hayakawa, T. Maeda, Y. Kusumoto, Conductimetric determination of the association constant of  $\beta$ -cyclodextrin with amphiphilic ions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 3991-3993.
- 17.R. Palepu, V. Reinsborough, Surfactant-cyclodextrin interactions by conductance measurements, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 325-328.
- 18.M. Ashram, Conductance and thermodynamic study of the complexation of ethyl p-tert-butylcalix[4]arene tetraacetate with alkali metal and silver ions in various solvents, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.* 42 (2002) 25-31.
- 19.M. I. Sway, N. Samara, Molar conductance of the complexes of 18-crown-6 with alkaline earth metal ions in methanol+water, *J. Chem. Eng. Data*, 44 (1999) 343-348.

- 20.Y. Takeda, H. Yano, M. Ishibashi, H. Isozumi, A conductance study of alkaly metal ion-15-crown-5, 18-crown-6, and dibenzo-24-crown -8 complexes in propylene carbonate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 72-76.
- 21.F. Jalali, A. Ashrafi, M. Shamsipur, Conductance study of the thermodynamics of complexation of amantadine, rimantadine and aminocyclohexane with some macrocyclic compounds in acetonitrile solution, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.* 61 (2008) 77-82.
- 22.Y. V. Shalaeva, V. V. Yanilkin, Yu. E. Morozova, E. Kh. Kazakova, V. V. Syakaev, N. A. Makarova, V. V. Morozov, A. I. Konovalov, Effect of Structure of Tetrrramethyl Sulfonated Calix[4]resorcinarene Aggregates on Paraquat Redox Reactions, *Colloid J+*, 72 (2010) 262-273.
- 23.A. J. M. Valente, O. Soderman, The formation of host-guest complexes between surfactans and cyclodextrins, *Adv. Colloid Interfac.* 205 (2014) 156-176.
- 24.P. Miecznik, M. Kaczmarek, Ultrasonic investigations of inclusion complexation of  $\alpha$ -cyclodextrin by iodide ions in pseudo-binary aqueous system, *J. Mol. Liq.* 133(2007) 120-124.
- 25.R. Kumar, N. Swarnalatha, R. Mahesh, B. Shanmugapriyan, V. Kannappan, Ultrasonic and spectroscopic studies on hydrogen bonded complexes of aromatic amine and aryl ketones in n- hexane at 303.15 K, *J. Mol. Liq.* 163 (2011)57-63.
- 26.B. S. Santhi, D. Krishnamurthy, V. Kannappan, R. Kumar, Ultrasonic and spectroscopic investigations of hydrogen bonded complexes of aromatic aldehydes with aniline in n-hexane at 303.15 K, *J. Mol. Liq.* 188 (2013) 10-125.

- 27.A. Swasthi, M. Rastogi, J.P. Shukla, Ultrasonic and IR study of molecular association process through hydrogen bonding in ternary liquid mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 215 (2004) 119-127.
- 28.L.F. Heerman, G. A. Rechnitz, Ion-selective Electrode Study of Copper (I) complexes in acetonitrile, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1655-1659.
- 29.K. Granholm, T. Sokalski, A. Lewenstam, A. Ivaska, Ion-Selective electrodes in potentiometric titrations; a new method for processing and evaluating titration data, *Anal. Chim. Acta.* 888 (2015) 36-43.
- 30.G.H. Rounaghi, E. Razavipanap, Thermodynamic behavior of complexation process between benzo-15-crown-5 with  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{NH}_4^+$  cations in acetonitrile-methanol binary media, *J. Incl. Macrocycl. Chem.* 63 (2010) 245-252.
- 31.V. V. Syakaev, E. Kh. Kazakova, J. V. Morozova, Y. V. Shalaeva, S. K. Latypov, A. I. Konovalov, J. Guest controlled aggregation of amphiphilic sulfonatomethylated calix[4]resorcinarenes in aqueous solutions, *Colloid Interf. Sci.* 370 (2012) 19-26.
- 32.E. Kh.Kazakova, N. A. Makarova, A. U. Ziganshina, L. A. Muslinkina, A. A. Muslinkin, W. D. Habicher, Novel water-soluble tetrasulfonatomethylcalix[4]ressorcinarenes, *Tetrahedron Letters* 41 (2001) 10111-10115.
- 33.A. R. Mustafina, S. V. Fedorenko, N. A. Makarova, E. Kh. Kazakova, Z.G. Bazhanova, V.E. Kataev, A. I. Konovalov. The Inclusion Properties of a New Watersoluble Sulfonated Calix[4]resorcinarene towards Alkylammonium and N-Methylpyridinium Cations, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 40 (2001) 73-76.
- 34.J. M. Lehn, R. Meric, J-P Vigneron, M. Cesario, J. Guihem, C. Pascard, Z. Asfari, J. Vicens, Binding of acetylcholine and other

- quaternary ammonium cations by sulfonated calixarenes. Crystal structure of a choline-tetrasulfonated calix[4]arene complex, *Supramol. Chem.* 5 (1995) 97-103.
- 35.D-S. Guo, K. Wang, Y. Liu, Selective Binding behaviors of p-sulfonatocalixarenes in aqueous solution. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* (2008) 1-21.
- 36.A. F. Danil de Namor, I. Abbas, Sulfur-Containing Hetero-Calix[4]pyrroles as Mercury (II) Cation-Selective Receptors: Thermodynamic Aspects, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 5803-5810.
37. N. J. Williams, R. D. Hancock, J. H. Riebenspies, M. Fernandes, A. S. de Sousa, Complexation of Mercury (I) and Mercury (II) by 18-Crown-6: Hydrothermal Synthesis of the Mercuric Nitrite Complex, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 11724-11733.
- 38.M. P. Tracey, K. Koide, Development of a Sustainable Enrichment Strategy for Quantification of Mercury Ions in Complex Samples at the Sub-parts per Billion level, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 14565-14570.





## CONSIDERACIONES GENERALES

---

Los resorcin[4]arenos sulfonados sintetizados en este trabajo, Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA, han sido estudiados para entender su comportamiento y obtener información sobre los procesos que ocurren en solución. El estudio de sus propiedades fisicoquímicas permite entender cómo la estructura del soluto, la naturaleza del solvente y las interacciones intermoleculares, juegan un papel fundamental en las propiedades macroscópicas de la solución.

La naturaleza hidrofílica del borde superior de los resorcin[4]arenos influye en propiedades tan importantes como la solubilidad, propiedades conformacionales y forma de cristalización. Mientras que el carácter hidrofóbico del borde inferior de los dos macrociclos estudiados, Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA, mostró cambios significativos en propiedades tales como volúmenes molares, compresibilidades isentrópicas, viscosidades y conductividades.

La competencia por la formación de puentes de hidrogeno entre el solvente y los grupos hidroxilo del borde superior del macrociclo, determina la forma conformacional predominante en solución de los Na<sub>4</sub>RAs, mientras que la cadena en el borde inferior del macrociclo contribuye a aumentar (Na<sub>4</sub>BRA) o a disminuir (Na<sub>4</sub>SRA) el porcentaje de la forma conformacional de mayor estabilidad (isómero corona). Los resultados mostraron que el Na<sub>4</sub>SRA en D<sub>2</sub>O y CD<sub>3</sub>OD presenta dos formas conformacionales, mientras que el Na<sub>4</sub>BRA solo las muestra en D<sub>2</sub>O. En D<sub>2</sub>O, la conformación corona se encuentra, en ambos casos, en mayor proporción, respecto a la bote, para ambos macrociclos, Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA (98.13% vs 78.7%, respectivamente).

Los macrociclos estudiados son solutos hidrofóbicos, tal como lo mostraron sus valores de  $B_V$ , siendo más hidrofóbico el Na<sub>4</sub>BRA respecto al Na<sub>4</sub>SRA,  $B_V(\text{Na}_4\text{BRA}) > B_V(\text{Na}_4\text{SRA})$ . Este comportamiento fue confirmado por los estudios de viscosidad, en los que se encontró que los coeficientes de Jones-Dole presentan valores altos y positivos. Este comportamiento también se asoció con un efecto formador de la estructura del solvente, cuyos resultados mostraron que  $B(\text{Na}_4\text{BRA}) > B(\text{Na}_4\text{SRA})$ . Los estudios de conductividad corroboraron el efecto formador de estructura de los macrociclos. Los resultados indicaron que  $\lambda^\infty \cdot \eta_0(\text{SRA}^{4-}) > \lambda^\infty \cdot \eta_0(\text{BRA}^{4-})$ , lo que muestra un mayor efecto formador de estructura de los iones BRA<sup>4-</sup> en comparación con los iones SRA<sup>4-</sup>.

El efecto causado por el cambio de un átomo de carbono por uno de azufre en las cadenas alquílicas del borde inferior del macrociclo, logró ser evidenciado en este estudio. Adicionalmente, en el estudio conformacional en D<sub>2</sub>O se evidenció la formación de interacciones intermoleculares soluto-solvente, que promueven una mayor movilidad conformacional del Na<sub>4</sub>SRA respecto al Na<sub>4</sub>BRA. Por otra parte, los estudios de volúmenes y compresibilidades en agua y en DMSO arrojaron que  $V_{\text{int}}^\circ(\text{BRA}^{4-}) > V_{\text{int}}^\circ(\text{SRA}^{4-})$ ;  $\kappa_{s,\phi}^\circ(\text{BRA}^{4-}) > \kappa_{s,\phi}^\circ(\text{SRA}^{4-})$  y  $n_{\text{h}}^\infty(\text{Na}_4\text{SRA}) > n_{\text{h}}^\infty(\text{Na}_4\text{BRA})$ , lo que se traduce en una mayor interacción soluto-solvente por parte del anión SRA<sup>4-</sup> con respecto al BRA<sup>4-</sup>.

Se estudió la naturaleza del solvente y su influencia en las propiedades termodinámicas de la solución de los Na<sub>4</sub>Ras. Los resultados mostraron la naturaleza hidrofóbica de los dos solutos estudiados y, además, se evidenció la importancia de las interacciones en solución, bien sean de van der Waals o de tipo dipolo-dipolo, así como la repercusión del carácter donador-aceptor de los solventes.

En los estudios de acomplejamiento, fue posible apreciar el papel que desempeña la estructura de los componentes de la solución (huésped, anfitrión y solvente) y las interacciones intermoleculares que entre ellos se puedan establecer para dar lugar a la formación del complejo. Los resultados mostraron que el Na<sub>4</sub>SRA es mucho más selectivo que el Na<sub>4</sub>BRA, ya que el primero solo acompleja Hg<sup>2+</sup>, mientras que el segundo mostró afinidad por (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr, LDC, ChCl, Cu<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup>. Por otra parte, la estructura del huésped determina el tipo de interacción y la forma de entrada a la cavidad del anfitrión y el solvente provee el medio donde se pueden solubilizar ambos componentes del sistema huésped-anfitrión.

Factores como el pH de la solución determinan las especies del Na<sub>4</sub>RA que son responsables del acomplejamiento del huésped. Para los complejos [BRA-Ch]<sup>3-</sup>, [BRA-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>3-</sup>, [BRA-LDC]<sup>3-</sup> por ejemplo, se determinó un incremento de las constantes de formación con el pH, que fue explicado por el aumento de la basicidad π de la cavidad del anfitrión a medida que este es desprotonado. Esta propiedad es muy importante, porque provee una herramienta útil para acomplejar y liberar el huésped en el momento deseado. Por ejemplo, el [BRA-LDC]<sup>3-</sup> varía su constante de estabilidad, log β<sub>f</sub>, desde 0,26 a 6,92, en el intervalo de pH entre 7 y 11.

Finalmente, por medio de este trabajo, se puede resaltar la importancia de los resorcin[4]arenos y su versatilidad al lograr ser modificados para obtener derivados con diversas propiedades. Particularmente, la importancia de los Na<sub>4</sub>RA que son solubles en agua. Este estudio muestra que los resor[4]arenos Na<sub>4</sub>BRA y Na<sub>4</sub>SRA pueden ser útiles en potenciales aplicaciones tales como purificación de aguas contaminadas, liberación controlada de medicamentos y en estudios de interés biológico y ambiental.



# GENERAL CONCLUSIONS

---

- The resorcin[4]arenes Na<sub>4</sub>BRA and Na<sub>4</sub>SRA were synthesized with good yields by cyclocondensation and sulfomethylation reactions. The purity of these compounds was better than 98.8%. The TG analysis shows that they are solvated with three water molecules in the amorphous solid state. According with <sup>1</sup>H-NMR analysis, in DMSO both resorcin[4]arenes present a single conformation corresponding to crown isomer, while in water the boat and crown conformations are present. At all temperatures studied the favorite conformation of Na<sub>4</sub>RAs is the crown instead of the boat form.
- The DRX analysis of Na<sub>4</sub>BRA indicated that this compound crystallizes from water in the crown conformation, where its appending groups have the *rccc* configuration. In the crystal packing, the molecules come together to form a linear array based on sodium centers and sulfonated resorcin[4]arenes with a capsule motif and the bilayers are stabilized in the extended structure.
- Na<sub>4</sub>BRA and Na<sub>4</sub>SRA are slightly soluble in water, in EtOH and in MeOH. In these three solvents  $\Delta_{\text{sln}}G_m^\circ > 0$ , being the lowest values in water. The negatives values of  $\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ$  for both solutes in MeOH together with the positives ones in water and in EtOH were interpreted in terms of favorable interactions solute-solvent in MeOH by both the formation of both hydrogen bonds and Van der Waals interactions.
- The volumes study indicate that the Na<sub>4</sub>RAs are hydrophobic solutes and that the hydrophobicity of Na<sub>4</sub>BRA is greater than Na<sub>4</sub>SRA. The smaller values of  $V_{\text{int}}^\circ(i)$  and  $\kappa_{s,\phi}^\circ(i)$  as well as the greater values of  $n_h^\circ(i)$  found for Na<sub>4</sub>SRA compared with those of Na<sub>4</sub>BRA, in water and

in DMSO, indicate that Na<sub>4</sub>SRA is able to interact a greater extent with the solvents molecules. The transfer volumes suggest more favorable solute-solvent interactions in DMSO for both solutes compared with water, probably due to both a hydrophobic effect and the Van der Waals interaction with DMSO.

- The behavior observed for the expansibilities, standard molar compressibilities and solvation numbers with the temperature for both solutes, in water and in DMSO, indicate that in the first case the water structure is weakened as the temperature increase, while in DMSO the results suggest a better structuration of the solvent at high temperatures probably influenced by the electrical field of the ions.
- The high and positives values of the Jones-Dole coefficient in water were explained by the great size of the Na<sub>4</sub>RAs and their steric hindrance, strong interactions solute-solvent by the upper rim of macrocycle and hydrophobic effect by the lower rim. The  $\Delta^\ddagger\mu_2^\circ$  and  $\Delta^\ddagger S_2^\circ$  values indicate that the formation of the activated state is less favorable and more ordered in the presence of Na<sub>4</sub>RAs compared to the ground state, while the positive values of  $\Delta^\ddagger H_2^\circ$  suggesting the breaking of solute-solvent interactions. The enthalpy is the main contributor to the Gibbs free energy of activation.
- Conductivities of Na<sub>4</sub>RAs fitted well to the Quint-Viallard equation. The values obtained for the Walden product show that  $\lambda^\infty \eta_0(\text{SRA}^{4-}) > \lambda^\infty \eta_0(\text{BRA}^{4-})$ , which suggests a greater effect of structuration of BRA<sup>4-</sup> compared to SRA<sup>4-</sup>. The Stokes radii are independent of temperature and show that the hydration shell of BRA<sup>4-</sup> is higher than SRA<sup>4-</sup>. The values  $\Delta^\ddagger H_\lambda(\text{BRA}^{4-}) < \Delta^\ddagger H_\lambda(\text{SRA}^{4-})$  suggests that the

energy needed for the rearrangement of ions and solvents molecules during the charge transport process is lower for  $\text{BRA}^{4-}$ , probably due to a pre-organization caused by hydrophobic effect. The values of  $\Delta^\ddagger H_\lambda$  and  $\Delta^\ddagger G_\lambda$  are similar to the activation parameters of viscous flow for pure water; it indicates that the process of activation of the ionic conduction mainly depends on the properties of the solvent.

- $\text{Na}_4\text{RAs}$  do not present aggregates or ionic pairs formation in the concentration range studied in water. At pH close to 7, the not-deprotonated species predominate in the solution. 1:1 complex formation in water were detected for  $\text{Na}_4\text{BRA}$  with  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ , LDC, ChCl and  $\text{Cu}^{2+}$  and for  $\text{Na}_4\text{SRA}$  with  $\text{Hg}^{2+}$ , while the formation of 1:2 complex was detected for  $\text{Na}_4\text{BRA}$  with  $\text{Pb}^{2+}$ . The binding constants increase with the pH values for the complex  $[\text{BRA}-\text{Ch}]^{3-}$ ,  $[\text{BRA}-\text{(CH}_3)_4\text{N}]^{3-}$  and  $[\text{BRA}-\text{LDC}]^{3-}$  suggesting a greater interactions cation- $\pi$  ( $\text{Na}_4\text{BRA}$  with ChCl and  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ) and CH- $\pi$  interactions ( $\text{Na}_4\text{BRA}$  with LDC) as the pH increases. The above behavior was explained by the increase in the  $\pi$ -basicity on the cavity of the host.





# LISTA DE SÍMBOLOS

---

$\nu$  Frecuencia de vibración en IR

$\delta$  Desplazamiento químico de un núcleo

$K_{conf}$  Constante de equilibrio conformacional

$\Delta_{conf}H^\circ$  Entalpía de interconversión conformacional

$\Delta_{conf}G^\circ$  Energía libre de Gibbs de interconversión conformacional

$\Delta_{conf}S^\circ$  Entropía de interconversión conformacional

R Constante de los gases

X Fracción molar

$B^V, A^V, A, A', B, B', C$  y  $C'$  Parámetros asociados a las ecuaciones de van't Hoff cuadrática y de Grant-Apelblat

$K_s^\circ$  Constante de equilibrio de disolución

$a_{\pm}$  Actividad media

$\gamma_{\pm}$  Coeficiente de actividad medio

z Carga eléctrica del ion

$A_\phi$  Constante de Debye –Hückel para coeficiente Osmótico

I Fuerza iónica

b Parámetro de distancia

a Parámetro de máximo acercamiento entre iones

$N_A$  Número de Avogadro

$\rho$  Densidad

$\rho_0$  Densidad del solvente

$\varepsilon$  Permitividad del solvente

$\varepsilon_0$  Permitividad del vacío

$k$  Constante de Boltzmann

$e$  Carga elemental

$M_0$  Masa Molar del solvente.

$\Delta_{\text{sln}}G_m^\circ$  Energía libre molar de solución

$\Delta_{\text{sln}}H_m^\circ$  Entalpia Molar de solución.

$\Delta_{\text{sln}}S_m^\circ$  Entropía Molar de solución

$\nu_+$  y  $\nu_-$  Número de cationes o aniones por formula de un electrolito

$\zeta_H$  Contribución entálpica

$\zeta_{TS}$  Contribución entrópica

$\epsilon$  Coeficiente de absortividad molar

$V_1$  Volumen molar parcial del solvente

$V_2$  Volumen molar parcial del soluto

$n_1$  Número de moles del solvente

$n_2$  Número de moles del soluto

$V_\phi$  Volumen molar aparente del soluto

$V_\phi^\infty$  Volumen molar aparente dilución infinita

- $V_2^\circ$  Volumen molar estándar
- $M_2$  Masa molecular del soluto
- $m$  Concentración molal
- $S_v$  Pendiente límite de Pitzer-Debye-Hückel (PDH)
- $B_v$  Parámetro experimental en la ecuación de Redlich- Rosenfeld-Meyer (RRM)
- $E_\phi^\circ$  Expansibilidad molar parcial estándar
- $\kappa_s$  Compresibilidad isentrópica de la solución
- $v$  Velocidad del sonido en la solución
- $\kappa_{s,0}$  Compresibilidad isentrópica del solvente
- $v_0$  Velocidad del sonido en el solvente puro
- $\kappa_{s,\phi}$  Compresibilidad isentrópica molal aparente
- $\kappa_{s,\phi}^\circ$  Compresibilidad isentrópica estándar
- $S_\kappa$  Parámetro experimental de la ecuación tipo Masson de compresibilidades
- $n_h$  Número de solvatación
- $n_h^\infty$  Número de solvatación a dilución infinita
- $b_n$  Parámetro experimental de la ecuación de números de solvatación
- A y B Constantes de calibración del densímetro
- $Q$  Cociente entre el periodo de oscilación del tubo en U y el periodo de oscilación de un oscilador de referencia

$f_1$  y  $f_2$  Terminos de corrección de la densidad

$w$  Coeficiente de la pendiente límite de PDH

$k$  Coeficiente de la pendiente límite de PDH

$N_A$  Número de Avogadro

$e$  Carga del electrón

$R$  Constante de los gases

$s_v^*$  Parámetro experimental.

$V^\circ(i)$  Volumen molar parcial estándar del ion

$V_{\text{intr}}^\circ(i)$  Volumen intrínseco del ion

$V_{\text{elec}}^\circ(i)$  Volumen de electrostricción

$V_{\text{estruct}}^\circ(i)$  Volumen de estructura

$V_{\text{inter}}^\circ(i)$  Volumen de interacción

$\Delta_t V_{\text{DMSO} \rightarrow \text{W}}^\circ(i)$  Volúmenes molares parciales estándar de transferencia desde DMSO a agua

$V^\circ(i)_{\text{H}_2\text{O}}$  Volúmenes molares parciales estándar en agua

$V^\circ(i)_{\text{DMSO}}$  Volúmenes molares parciales estándar en DMSO

$u$  Incertidumbre en las medidas

$a, b, a_1$  y  $b_1$  Parámetros empíricos en las ecuaciones de dependencia  $v^\circ$  y

$\kappa_{s,\phi}^\circ$  con la temperatura.

$\eta$  Viscosidad absoluta

$V$  Volumen del líquido que fluye por el capilar de viscosidad

$t$  Tiempo

$r$  Radio del capilar

$l$  longitud del tubo capilar

$g$  Aceleración de la gravedad

$h$  Altura media del capilar

$\eta_0$  Viscosidad del solvente

$\alpha$  y  $\beta$  Constantes del viscosímetro

$\eta_r$  Viscosidad relativa

$c$  Concentración molar

$B$  Coeficiente de Jones-Dole

$A$  Coeficiente de la ecuación de Jones-Dole

$h$  Constante de Planck

$V_1^0$  Volumen molar del solvente

$T$  Temperatura

$\Delta^\ddagger \mu_1^\circ$  Energía molar de activación por mol de solvente.

$\Delta^\ddagger \mu_2^\circ$  Energía de activación por mol de soluto

