

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS TERMOQUÍMICOS DE TRES
ISÓMEROS DE NITROCHALCONA.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN QUÍMICA ORGÁNICA**

PRESENTA:

L.Q. JORGE LUIS TORRES LÓPEZ

ASESORES:

**DR. LUIS FERNANDO ROA DE LA FUENTE (UJAT)
DR. CARLOS ERNESTO LOBATO GARCÍA (UJAT)
DRA. MARIA PATRICIA AMADOR RAMÍREZ (BUAP)**

Cunduacán, Tabasco, Enero de 2022



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



2022 Flores
Año de Magón

DIRECCIÓN

21 enero de 2022

**LIC. JORGE LUIS TORRES LÓPEZ
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ORGÁNICA
P R E S E N T E.**

Por medio de la presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS TERMOQUÍMICOS DE TRES ISÓMEROS DE NITROCHALCONA**" en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestra en Ciencias con Orientación en Química Orgánica.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

**DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN
DIRECTOR**



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

DR'GDP/M'NLB
C.c.p.- Archivo

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

28 de enero de 2022, Cunduacán, Tabasco.


CARTA DE AUTORIZACIÓN

A quien corresponda:

En la ciudad de Cunduacán, Tabasco, el día 28 del mes de Enero del año 2022 el que suscribe: **Jorge Luis Torres López** alumno del programa de Maestría en Ciencias con Orientación en Química Orgánica, número de matrícula **132A18004** adscrito en la División Académica de Ciencias Básicas, se manifiesta que es el autor original del presente trabajo de tesis bajo la dirección de: Dr. Luis Fernando Roa de la Fuente, Dr. Carlos Ernesto Lobato García y la Dra. María Patricia Amador Ramírez y ceden los derechos del trabajo titulado: **"DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS TERMOQUÍMICOS DE TRES ISÓMEROS DE NITROCHALCONAS"**, a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para su difusión confines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficos o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: quimb51jl@gmail.com. Si el permiso se otorga al usuario, deberá el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ATTE.


L.Q. Jorge Luis Torres López

Pasante de la Maestría en Ciencia con Orientación en Química Orgánica

Matrícula: 132A18004

El presente trabajo de tesis se llevó a cabo en los laboratorios de Química Orgánica de la División Académica de Ciencias Básicas de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; así como también en el Laboratorio de termoquímica de la facultad de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, y en el laboratorio de termodinámica química del departamento de química del Centro de Investigaciones Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), bajo la dirección del Dr. Luis Fernando Roa de la Fuente, el Dr. Carlos Ernesto Lobato García y la Dra. María Patricia Amador Ramírez. Además, de la colaboración especial del Dr. Aarón Rojas Aguilar del departamento de química del Cinvestav. Se contó con el apoyo económico recibido por CONACyT con No. 447166, además de beca de viáticos de la División Académica de Ciencias Básicas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

DEDICATORIA:

Este trabajo está dedicado a todos y cada una de las personas que han creído en mí y me han impulsado a seguir adelante. Gracias de todo corazón.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

AGRADECIMIENTOS:

A Dios primeramente por darme la vida, las fuerzas y la entereza para concluir con este trabajo.

Al Dr. Luis Fernando Roa de la Fuente, quien me alentó día a día y estuvo ahí en las dificultades.

Al Dr. Carlos Ernesto Lobato García, pues es un ejemplo para mí de dedicación y pasión por el trabajo.

A la Dra. Patricia Amador Ramírez, porque es gracias a sus muchos regaños, consejos y ejemplo que pude salir avante de este gran reto.

A mis padres por ser los mejores amigos del mundo, los quiero demasiado.

A mis familiares en general, gracias por sus muestras de cariño.

A mis amigos, por ser grandes personas que han influenciado positivamente en mí.

A la DACB por ser mi casa por tantos años, por todas las facilidades y apoyos recibidos.

ÍNDICE GENERAL

Índice Temático	i
Índice de Tablas	iv
Índice de Figuras	vi
Índice de Esquemas	viii
Índice de Ecuaciones	ix
Resumen	x
Abstract	xi
Índice de Productos	xii
Estructuras cristalinas	xiii

ÍNDICE TEMÁTICO

Capítulo 1: Introducción	1
1. Introducción	2
Capítulo 2: Marco teórico	4
2. Marco teórico	5
2.1 Generalidades de las chalconas	5
2.2 Termoquímica: generalidades	6
2.3 Importancia de las propiedades termoquímicas	8
2.3.1 Entalpías de formación	8
2.3.2 Capacidad calorífica	9
2.3.3 Entalpías de cambios de fase	10
2.4 Métodos experimentales de obtención de las Propiedades Termoquímicas	12
2.4.1 Calorimetría de combustión	13
2.4.1.1 Calibración del calorímetro	14
2.4.1.2 Cálculo de incremento de temperatura	15
2.4.1.3 Determinación del calor de combustión estándar	16
2.4.1.4 Determinación de entalpías de formación a partir de la energía de combustión	19
2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido	20
2.4.2.1 Calibración del DSC	20
2.4.2.2 Fundamento teórico de la determinación de pureza, entalpía y temperatura de fusión por DSC	21
2.4.2.3 Fundamento teórico de la determinación de capacidad calorífica por DSC	23
2.4.3 Termogravimetría	23

2.5 Métodos de Estimación: Parte I	25
2.5.1 Método de aditividad de grupo tipo Benson	25
Capítulo 3: Antecedentes	29
3. Antecedentes	30
3.1 La importancia de las chalconas en la actividad biológica	30
3.2 Importancia de las chalconas como intermediarios de síntesis	32
3.3 Termoquímica: Correlación Energía-Estructura	34
3.4 Métodos de Estimación: Parte II	39
Capítulo 4: Justificación	41
4. Justificación	42
Capítulo 5: Objetivos	44
5. Objetivos	45
5.1 Objetivo general	45
5.2 Objetivos particulares	45
Capítulo 6: Desarrollo experimental	46
6. Desarrollo experimental	47
6.1 Obtención de la 2-NCh y la 4-NCh mediante condensación de Claisen-Schmidt	47
6.2 Obtención de pureza, entalpías de fusión y capacidades caloríficas mediante el DSC	48
6.2.1 Calibración del DSC7	48
6.2.2 Determinación de pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión de las 2-NCh, 3-NCh y la 4-NCh	49
6.2.3 Determinación de las capacidades caloríficas	50
6.3 Determinación de entalpía de vaporización y sublimación mediante TGA	52
6.4 Determinación de entalpías de formación mediante combustión en bomba estática semi-micro	54
6.5 Cálculo de parámetros mediante estimaciones utilizando el método Benson para la 3-NCh	57
Capítulo 7: Resultados y discusión	60
7. Resultados y discusión	61
7.1 Rendimiento de reacción y caracterización espectroscópica de la 2-NCh y la 4-NCh	61
7.2 Resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión de la 2-NCh y la 4-NCh	65
7.3 Resultados de capacidad calorífica de la 2-NCh y la 4-NCh mediante DSC	69
7.4 Resultados de entalpía de evaporización y sublimación por TGA de la 2-NCh y la 4-NCh	72
7.5 Resultados de entalpía de formación en fase sólida y entalpía de combustión para la 2-NCh y la 4-NCh	78

7.6 Resultados de las estimaciones para la 3-Nitrochalcona	82
7.7 Comparación de los resultados obtenidos de la 2-NCh , 3-NCh y 4-NCh	85
7.8 Aplicación de las entalpías de formación: Resultados de cálculos de entalpía de reacción	88
Capítulo 8: Conclusión	90
8.Conclusión	91
Capítulo 9: Bibliografía	93
9.Bibliografía	94
Capítulo 10: Anexos	98
10.Anexos	99
10.1 Termograma característico de la 3-Nitrochalcona para la determinación de pureza	99
10.2 Espectros de COSY , HSQC y HMBC para la 2-Nitrochalcona	100
10.3 Espectros de COSY , HSQC y HMBC para la 4-Nitrochalcona	103
10.4 Comparación de los valores experimentales y los de estimación para la 4-Nitrochalcona	106

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Entalpías de formación en el estado gaseoso en T=298.15K de los isómeros de fórmula C ₅ H ₁₂ (en kJ/mol)	9
Tabla 2.2: Comparación de estabilidad de isómeros del 1-hexeno	9
Tabla 3.1: Entalpías de formación en fase condensada de los isómeros amino tolueno a 298.15K	34
Tabla 3.2: Valores de entalpías de formación en fase gaseosa de compuestos heterocíclicos a 298.15K	37
Tabla 3.3: Valores de $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ y $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ para los isómeros de nitroacetofenona a 298.15K	37
Tabla 6.1: Entalpía de formación ($\Delta_f H_m^\circ$) en fase gaseosa para la 3-Nitrochalcona	57
Tabla 6.2: Capacidades caloríficas (C_p°) en fase sólida para la 3-Nitrochalcona	58
Tabla 6.3: Cálculo de entalpía de fusión ($\Delta_{\text{fus}} H$) para la 3-Nitrochalcona	58
Tabla 6.4: Valores de ϕ y σ de la 3-NCh	59
Tabla 7.1: Rendimientos obtenidos en la síntesis de la 2-Nitrochalcona y la 4-Nitrochalcona	61
Tabla 7.2: Resultados iniciales obtenidos de la evaluación de pureza de los dos isómeros de las nitrochalconas	65
Tabla 7.3: Resultados de pureza, T_{fus} y $\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ$ para la 2-Nitrochalcona	66
Tabla 7.4: Resultados de pureza, T_{fus} y $\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ$ para la 4-Nitrochalcona	67
Tabla 7.5: Resultados de C_p (s) para la 2-NCh y la 4-NCh en el intervalo de 295 a 395 K	71
Tabla 7.6: Datos obtenidos de los experimentos de vaporización para la 2-Nitrochalcona	73
Tabla 7.7: Datos obtenidos de los experimentos de vaporización para la 4-Nitrochalcona	74
Tabla 7.8: Resultados de entalpía de vaporización y sublimación para las nitrochalconas a T=298.15K	75
Tabla 7.9: Resultados obtenidos de entalpías de formación molar estándar en fase sólida y gaseosa de los compuestos en estudio a 298.15K	76
Tabla 7.10: Datos obtenidos de los siete experimentos de combustión de la 2-NCh de donde se obtuvo la energía de combustión de la reacción Idealizada	79
Tabla 7.11: Datos obtenidos de los siete experimentos de combustión de la 2-NCh de donde se obtuvo la energía de combustión de la reacción Idealizada	80
Tabla 7.12: Resultados de $\Delta_c U_m^\circ$, $\Delta_c H_m^\circ$ y $\Delta_f H_m^\circ$ a 298.15K en fase cristalina	81
Tabla 7.13: Entalpía de formación en fase sólida para la 3-Nitrochalcona a	82

298.15K	
Tabla 7.14: Cálculo de entalpía de fusión ($\Delta_{fus}H^{\circ}$) para la 3-Nitrochalcona a 298.15K	82
Tabla 7.15: Cálculo de entropía (Δ_mS) para la 3-NCh	83
Tabla 7.16: Entalpía de formación en fase gaseosa para 3-NCh a 298.15K	83
Tabla 7.17: Estimación de las capacidades caloríficas en fase sólida para la 3-NCh a 298.15K	84
Tabla 7.18: Comparación de las $\Delta_fH^{\circ}(cr)$ de la 2-NCh, 3-NCh y 4-NCh a 298.15K	85
Tabla 7.19: Comparación de T_{fus} y $\Delta_{fus}H^{\circ}_m$ de la 2-NCh, 3-NCh y 4-NCh	85
Tabla 7.20: Comparación de los valores calculados de $\Delta_fH^{\circ}(g)$ y $C_p(s)$ a 298.15K de la 2-NCh, 3-NCh y la 4-NCh	86
Tabla 7.21: Resumen de los parámetros termoquímicos obtenidos para la 2-NCh, 3-NCh y la 4-NCh mediante técnicas experimentales y métodos de estimación a 298.15K	86
Tabla 10.1: Entalpía de formación en fase sólida para la 4-NCh a 298.15K	106
Tabla 10.2: Entalpía de formación en fase gaseosa para la 4-NCh a 298.15K	106

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura general de las chalconas	5
Figura 2.2. Termograma característico obtenido en una reacción de combustión	17
Figura 2.3. Efecto de la pureza sobre el endoterma de fusión	23
Figura 2.4. Grafico típico de van't Hoff para una muestra de ferroceno purificado	24
Figura 3.1. Chalconas sintetizadas y evaluadas por actividad antiinflamatoria	30
Figura 3.2. Estructura de Pauferrol B (2) y Pauferrol C (3)	31
Figura 3.3. Estructuras de la α -D-glucoheptono-1,4-lactona (GH) y la α , β - glucooctanoico-1,4-lactona (GO)	35
Figura 3.4. Diferencias en las entalpías de formación para compuestos heterocíclicos que contienen oxígeno y azufre	36
Figura 6.1. Termograma característico de indio obtenido durante los experimentos	48
Figura 6.2. Fotografía del equipo de DSC7 Perkin Elmer del CINVESTAV	49
Figura 6.3. Termograma característico para determinación de la capacidad calorífica	50
Figura 6.4. (a)Fotografía del sistema termogravimétrico TGA/DSC Q600. (b)Esquema de las partes que constituyen el TGA/DSC	53
Figura 6.5. Partes generales de un calorímetro de combustión	54
Figura 7.1. Espectro de RMN ^1H de la 2-Nitrochalcona	62
Figura 7.2. Espectro de RMN ^{13}C de la 2-Nitrochalcona	62
Figura 7.3. Espectro de RMN ^1H de la 4-Nitrochalcona	63
Figura 7.4. Espectro de RMN ^{13}C de la 2-Nitrochalcona	63
Figura 7.5. Termograma representativo de la 2-NCh, donde se puede apreciar los valores de la pureza, temperatura y entalpía de fusión, obtenidos por DSC	66
Figura 7.6. Termograma representativo de la 4-NCh, donde se puede apreciar los valores de la pureza, temperatura y entalpía de fusión, obtenidos por DSC	67
Figura 7.7. Estudio de difracción de rayos X para la 2-NCh	68
Figura 7.8. Curvas de capacidad calorífica en función de la temperatura para las dos Nitrochalconas en el intervalo de temperatura de 295 a 395 K	69
Figura 7.9. Termograma de los experimentos obtenidos en el DSC 7 para la determinación de las capacidades caloríficas en fase sólida de la 2-NCh (a) y de la 4-NCh (b)	70
Figura 7.10. Graficas de $\ln v$ contra $1/T$, obtenido por los datos de pérdida de masa en TGA para la 2-NCh y la 4-NCh	72
Figura 7.11. Termogramas de la 2-NCh (a) y la 4-NCh (b) donde la línea verde	77

representa la pérdida de masa, la línea azul el flujo de energía en función del tiempo o señal del TGA y la línea roja la pendiente de la pérdida de masa.

Figura 10.1. Termograma de la 3-NCh para la determinación de pureza por DSC	99
Figura 10.2. Espectro ^1H - ^1H COSY para la 2-NCh	100
Figura 10.3. Espectro ^1H - ^{13}C HSQC para la 2-NCh	101
Figura 10.4. Espectro ^1H - ^{13}C HMBC de la 2-NCh	102
Figura 10.5. Espectro ^1H - ^1H COSY para la 4-NCh	103
Figura 10.6. Espectro ^1H - ^{13}C HSQC para la 4-NCh	104
Figura 10.7. Espectro ^1H - ^{13}C HMBC de la 4-NCh	105

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ÍNDICE DE ESQUEMA

Esquema 2.1. Relación de las propiedades termoquímicas con la estructura molecular	7
Esquema 2.2. Esquema general de una reacción química reversible	9
Esquema 2.3. Relación entre las entalpías de cambio de fase	12
Esquema 2.4. Métodos experimentales de obtención de parámetros termoquímicos	13
Esquema 2.5. Etapas en la cual se divide el proceso de combustión	17
Esquema 2.6. Proceso para determinar el ΔU_{BP} y las correcciones al pasar de condiciones de la bomba al estado estándar (298.15 K)	19
Esquema 3.1. Síntesis general de las nitrochalconas por condensación Claisen-Schmidt	31
Esquema 3.2. Síntesis general de 1,2,3-triazol	32
Esquema 3.3. Síntesis de la 2-aminochalcona en un solo paso (One-Pot)	32
Esquema 3.4. Esquema empírico de para la estimación de $\Delta_f H_m (g)$	37
Esquema 4.1. Isómeros de nitrochalconas a caracterizar fisicoquímicamente	43
Esquema 6.1. Esquema general de las síntesis de la 2-NCh y la 4-NCh respectivamente	47
Esquema 8.1. Orden creciente de estabilidad, usando como criterio la entalpía de formación.	91

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2.1	9
Ecuación 2.2	10
Ecuación 2.3	10
Ecuación 2.4	10
Ecuación 2.5	10
Ecuación 2.6	11
Ecuación 2.7	12
Ecuación 2.8	16
Ecuación 2.9	17
Ecuación 2.10	18
Ecuación 2.11	19
Ecuación 2.12	20
Ecuación 2.13	20
Ecuación 2.14	20
Ecuación 2.15	21
Ecuación 2.16	21
Ecuación 2.17	23
Ecuación 2.18	23
Ecuación 2.19	24
Ecuación 2.20	25
Ecuación 2.21	26
Ecuación 2.22	26
Ecuación 2.23	26
Ecuación 3.1	39
Ecuación 3.2	39
Ecuación 3.3	40
Ecuación 6.1	52
Ecuación 6.2	53
Ecuación 6.3	55
Ecuación 6.4	56
Ecuación 6.5	56
Ecuación 6.6	57
Ecuación 6.7	57
Ecuación 7.1	69
Ecuación 7.2	69
Ecuación 7.3	75
Ecuación 7.4	78

RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis de las nitrochalconas: (*E*)-1-(2-nitrofenil)-3-fenilpropil-2-en-1-ona (2-nitrochalcona), (*E*)-1-(4-nitrofenil)-3-fenilpropil-2-en-1-ona (4-nitrochalcona) mediante condensación de Claisen-Schmidt. Posteriormente se procedió a realizar recristalizaciones sucesivas con la finalidad de obtener una pureza mayor al 99.0%. Una vez obtenida dicha pureza se procedió a determinar los parámetros termoquímicos más importantes.

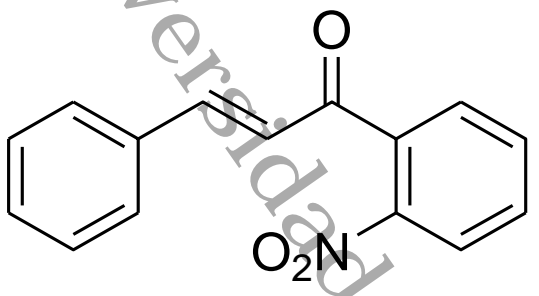
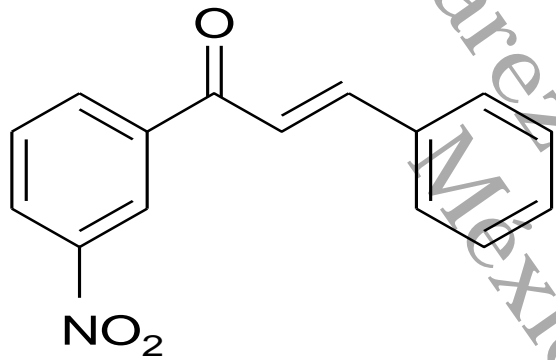
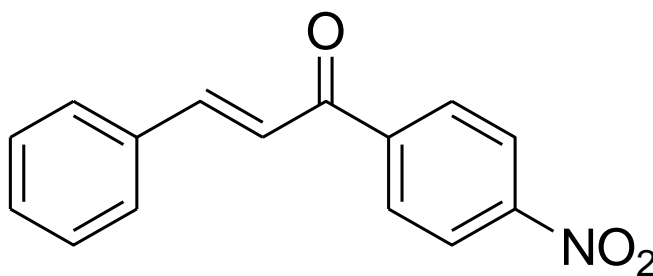
Se determinó la energía de combustión, la entalpía de combustión y de formación utilizando calorimetría de combustión. También se determinó la pureza, la entalpía de fusión, capacidades caloríficas y la temperatura de fusión mediante calorimetría diferencial de barrido. Finalmente, se obtuvieron la entalpía de vaporización y sublimación por termogravimetría. Adicionalmente, se obtuvo mediante métodos de estimación los parámetros termoquímicos de la (*E*)-1-(3-nitrofenil)-3-fenilpropil-2-en-1-ona (3-nitrochalcona). Lo cual permitió hacer un análisis energía-estructura utilizando como criterio de estabilidad a la energía de formación.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of nitrochalcones was carried out: (E) -1- (2-nitrophenyl) -3-phenylpropyl-2-en-1-one (2-nitrochalcone), (E) -1- (4-nitrophenyl)) -3-phenylpropyl-2-en-1-one (4-nitrochalcone) by means of Claisen-Schmidt condensation. Subsequently, successive recrystallizations were carried out in order to obtain a purity higher than 99%. Once this purity was obtained, the most important thermochemical parameters were determined.

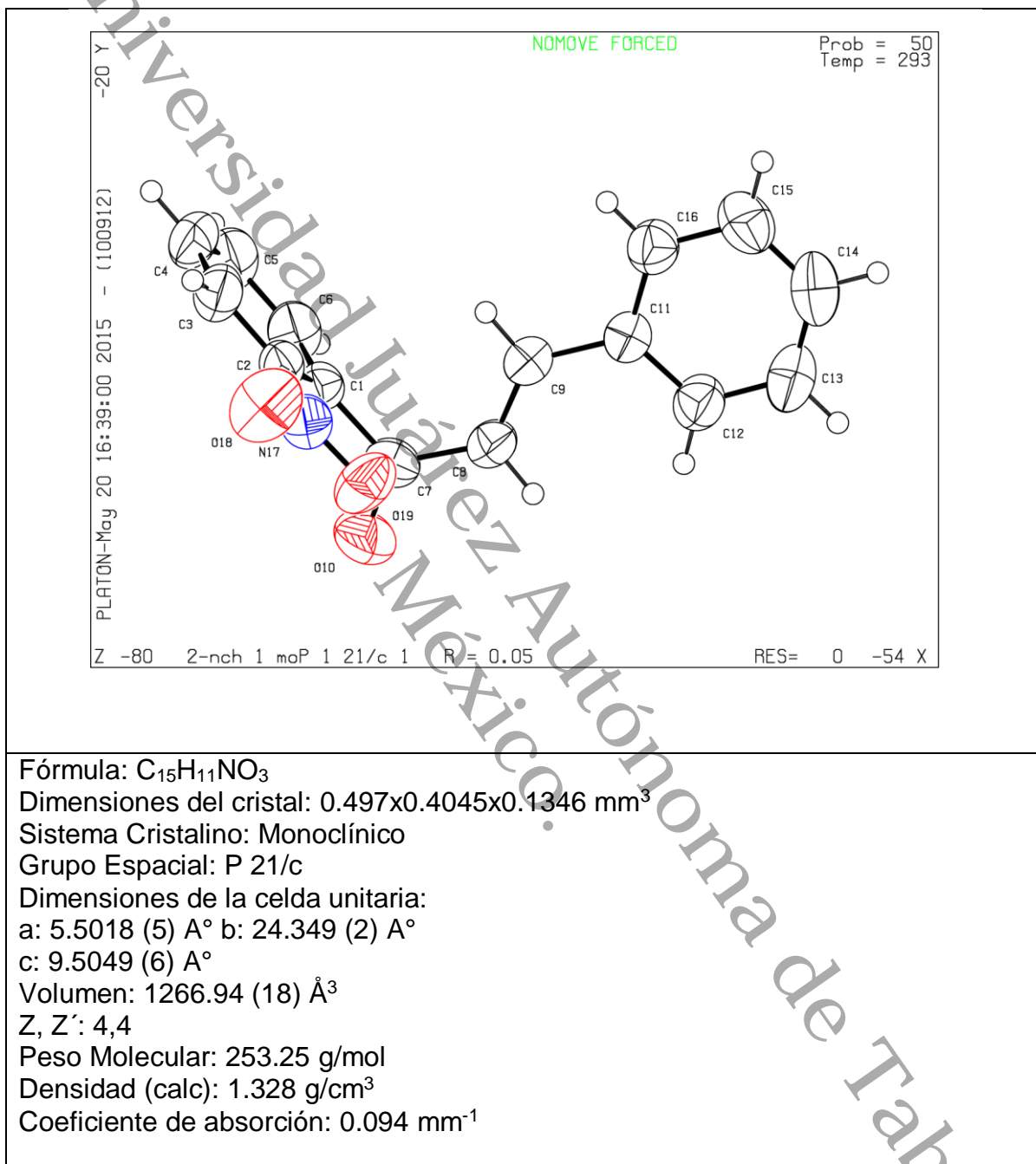
The combustion energy, combustion enthalpy and formation enthalpy were determined using combustion calorimetry, purity, enthalpy of fusion, heat capacities and melting temperature were also determined by differential scanning calorimetry and finally the enthalpy was obtained of vaporization and sublimation by thermogravimetry. Additionally, the thermochemical parameters of (E) -1- (3-nitrophenyl) -3-phenylpropyl-2-en-1-one (3-nitrochalcone) were obtained by estimation methods. This allowed us to make an energy-structure analysis using the energy of formation as a criterion of stability.

ÍNDICE DE PRODUCTOS

COMPUESTO	NOMBRE
	(E)-1-(2-nitrofenil)-3-fenilpropil-2-en-1-ona (2-nitrochalcona)
	(E)-1-(3-nitrofenil)-3-fenilpropil-2-en-1-ona (3-nitrochalcona)
	(E)-1-(4-nitrofenil)-3-fenilpropil-2-en-1-ona (4-nitrochalcona)

NOTA: En esta tesis se utilizó la contracción 2-NCh, 3-NCh y 4-NCh para referirse a la 2-Nitrochalcona, 3-Nitrochalcona y la 4-Nitrochalcona respectivamente, por fines de simplicidad.

ESTRUCTURAS CRISTALINAS



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Sin duda alguna en el ámbito de la química, la síntesis de compuestos orgánicos representa un campo vasto de trabajo, ya que la gran mayoría de productos que son comercializados en la actualidad, tales como: medicamentos, polímeros, colorantes, cosméticos y productos agrícolas son obtenidos *vía* síntesis orgánica. Los productos finales que tienen una aplicación específica, generalmente se obtienen de moléculas orgánicas de menor tamaño, es decir, éstas son utilizadas como intermediarios sintéticos para la obtención de moléculas estructuralmente más complejas.

En el área de síntesis orgánica se buscan metodologías óptimas para la síntesis de compuestos orgánicos, estos estudios aunados a la determinación de las propiedades termoquímicas de los compuestos puros, como son entalpías de formación estándar, capacidades caloríficas, entalpías de fusión, entre otras, permiten conocer más la relación entre la estructura molecular y estabilidad de una familia de compuestos. Además estas propiedades sirven como punto de partida para estudiar el equilibrio de las reacciones y encontrar así las condiciones óptimas (junto con estudios cinéticos), para poder escalar las reacciones de síntesis a nivel industrial.

Una familia de compuestos orgánicos importantes la constituyen las chalconas, las cuales son moléculas ampliamente utilizadas como intermediarios en síntesis orgánica y de probada actividad biológica. Estos compuestos han sido ya sintetizados por métodos tradicionales y además se han encontrado condiciones amigables para el medio ambiente para su síntesis¹; sin embargo poco se ha realizado referente a una caracterización termoquímica.

Cabe mencionar que quizá una de las razones por las que este tipo de estudios no se realiza, sobre todo hablando de moléculas orgánicas, es que para una exacta medición de sus propiedades termoquímicas, se requiere que el compuesto tenga una pureza molar superior al 99.0%, lo que representa un reto y no siempre es posible alcanzarlo. Además de que la mayoría de pruebas experimentales a las que son sometidas tienen que ver con un barrido de temperatura y muchas moléculas orgánicas no lo soportan y se tienden a descomponer. No obstante, de manera alternativa a los estudios experimentales se han desarrollado otras metodologías teóricas, como son las estimaciones que toman en cuenta la contribución energética de cada grupo funcional o los enlaces en las moléculas, y los cálculos teóricos que se fundamentan en los principios de la mecánica cuántica. Estas metodologías alternativas no tienen el grado de confiabilidad de los estudios experimentales, sin embargo, se han ido afinando cada vez más, obteniendo a través de ellas valores de propiedades termoquímicas más exactas y

Capítulo 1

aceptables en comparación a los experimentales. La mejora a los métodos de estimación se logra al tener una mayor base de datos experimentales, ya que, por ejemplo, para obtener la contribución energética de un grupo funcional se requiere tener un conjunto de valores obtenidos por métodos experimentales altamente confiables de compuestos similares que contengan tal grupo funcional. De ahí la importancia de seguir trabajando para obtener más datos termoquímicos de forma experimental.

La termoquímica está avocada a la medición exacta e interpretación de los cambios de energía y temperatura, que acompañan a los procesos físicos y químicos de diferente índole. La determinación de la capacidad calorífica de una sustancia o la medición del cambio de entalpía que acompaña la disolución de un sólido o a la combustión de un compuesto son importantes, ya que a través de la interpretación adecuada es posible asociarlos a efectos energéticos propios de la estructura del compuesto. En consecuencia, esta disciplina además de proporcionar los datos experimentales para la compilación de tablas exhaustivas de valores, a partir de las cuales puede calcularse el calor asociado a un proceso químico, debe ser capaz de correlacionar tales resultados experimentales con la estructura molecular. Como sabemos, estructura y energía son dos de los conceptos más fundamentales en la química y que están íntimamente relacionados, ya que la energía asociada con una estructura en particular depende de los átomos, los tipos de enlaces, ángulos de enlace y ángulos de torsión que forman la estructura molecular.

En este trabajo de tesis se realizó una caracterización termoquímica completa (temperatura y entalpía de fusión, capacidad calorífica, entalpía de vaporización y/o sublimación, entalpía molar estándar de formación en fase cristalina y gaseosa) de dos isómeros de nitrochalconas, además de la estimación de dichos parámetros de otro isómero. Dichos parámetros termoquímicos nos permiten tener una mayor comprensión de este tipo de compuestos; como por ejemplo, saber si la reacción donde participan es exotérmica o endotérmica, permite conocer si la reacción está favorecida a altas o a bajas temperaturas, lo que a su vez sirve como base para el estudio del equilibrio químico en una reacción. Por otro lado, la realización de este análisis termoquímico de estos tres isómeros de nitrochalconas, permite determinar una correlación energía-estructura lo que abre una puerta a un conocimiento más profundo de estos compuestos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

**CAPÍTULO 2:
MARCO TEÓRICO**

2. MARCO TEÓRICO.

2.1. Generalidades de las chalconas.

Las chalconas y sus derivados son compuestos polifenólicos provenientes de la familia de los flavonoides los cuales presentan una estructura general según muestra la Figura 2.1; son parte de un grupo selecto de compuestos orgánicos con gran actividad farmacológica reportada en numerosos trabajos. Cabe mencionar que existen plantas que se han usado tradicionalmente con fines terapéuticos y que contienen a este tipo de compuestos, algunos de estos se han aislado y caracterizado estructuralmente, además de que también se han sintetizado muchos compuestos de este tipo y en algunos casos la síntesis se ha desarrollado bajo los principios de la química verde.¹

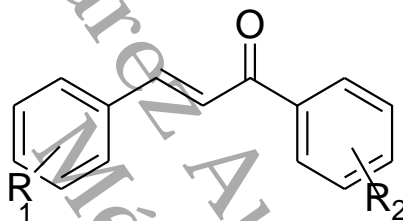


Figura 2.1. Estructura general de las chalconas

Cabe mencionar que aunque se han sintetizado y analizado las propiedades biológicas de muchas de ellas, poco se ha hecho referente a un estudio termoquímico que nos permita conocer más acerca de sus propiedades fisicoquímicas. En el siguiente apartado abordaremos más sobre la importancia de estos compuestos. Ahora cabe preguntar, ¿Qué son los estudios termoquímicos y dónde radica su importancia?, es de lo que hablaremos en el siguiente apartado.

2.2. Termoquímica: generalidades.

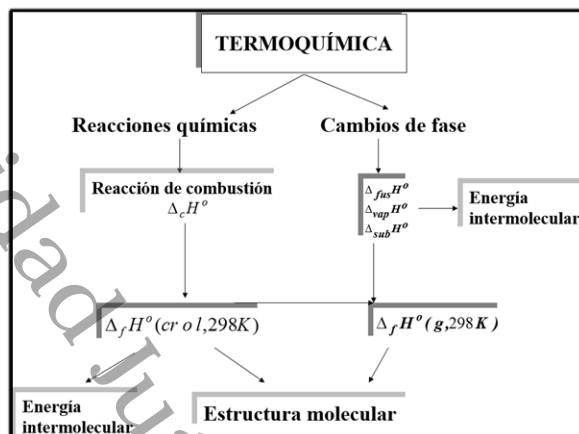
La termodinámica química se fundamenta en la aplicación de las leyes de la termodinámica a los procesos en los que se producen transformaciones químicas. La aplicación específica de la primera ley de la termodinámica a los procesos químicos permitió crear una nueva disciplina, *la termoquímica*. Esta se define de manera general como “*el estudio de las transferencias de energía en forma de calor en procesos fisicoquímicos, como son cambios de fase o reacciones químicas*”.²

El origen de la termoquímica se remonta al período de 1780-1840, cuando Lavoisier, Laplace y Hess hicieron las primeras mediciones de la variación de la energía involucrada en las reacciones químicas³. Posteriormente, en la segunda mitad del siglo XIX, se pensó que la afinidad o fuerza motriz de una reacción química estaba determinada únicamente por el calor de reacción y, en un esfuerzo por cuantificar dichas afinidades químicas, Thomsen y Berthelot midieron la variación de la energía que acompañaba a un gran número de reacciones.^{4,5}

El interés en la termoquímica tuvo un nuevo repunte a finales de 1920, cuando se entendió que el desarrollo futuro de la tecnología química dependería de la existencia de una base confiable de datos fisicoquímicos, los cuales estaban resumidos en *The International Critical Tables*⁶, sin embargo estos datos fueron apenas suficientes para el cálculo de balances de energía en reacciones químicas de interés tecnológico, y resultaron totalmente inadecuados para una correcta evaluación de las constantes de equilibrio.⁵ A raíz de este hecho se entendió que era importante que la exactitud de los datos termoquímicos aumentara en un orden de magnitud, para la posterior aplicación en la generación de valores confiables de las mencionadas constantes de equilibrio.

En general, las reacciones químicas son acompañadas por una transferencia de calor o por variaciones de temperatura, y en algunos casos por ambos, estos efectos son manifestaciones de las diferencias en la estructura molecular y, por tanto, en la energía de los productos y reactivos. La termoquímica se encarga de estudiar a detalle los fenómenos asociados a la transferencia de energía en reacciones químicas, cambios de estado de la materia y de algunos procesos físicos que se encuentran relacionados con éstos; también propone leyes experimentales y establece teorías basándose en la fisicoquímica con la finalidad de que los fenómenos que involucran cambios de energía sean comprensibles. La termoquímica tiene como objetivo evaluar e interpretar cambios energéticos presentes en los procesos físicos y químicos que sufre la materia como en transiciones de fase o en reacciones químicas, estas variaciones energéticas son de suma importancia porque permiten relacionar la energía con la estructura molecular o determinar energías de enlace⁷. En el esquema siguiente (Esquema

2.1) se presenta las áreas de estudio de la termoquímica, esto es, la energía asociada a los cambios de fase ya las reacciones químicas, así como la relación de estas energías con la estructura molecular.



Esquema 2.1. Relación de las propiedades termoquímicas con la estructura molecular.

Es tarea de la termoquímica encontrar alguna relación entre las características de la estructura de las moléculas y la energía. Las propiedades macroscópicas de las sustancias son reflejo de su estructura interna y sus características microscópicas; es en este punto donde la termoquímica cobra importancia ya que una propiedad termoquímica es el producto de una gran cantidad de eventos microscópicos que se promedian estadísticamente.^{4,5} Estas propiedades pueden obtenerse por tres diferentes formas, como son: métodos experimentales, métodos de estimación y cálculos teóricos. De todos estos métodos, el que proporciona los valores más confiables es la determinación experimental.

En el siguiente apartado se presenta de manera más detallada la importancia de estas propiedades.

2.3. **Importancia de las propiedades termoquímicas.**

2.3.1. Entalpías de formación.

Entre las propiedades termoquímicas más importantes se encuentra la entalpía molar estándar de formación ($\Delta_f H^\circ_m$), la cual se define para un compuesto puro a una temperatura T , como la variación de entalpía para el proceso en el que se forma un mol del compuesto en su estado estándar a la temperatura T , a partir de sus elementos separados, en sus estados estándar a la temperatura T .⁷ Para la mayoría de compuestos estas reacciones de formación no se pueden efectuar experimentalmente, sin embargo su $\Delta_f H^\circ_m$ se puede determinar a partir del valor de energía de combustión experimental del compuesto, a partir de otras reacciones o por cálculos teóricos. Esto es posible, porque la entalpía es una propiedad termodinámica, cuya variación es independiente de la trayectoria seguida, siempre y cuando los estados inicial y final estén bien determinados (función de estado).⁹

La información que proporcionan las entalpías estándar de formación es esencial a nivel industrial, ya que con base en éstas y otras propiedades fisicoquímicas de los compuestos que intervienen en una reacción (por ejemplo constantes cinéticas), se pueden diseñar y desarrollar nuevos procesos u operaciones, así como optimizar tecnologías existentes. En el área de investigación permiten determinar por ejemplo, energías de enlace, la contribución energética de un grupo funcional a una molécula determinada, energías de isomerización, etc. Así también es posible correlacionar las propiedades estructurales y energéticas de los compuestos.^{4,7-9}

Por otro lado, cuando se comparan isómeros, la entalpía de formación puede servir como un criterio de estabilidad termodinámica relativa,¹⁰ donde un valor de $\Delta_f H^\circ$ entre más negativo sea, significa para la molécula una mayor estabilidad. Para el caso de que las moléculas no sean isómeros, la estabilidad relativa se determina a partir de la energía de Gibbs de formación, $\Delta_f G^\circ$.¹⁰ Una aplicación particular del uso de las $\Delta_f H^\circ$, en el análisis de estabilidad de isómeros, es el trabajo de hace ya algunos años (en 1986) de J. B. Pedley *et al*,¹¹ los cuales compararon diversas moléculas relacionando la energía calculada con la estructura de las moléculas, para luego establecer un criterio de estabilidad entre los compuestos analizados. Uno de los compuestos analizados fue el pentano (C_5H_{12}) y dos de sus isómeros, donde se encontró experimentalmente que los alcanos entre más ramificados, son más estables (ver Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Entalpías de formación en el estado gaseoso en $T = 298.15 \text{ K}$ de los isómeros de fórmula C_5H_{12} (en kJ/mol)

Compuesto	Entalpía ($\Delta_f H^\circ$)
Pentano	-146.8
2-Metilbutano	-153.7
2,2-Dimetilpropano	-167.9

Otro ejemplo fue la comparación de varios isómeros del hexeno (C_6H_{12}) donde encontraron que el isómero más estable era el que presentaba el doble enlace más ramificado. Aumentando la entalpía de formación según la cantidad de enlaces. (Ver Tabla 2.2)

Tabla 2.2. Comparación de estabilidad de isómeros del 1-hexeno.

1-hexeno	<i>E</i> -3-hexeno	2-metil-2-penteno	2,3-dimetil-2-buteno
$\Delta_f H^\circ = -17.7 \text{ cal/mol}$	$\Delta_f H^\circ = -20.6 \text{ cal/mol}$	$\Delta_f H^\circ = -23.5 \text{ cal/mol}$	$\Delta_f H^\circ = -24.3 \text{ cal/mol}$

De esta información (entalpías de formación) se deriva la relación energía-estructura, lo que permite la comprensión de la morfología y comportamiento químico de las moléculas, lo que la hace un parámetro muy importante.

Por otro lado las $\Delta_f H^\circ_m$, como ya se mencionó, permiten determinar la entalpía de una reacción $\Delta_r H$, aplicando la ley de Hess (Ver esquema 2.2). Así para la reacción:



Esquema 2.2. Esquema general de una reacción química reversible

Su entalpía de reacción se calcula por:

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T = 298.15 \text{ K}) \quad (2.1)$$

Donde ν_i son los coeficientes estequiométricos para cada reactante, positivo para productos y negativo para los reactivos y $\Delta_f H_i^\circ(T = 298.15 \text{ K})$ son las entalpías de formación estándar a una temperatura de 298.15 K, valores que para compuestos muy utilizados, se han determinado experimentalmente y se encuentran en tablas. Para calcular la $\Delta_r H$ a temperaturas diferentes a 298.15 K, se requiere del conocimiento de las capacidades caloríficas de cada reactante.

2.3.2. Capacidad calorífica.

Otro importante parámetro termoquímico es la capacidad calorífica que se puede relacionar con la capacidad de un compuesto de almacenar energía y se ha probado que este valor aumenta según el tamaño de las moléculas. Más propiamente se define como la cantidad de energía requerida para que una unidad de masa aumente su temperatura en forma diferencial.¹²

La capacidad calorífica C_{pr} de un sistema cerrado en un proceso infinitesimal (pr, proceso reversible) está dada por:

$$C_{pr} = dq_{pr}/dT \quad (2.2)$$

Donde dq_{pr} y dT son el calor transferido al sistema y la variación de temperatura en el proceso. El subíndice de C indica que la capacidad calorífica depende de la naturaleza del proceso. Por ejemplo, en un proceso a presión constante obtenemos que la capacidad calorífica a presión constante C_p es:

$$C_p = dq_p/dT \quad (2.3)$$

De igual manera, la capacidad calorífica a volumen constante C_v de un sistema cerrado es:

$$C_v = dq_v/dT \quad (2.4)$$

Donde dq_v y dT son el calor añadido al sistema y la variación de la temperatura en un proceso infinitesimal a volumen constante.

Otra forma de expresar estos procesos infinitesimales a presión y volumen constante es como:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (2.5)$$

Esto porque el calor, el cual es un mecanismo de transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores o entre sistemas diferentes, es igual a $dq_v=dU$ para un proceso a volumen constante o $dq_p=dH$ para un proceso a presión constante.

Una de las aplicaciones más importante a destacar donde se aprecia la importancia de conocer las propiedades termoquímicas de los compuestos, es que si se conocen las $\Delta_r H^\circ$ y las C_p , de todos los reactantes en una reacción química, es posible calcular no solo la energía de la reacción, $\Delta_r H^\circ$ sino, también la variación de entropía, $\Delta_r S$ y la energía de Gibbs ($\Delta_r G^\circ$) y a partir de esta última es posible calcular la constante de equilibrio mediante la ecuación (2.6), lo que a su vez permite establecer una mejor correlación entre la estructura y la estabilidad de los sustratos. Por ejemplo, si la reacción descrita en el esquema presenta una

energía de Gibbs ($\Delta_r G^\circ$) positiva, entonces la constante de equilibrio es menor que 1 y el equilibrio se desplaza hacia los reactivos. En contraste, si ΔG° es negativa la constante de equilibrio es mayor que 1, de modo que el equilibrio se desplaza a los productos.¹⁰

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad (2.6)$$

2.3.3. Entalpías de cambios de fase.

Otros parámetros termoquímicos importantes son las entalpías de cambio de fase, de gran utilidad en la industria química. Las entalpías de vaporización y de sublimación por ejemplo, son propiedades termodinámicas importantes de la fase condensada que con frecuencia se utilizan como una medida macroscópica de las interacciones intermoleculares, así como para calcular entalpías de formación en fase gaseosa, para hacer predicciones de empaquetamiento molecular, y para determinar energías de enlazamiento químico.¹³

Las entalpías de cambio de fase de primer orden y para compuestos puros, son tres y a continuación se definen cada una de ellas:

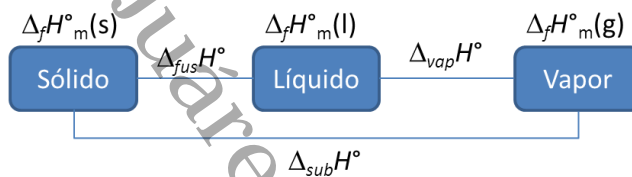
- La entalpía de vaporización ($\Delta_{\text{vap}} H^\circ$) es la cantidad de energía necesaria para que la unidad de masa (kilogramo, mol, etc.) de una sustancia que se encuentre en equilibrio con su propio vapor a una presión de 1 atm pase completamente del estado líquido al estado gaseoso.^{8-9,14}
- La entalpía de sublimación ($\Delta_{\text{sub}} H^\circ$) se define como la cantidad de energía requerida sustancia cuando un mol de sólido se evapora para formar un mol de gas. Las entalpías de sublimación son siempre positivas porque el proceso implica la superación de la mayoría de las atracciones intermoleculares en la sublimación.^{8-9,14}
- La entalpía de fusión ($\Delta_{\text{fus}} H^\circ$) es la cantidad de energía necesaria para hacer que un mol de un elemento que se encuentre en su punto de fusión pase del estado sólido al líquido, a presión constante. En otras palabras, es la cantidad de energía que un sistema puede intercambiar con su entorno. Es una magnitud de termodinámica (H), cantidad de energía que se puede intercambiar.^{8-9, 14}

Cuando la energía asociada al proceso de cambio de fase corresponde a la sublimación, las moléculas de la fase sólida vibran con un incremento de temperatura, hasta que la cohesión del cristal se rompe transfiriendo un mol del

compuesto a la fase gaseosa muy similar pasa cuando el cambio de fase corresponde a la vaporización.¹³ De acuerdo a la ecuación (2.6).

$$\Delta_f H_m^\circ(g) = \Delta_{vap} H + \Delta_f H_m^\circ(l) = \Delta_{sub} H + \Delta_f H_m^\circ(s) \quad (2.7)$$

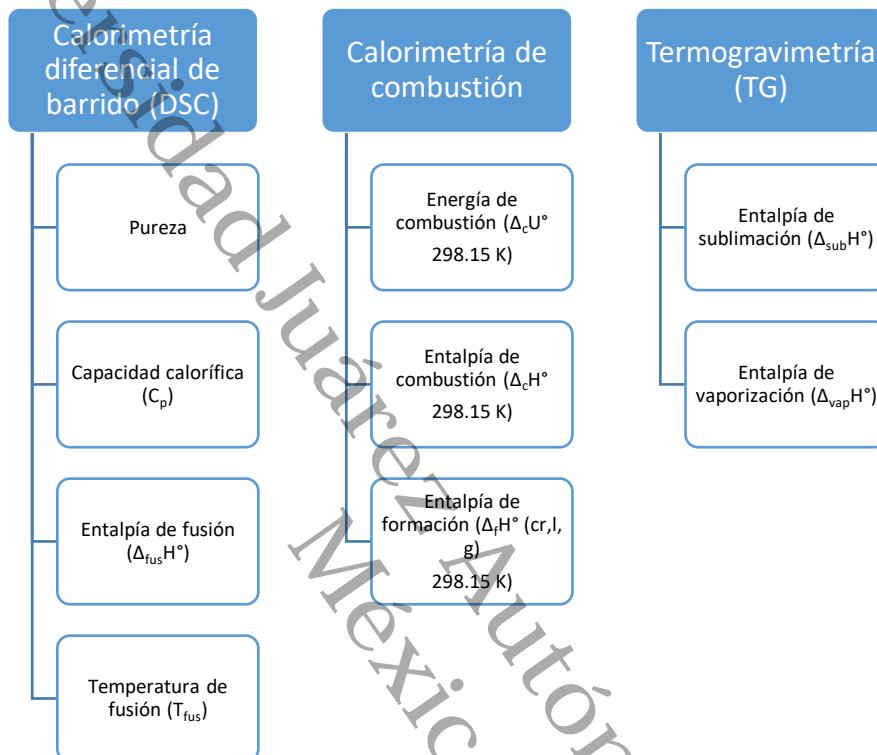
Dicha ecuación obtenida del esquema mostrado en el esquema 2.3, para el cálculo de $\Delta_f H_m^\circ(g)$ a partir de $\Delta_f H_m^\circ(l)$ o s se requieren los valores de la entalpía de vaporización o sublimación, $\Delta_{vap} H^\circ$ o $\Delta_{sub} H^\circ$, respectivamente. Es importante especificar que estas relaciones se cumplen cuando la temperatura es la misma para todos los cambios de fase.



Esquema 2.3. Relación entre las entalpías de cambio de fase

Estos son solo algunos aspectos que resaltan de la importancia de una propiedad termoquímica y la mucha información que nos brindan de una molécula o una reacción química de forma directa o indirecta. Es por eso que los cálculos de dichos parámetros deben ser lo más confiable posible ya que un error podría llevarnos a conclusiones erróneas. Existen muchos métodos experimentales que nos permiten determinar cada parámetro con una gran confiabilidad, en el presente trabajo se utilizaron tres, de los cuales se habla en el siguiente apartado.

2.4. Métodos experimentales de obtención de las Propiedades Termoquímicas.



Esquema 2.4. Métodos experimentales de obtención de parámetros termoquímicos

Los métodos experimentales para determinar la cantidad de energía transferida en forma de calor, utilizados en este trabajo, los podemos dividir en dos grupos:

1. Análisis térmico, el cual comprende un conjunto de técnicas que analizan el cambio de una determinada propiedad de una muestra, cuando está siendo sometida a un proceso programado de temperatura en atmósfera controlada. En otras palabras, el objetivo de estas técnicas es establecer la relación entre la temperatura y alguna propiedad física del material en estudio. Las técnicas de análisis térmico utilizadas en este trabajo son: la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y la Termogravimetría (TGA).¹⁵⁻¹⁷
2. Calorimetría, la cual se define conjunto de métodos experimentales empleados para determinar cantidad de energía en forma de calor

involucrado en un proceso específico. La cantidad de calor se puede calculara través de la medición de alguna propiedad como es la temperatura o por su medición directa.¹⁵⁻¹⁷

Cabe mencionar que el requerimiento principal para poder iniciar con la obtención de toda la gama de propiedades termoquímicas es una pureza superior al 99.0% del compuesto en estudio. La razón es porque las impurezas que puedan tener los compuestos alterarían los valores reales, es decir, se tendrían valores incorrectos, ya que la energía es una propiedad que depende de la estructura química y además es extensiva, es decir, depende de la cantidad de materia. Es por ello que primero se debe corroborar la alta pureza por una técnica que sea altamente sensible, como es la cromatografía de líquidos (HPLC) o de gases (GC) o la DSC..La selección de la técnica depende de las características del compuesto y por supuesto de la disponibilidad de tales técnicas. En el presente trabajo fue posible corroborar la pureza por DSC.

A continuación se describe el fundamento teórico de cada técnica empleada en este trabajo.

2.4.1. Calorimetría de combustión.

La calorimetría de combustión es una técnica experimental utilizada en termoquímica para conocer la energía transferida en forma de calor en la reacción de combustión del compuesto de interés, a partir de la medición de cambios de temperatura durante la reacción.

La calorimetría de combustión representa la herramienta termoquímica más importante en la determinación de entalpías de formación de compuestos orgánicos. Esta técnica permite obtener experimentalmente energías de combustión. La energía estándar de combustión se define como la cantidad de energía necesaria para oxidar completamente un mol de muestra con la cantidad estequiométrica de oxígeno en condiciones estándar; usualmente 298.15 K.

El método está basado en la combustión, dentro de un recipiente de reacción a volumen constante y en atmósfera de oxígeno gaseoso puro, de un compuesto que como consecuencia sufre la total ruptura de su esqueleto carbonado, desprendiéndose así la energía contenida en los enlaces de la estructura molecular. Como productos de este proceso se generan $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ si la molécula estudiada está formada exclusivamente por carbono, hidrógeno y oxígeno, y en el caso de sustancias que contienen heteroátomos, la formación de los correspondientes productos de oxidación. La energía liberada en forma de calor, produce a su vez un incremento en la temperatura del dispositivo calorimétrico, variable cuya evolución se registra en función del tiempo que dura el

experimento. El cambio de temperatura en cuestión permite el posterior cálculo de la energía de combustión de la sustancia en estudio.¹⁸

Aunque existen muchos tipos de calorímetros de combustión, se pueden clasificar de acuerdo al flujo térmico característico entre la bomba y la chaqueta en: calorímetros adiabáticos, de flujo de calor e isoperibólicos.^{16,19}

En este último tipo de calorímetros, la temperatura de la chaqueta se mantiene constante mediante un termostato, mientras que la temperatura del sistema es menor y varía con el tiempo. Para compuestos que contienen carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno se utiliza el calorímetro de bomba estática, para los que además contienen azufre y organometálicos, se utiliza el de bomba rotatoria.¹⁸ La mayoría de bombas de combustión, ya sean estáticas o rotatorias, tienen volúmenes alrededor de los 350 cm³ y requieren de aproximadamente un gramo de sustancia por experimento de combustión. Así, para encontrar las condiciones óptimas de combustión y efectuar el número suficiente de combustiones que permitan obtener una buena precisión (alrededor de ocho combustiones), se requieren al menos de 10 gramos de sustancia.¹⁵⁻¹⁶

Por otro lado, el rápido desarrollo de la síntesis hace disponible una extensa gama de compuestos novedosos e interesantes, compuestos disponibles muchos de ellos en sólo muy pequeñas cantidades, lo que impide su estudio termoquímico por técnicas convencionales de calorimetría de combustión. Así, en los últimos años se han desarrollado calorímetros que requieren sólo unos pocos miligramos de muestra (tal es el caso de la bomba semi-micro), que producen resultados con una precisión comparable con aquellos valores obtenidos en sistemas de combustión clásicos.

En el presente estudio se trabajó con un calorímetro de semi-micro combustión tipo isoperibólico de bomba estática diseñado, construido y calibrado en el laboratorio de termoquímica de la facultad de ciencias químicas de la BUAP. La precisión que alcanza este calorímetro es de 0.03 %.²⁰

2.4.1.1. Calibración del calorímetro.

Antes de llevar a cabo los experimentos correspondientes a los procesos de combustión es necesario hacer la calibración del calorímetro, es decir, determinar experimentalmente el valor del equivalente energético del calorímetro ϵ_{calor} , el cual es la suma del producto de las masas por la capacidad calorífica de cada componente del calorímetro que permanece inalterable en los diferentes experimentos de combustión (bomba, agitador, cubeta, agua contenida en la cubeta, etc.) y que reciben la energía liberada por la reacción de combustión, lo que causa un aumento en la temperatura del calorímetro.¹⁸

El ε_{calor} , puede ser calculado determinando el aumento de temperatura producido por la combustión en una bomba de una cantidad medida de una sustancia estándar, cuya energía de combustión, a la temperatura de 298.15 K, ya ha sido determinada de manera precisa.¹⁸

La sustancia que se usa como material estándar o de referencia debe reunir ciertas características, entre ellas está el ser una sustancia de alta pureza, muy estable y no debe ser higroscópica. Estas características son reunidas por el ácido benzoico suministrado por el *National Institute of Science and Technology (NIST)*, el cual tiene una energía de combustión de $\Delta_c U = -26434 \pm 3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (donde la incertidumbre es la desviación estándar de la media). El equivalente calorimétrico se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{calor} = \left(\frac{m_{(ab)}\Delta_c U_{(ab)} + m_{(alg)}\Delta_c U_{(alg)} - \Delta U_{(ign)}}{\Delta T_c} \right) - \varepsilon_{f(cont)} \quad (2.8)$$

Donde $m_{(ab)}$ y $m_{(alg)}$ son las masas del ácido benzoico y del algodón respectivamente, $\Delta_c U_{(ab)}$, $\Delta_c U_{(alg)}$ y $\Delta U_{(ign)}$ son las energías de combustión para el ácido benzoico, el algodón y de ignición respectivamente, ΔT_c es el incremento de la temperatura debido al proceso de combustión con las correspondientes correcciones y $\varepsilon_{f(cont)}$ es el equivalente del contenido de la bomba al final del proceso de combustión, es decir, la suma de los productos de la masa por la capacidad calorífica de todos los componentes en la bomba al final de la reacción. A continuación se describe con más detalle cómo se efectúa el cálculo del incremento en la temperatura.

2.4.1.2. Cálculo de incremento de temperatura.

Cuando se lleva a cabo un experimento de combustión en un calorímetro isoperibólico con bomba micro o macro, se obtiene una curva de temperatura contra tiempo (termograma) como el que se observa en la figura 2.2, que permite determinar el incremento de temperatura durante el proceso de combustión.

Las líneas horizontales de la parte superior de la curva son temperaturas características del sistema calorimétrico. La temperatura de la chaqueta es T_j y la temperatura de convergencia, representada como T_∞ , se define como aquella que alcanzaría el sistema en un tiempo infinito con una temperatura exterior de la chaqueta y una velocidad de agitación constante.

Para determinar el cambio de temperatura debido solamente al proceso de combustión, es necesario eliminar los tres factores ajenos a la combustión, ya mencionados. Por ellos se introduce una corrección al incremento medido tal como lo muestra la ecuación (2.9) basada en el método de Regnault-Pfaundler.²¹

$$\Delta T_c = T_2 - T_1 + \Delta T_{corr} \quad (2.9)$$

Donde T_e y T_b son la temperatura inicial y final del periodo principal del termograma y ΔT_{corr} es la corrección a la temperatura y se determina por un método numérico.

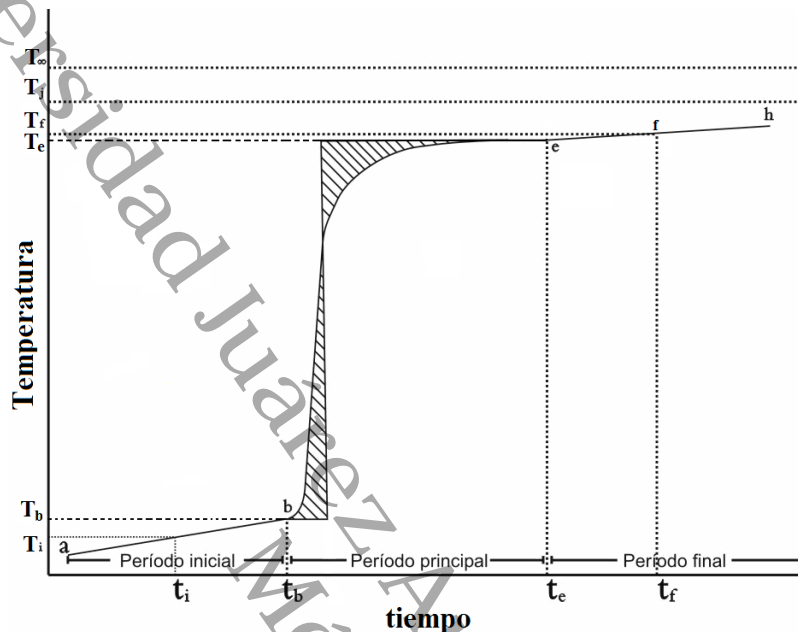


Figura 2.2. Termograma característico obtenido en una reacción de combustión. Este tipo de grafico representativo de una reacción de combustión se puede dividir en tres zonas:

1. Periodo inicial	2. Periodo principal	3. Periodo Final
<ul style="list-style-type: none"> • Representado por el segmento ab, en el cual el cambio de temperatura en el calorímetro se debe a la transferencia de calor entre el calorímetro (fuga térmica) y los alrededores, al calor producido por la agitación y al autocalentamiento del termistor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Indicado por el segmento be, el aumento de temperatura en este periodo se debe principalmente a la combustión que toma lugar en la bomba calorimétrica y a la adición de energía eléctrica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Señalado por el segmento eh, el cambio de temperatura se atribuye a las mismas condiciones que el periodo inicial.

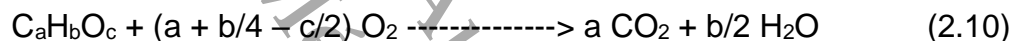
Esquema 2.5. Etapas en la cual se divide el proceso de combustión.

La medición del incremento de temperatura asociada a la energía liberada por la combustión intrínseca de la sustancia es un parámetro primordial, ya que el valor de éste permite el cálculo de la variación de la energía interna para dicho proceso. Sin embargo, el incremento de la temperatura durante el proceso de combustión

no sólo se debe a la combustión del compuesto, sino también a la transferencia de energía en forma de calor (fuga térmica) desde la chaqueta (alrededores). Esta fuga térmica se debe a que la chaqueta siempre se encuentra a una temperatura constante y superior a la temperatura de la cubeta que contiene el agua y la bomba. Otros factores que producen un leve incremento en la temperatura son el auto calentamiento del termistor y la agitación.¹⁸

2.4.1.3. Determinación del calor de combustión estándar.

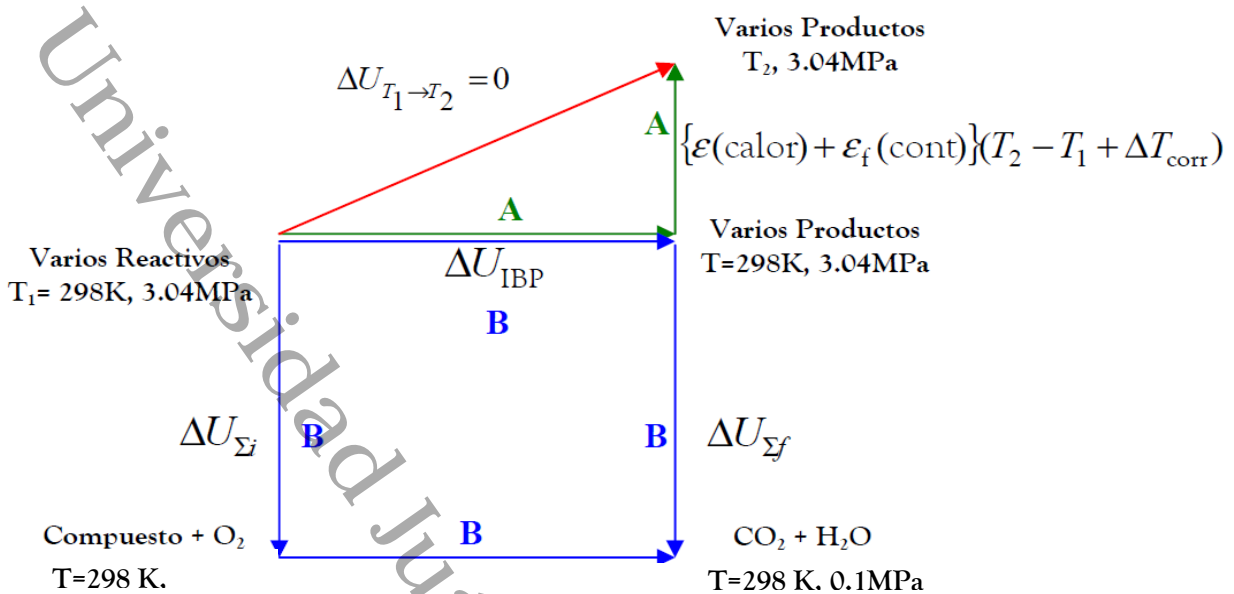
La energía de combustión estándar de un compuesto se define como la energía necesaria para oxidar completamente una unidad de masa del compuesto con la cantidad estequiométrica de oxígeno en condiciones estándar y a una temperatura determinada (normalmente a 298.15 K), tanto para reactivos como para productos. El estado estándar para cada componente de la reacción se define para un sólido, líquido o gas al compuesto puro a la presión de 0.1 MPa y además, el gas debe comportarse como gas ideal.¹⁴ La energía de combustión estándar para compuestos que contienen C, H y O, corresponde a la siguiente reacción idealizada:



Las propiedades termoquímicas reportadas en la literatura están relacionadas con los procesos de combustión idealizados, es decir, los reactivos y productos se encuentran en su estado estándar y a una temperatura de 298.15 K. Sin embargo, cuando la combustión de una sustancia toma lugar en una bomba calorimétrica, la energía involucrada difiere significativamente de la energía para la reacción de combustión bajo condiciones estándar. Esto es porque la combustión se lleva a cabo a alta presión (alrededor de 3.04 MPa), en condiciones no isotérmicas y no únicamente se oxida el compuesto de interés.^{19,21} Este hecho fue enfatizado por Washburn *et al*,²² en 1933 donde trató con detalle las correcciones que deben ser aplicadas a los datos calorimétricos de la bomba para obtener valores de los cambios estándar de la energía.

Así, para calcular dicha energía se requiere trazar rutas teóricas a partir de los valores de energía determinados experimentalmente tal como se muestra en el esquema 2.6.

Donde la línea roja representa la ruta experimental, la línea verde la ruta A para determinar ΔU_{IBP} , mientras que la línea azul representa la ruta para determinar $\Delta U_{298.15}$.



Esquema 2.6. Proceso para determinar el ΔU_{IBP} y las correcciones al pasar de condiciones de la bomba al estado estándar (298.15 K).

A grandes rasgos este procedimiento consiste en los siguientes pasos:

- 1) Primeramente se determina en forma experimental la cantidad de energía liberada en el proceso de combustión a través de la medición del aumento de la temperatura del agua en la que se encuentra sumergida la bomba. Para los experimentos efectuados en el presente trabajo la temperatura inicial, $T_1 = 298.15\text{K}$.

Si se supone que todos los cambios y transferencias de energía sólo se verifican al interior del sistema, es decir que el proceso es adiabático (posteriormente se introduce una corrección por la no adiabaticidad del proceso), entonces ΔU del proceso será cero.

- 2) Posteriormente se calcula ΔU_{IBP} , que es la energía del proceso de combustión en condiciones isotérmicas (a 298.15 K). Para esto se sigue la ruta A. Así la ecuación para determinar ΔU_{IBP} es:

$$\Delta_C U_{IBP}^\circ = \{\epsilon_{\text{calor}} + \epsilon_{\text{cont}}\}(T_2 - T_2 + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ing}} \quad (2.11)$$

Donde:

- $\epsilon_{(\text{calor})}$ es el equivalente calorimétrico, que es la energía asociada con el calorímetro y es diferente para cada equipo.
- $\epsilon_{(\text{cont})}$ es el equivalente del contenido de la bomba al final del proceso de combustión.

- T_1 y T_2 son la temperatura inicial y final de la reacción de combustión respectivamente.
- ΔT_{corr} , son las correcciones del incremento de la temperatura por la no adiabaticidad del sistema y engloban el aumento de temperatura debida a la agitación, al auto calentamiento del termistor y a la fuga térmica.
- ΔU_{ing} es la energía de ignición que se suministra al inicio del proceso.

Cabe mencionar que la ΔU_{IBP} incluye tanto la energía de combustión del compuesto de interés como las energías de combustión de otras sustancias y materiales que se encuentran al interior de la bomba, a la presión de 3.04 MPa y a temperatura constante (generalmente a 298.15 K). Es decir:

$$\Delta U_{IBP} = \sum m_i \Delta_c U_i \quad (2.12)$$

Donde m_i y $\Delta_c U_i$ representan la masa y la energía de combustión de todas las sustancias que intervienen en el proceso de combustión, respectivamente.

- 3) Para calcular el valor de la energía de combustión estándar del compuesto de interés, es necesario trazar otra ruta a través de la cual se llegue a las condiciones estándar, que en este caso sería la ruta B. La ecuación (2.13) es la que se obtiene al seguir esta ruta.

$$\Delta_c U^\circ_{298.15} = \Delta U_{IBP} + \Delta U_{\Sigma,i} + \Delta U_{\Sigma,f} = \Delta U_{IBP} + \Delta U_{\Sigma} \quad (2.13)$$

Donde $\Delta_c U^\circ_{298.15}$ es la energía de combustión en condiciones estándar y ΔU_{Σ} representa la suma de las correcciones en los estados inicial y final de la bomba. Dentro de estas correcciones se incluyen las contribuciones energéticas de todos los procesos que se verifican al interior de la bomba, tales como energías de disolución, energías de combustión de auxiliares, así como las variaciones de energía de los procesos imaginarios para llegar al proceso idealizado correspondiente a la energía de combustión.

- 4) Combinando ambas ecuaciones y despejando la energía de combustión estándar se llega a la ecuación (2.14) que es la expresión final utilizada en el cálculo de dicha energía.

$$\Delta_c U^\circ_{298.15} = \{ \varepsilon_{calor} + \varepsilon_{f(cont)} \} (T_2 - T_1 + \Delta T_{corr}) + \Delta U_{ing} + \Delta U_{\Sigma} \quad (2.14)$$

A todo este conjunto de correcciones para llegar al estado estándar se les conoce como "Correcciones de Washburn".²²

2.4.1.4. Determinación de entalpías de formación a partir de la energía de combustión.

Una de las aplicaciones más importantes de las energías de combustión es que a través de éstas se calculan las entalpías de formación de los compuestos. La entalpía de formación molar estándar es la energía que acompaña a la formación de un mol de compuesto a partir de los elementos que lo constituyen, en condiciones estándar y a una temperatura determinada. La reacción de formación para la mayoría de los compuestos es una reacción ideal que no es posible determinar experimentalmente. Sin embargo, debido a que la energía es una propiedad termodinámica de estado, se puede calcular la energía de formación a partir de la combinación de valores de energías de combustión.¹²

La entalpía de formación ($\Delta_f H^\circ$) de sustancias que reaccionan con oxígeno se puede determinar mediante la obtención de la energía de combustión ($\Delta_c U^\circ$), la cual a su vez utilizamos para obtener la entalpía de combustión ($\Delta_c H^\circ$) por medio de la ecuación siguiente:

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta v(g)RT \quad (2.15)$$

Donde R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T es la temperatura ($T=298.15\text{K}$) y $\Delta v(g)$ es la variación de la cantidad de sustancias gaseosas en la reacción de combustión idealizada. La variación de las sustancias gaseosas para las reacciones de combustión se determina por la ecuación:

$$\Delta v = \sum_{i=1}^n v_i n(\text{gas}) - \sum_{j=1}^n v_j n(\text{gas}) \quad (2.16)$$

Donde v_i y v_j corresponden a los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos, respectivamente.

Una vez obtenida la $\Delta_c H_m^\circ$ se calcula la $\Delta_f H_m^\circ$ mediante la ley de Hess, es decir, en una reacción de combustión donde intervienen solo compuestos que contienen C, H, N y O los productos resultantes serán CO_2 , N_2 y H_2O ; si sumamos químicamente las reacciones de combustión de la sustancia en estudio y las reacciones de formación del CO_2 , N_2 y del H_2O , podríamos obtener la $\Delta_f H_m^\circ$ del compuesto estudiado haciendo un arreglo algebraico.^{8,14}

2.4.2. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica del análisis térmico que se emplea en un DSC (Differential Scanning Calorimeter), este instrumento mide la

energía necesaria para mantener a la misma temperatura una referencia de material inerte y una muestra de estudio cuando se someten ambas a un cambio programado de temperatura, independientemente de las transformaciones físicas o químicas que ocurran en la muestra, mientras esta se somete a un barrido lineal de temperatura.²³ Esta forma de operación es conocida también como “*principio de balance nulo de temperatura y compensación de potencia*”²⁴ y a partir de esta se obtiene una representación gráfica de la potencia calefactora en función de la temperatura o el tiempo es decir, se obtiene un termograma, que es una proyección gráfica con coordenadas de flujo de energía (dH/dT), en función de la temperatura o del tiempo.²³⁻²⁴

El equipo de DSC, además de medir la pureza de un compuesto puede obtener otras propiedades, tales como: capacidad calorífica (C_p), temperatura de fusión y cristalización, al igual que temperaturas de transición vítrea (T_g) y entalpías de fusión ($\Delta_{fus}H$) entre otras.

Cabe mencionar que para experimentos en los que requiera conocer con exactitud capacidades caloríficas o temperaturas de cambio de fase y la energía involucrada en el proceso, es necesario calibrar el equipo en temperatura y energía, que es de lo que se habla en el siguiente apartado.

2.4.2.1. Calibración del DSC.

Calibración se define como un conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de magnitudes indicados por un instrumento o sistema de medición y los correspondientes valores aportados por patrones o materiales de referencia. La calibración de un calorímetro más específicamente hablando se logra mediante la cuantificación de la señal que se produce cuando se genera una cantidad de energía ya conocida dentro del sistema, en otras palabras, es necesario realizar un experimento con un material de referencia para establecer la relación (constante de calibración k) entre la respuesta del equipo y un valor ya conocido de entalpía y temperatura de fusión de la muestra patrón antes de efectuar cualquier experimento.²⁵

Es por ello que en la calibración del DSC los materiales de referencia deben satisfacer ciertos criterios:

- ❖ Deben ser fáciles de obtener en un estado puro
- ❖ Su entalpía y temperatura de fusión deben ser perfectamente conocidas
- ❖ Deben ser químicamente estables (no higroscópicos ni volátiles)
- ❖ De fácil manipulación y fisiológicamente inocuos

Los metales más utilizados para este fin son el indio ($T_{fus} = 429.65 \text{ K}$, $\Delta_{fus}H = 28.47 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) y el zinc ($T_{fus} = 692.55 \text{ K}$, $\Delta_{fus}H = 99.68 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).²⁵

Por otro lado, para calcular la constante de calibración de un DSC se emplea la ecuación (2.17).²⁶

$$k = \frac{(\Delta_{fus}H)(n)}{A_c} \quad (2.17)$$

Donde A_c es el área bajo la curva (J) (ver Figura 2.3), n es la cantidad de sustancia del material estándar (mol) y $\Delta_{fus}H$ es la entalpía de fusión del material de referencia. Una vez calibrado el equipo ya es posible determinar las propiedades termoquímicas requeridas, que es de lo se trata a continuación.

2.4.2.2. Fundamento teórico de la determinación de pureza, entalpía y temperatura de fusión por DSC.

Primeramente, la determinación de la pureza de un compuesto por DSC se sustenta en el hecho de que la presencia de cualquier pequeña cantidad de impureza en un material ocasiona que el intervalo de fusión se amplíe, tal como se ve en la figura 2.3. Además de que el punto de fusión final disminuye respecto a la temperatura de fusión del material puro T_o , a una temperatura menor T_m (temperatura de la muestra).²⁷

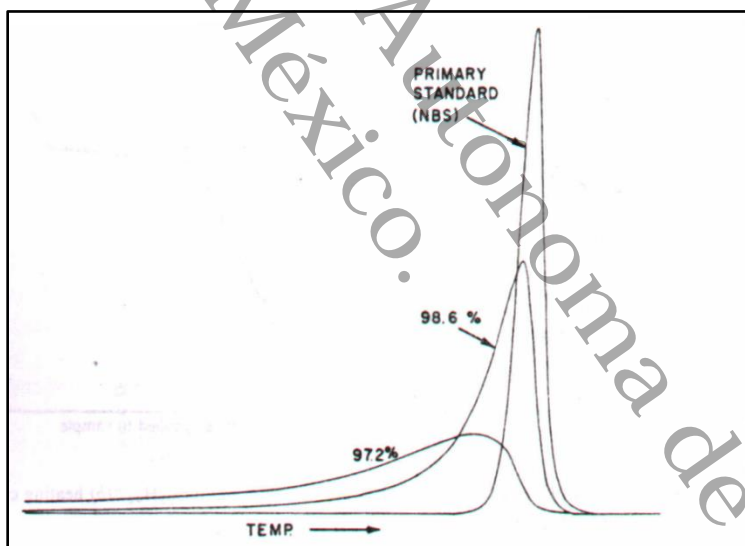


Figura 2.3. Efecto de la pureza sobre el endoterma de fusión.

El calorímetro diferencial de barrido permite realizar mediciones calorimétricas y de temperatura muy precisas y de esta manera determinar la pureza de la muestra a partir de un experimento dinámico, midiendo directamente la cantidad de calor absorbido o disipado por la muestra (dq/dt), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dT_s}{dt} \cdot \frac{dq}{dT_s} \quad (2.18)$$

Donde dT_s/dt , es la velocidad de barrido ($K \cdot s^{-1}$) y dq/dT_s , representa la capacidad calorífica de la muestra ($J \cdot K^{-1}$).

Se sabe que las propiedades coligativas en una solución diluida dependen solo del número de partículas del soluto presente y no de las características de estas. Por lo tanto se puede tratar una sustancia con cierta cantidad de impurezas como una solución diluida, formada por una mínima proporción de impurezas presentes para determinar la pureza de la sustancia en estudio, a partir de su temperatura de fusión. La siguiente ecuación surge a partir de esta idea y relaciona los tres parámetros termoquímicos (pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión) lo que permite calcularlos.

$$T_s = T_o - \left(\frac{RT_o^2 X_2}{\Delta_{fus}H} \right) \cdot \frac{1}{f} \quad (2.19)$$

La ecuación anterior indica que al graficar la temperatura de la muestra (T_s), contra el inverso de la fracción del material fundido ($1/f$) a esa temperatura, se genera una línea recta cuya pendiente es $(RT_o^2 X_2 / \Delta_{fus}H)$ donde X_2 representa la fracción del soluto puro, R la constante universal de los gases y $\Delta_{fus}H$ la entalpía de fusión, mientras que la intersección con el eje de la ordenada representa la temperatura de la muestra completamente pura (T_o).²³ Este gráfico lineal se denominada diagrama de van't Hoff.^{9, 12}

La fracción de material fundido de una muestra a cualquier temperatura se determina directamente por medio de un barrido en temperatura de la muestra en el DSC y es proporcional al área bajo la curva de fusión hasta una temperatura específica.

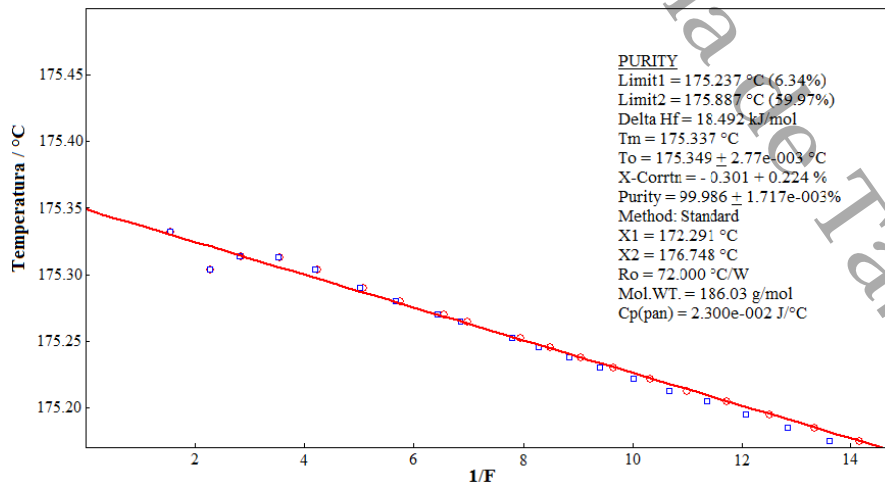


Figura 2.4. Gráfico típico de van't Hoff para una muestra de ferroceno purificado.

2.4.2.3. *Fundamento teórico de la determinación de capacidad calorífica por DSC.*

La metodología que a continuación se describe es la llamada método absoluto de los dos pasos.²⁸⁻³⁰

El DSC se calibra por temperatura y por flujo de calor con zafiro sintético de alta pureza, ya calibrado el equipo se determina el factor de calibración $K_{\Phi}(T)$, una vez conocido este factor las determinaciones de C_P de los compuestos se calculan mediante dos barridos.

Paso 1. LÍNEA BASE. Primer periodo de calentamiento que se lleva con dos celdas de aluminio vacías en atmósfera de nitrógeno y con calentamiento programado, el registro del flujo de calor, Φ_o , se realiza una vez terminado el barrido.

Paso 2. LÍNEA DE MUESTRA. Segundo periodo de calentamiento en el que se deposita la muestra en lugar del zafiro bajo las mismas condiciones. Una vez terminado el barrido se registra el flujo de calor, $\Phi_{\text{compuesto}}$.

La capacidad calorífica se determina a partir de la ecuación (2.20) que a continuación se presenta:

$$C_{p,\text{compuesto}} = \frac{K_{\Phi}(T)(\Phi_{\text{compuesto}} - \Phi_o)}{\beta \cdot m_{\text{compuesto}}} \quad (2.20)$$

Donde $\Phi_{\text{compuesto}}$ es el flujo de calor del compuesto, Φ_o es el flujo de calor de la línea base, β es la velocidad media de calentamiento y $m_{\text{compuesto}}$ es la masa de la muestra en estudio.

2.4.3. Termogravimetría.

Entre los métodos indirectos que se han empleado para determinar presiones de vapor con gran éxito en los últimos años se encuentra la termogravimetría (TGA), que es una técnica de análisis térmico basada en la medición de la variación de la masa de una muestra, cuando esta se somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada.³¹ Los datos termogravimétricos proporcionan información clave sobre el proceso físico o químico que experimenta la sustancia durante el calentamiento. Empleando esta técnica es posible estimar presiones de vapor para una gran cantidad de compuestos, y a partir de esta propiedad derivar la entalpía de sublimación de compuestos, la que a su vez nos permite determinar la entalpía de vaporización.³¹⁻³²

En los experimentos de termogravimetría se utiliza una termobalanza que permite seguir la evolución de la masa de la muestra mientras su temperatura se incrementa de manera controlada y bajo un flujo regulado de un gas específico. Los resultados de los experimentos de termogravimetría se presentan comúnmente en forma gráfica como masa de la muestra o porcentaje de masa de la muestra, en función de la temperatura o el tiempo. Una de las ventajas importantes que tiene la termogravimetría es el hecho de que se puede trabajar en un flujo de gas, como nitrógeno gaseoso lo cual la hace una técnica ideal para determinar presiones de vapor de sustancias que son inestables en condiciones ambientales.³³⁻³⁴ El fundamento de esta metodología está dado por la ecuación (2.21), conocida como ecuación de Langmuir¹⁴⁻³⁵, la cual establece que la velocidad de pérdida de masa por unidad de área de la muestra es proporcional a la presión de vapor de la sustancia.

$$\frac{dm}{dt} \cdot \left(\frac{1}{A}\right) = pY \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (2.21)$$

Donde $(dm/dt) \cdot (1/A)$ es la velocidad de pérdida de masa por unidad de área, a la temperatura experimental T ; p , es la presión de vapor de la sustancia; M , es la masa molar de la sustancia; R , es la constante universal de los gases y Y es el coeficiente de vaporización, cuyo valor puede ser cercano a la unidad bajo condiciones de vacío, o para compuestos cuya masa molar sea grande.

Dicha ecuación también puede arreglarse y expresarse como sigue (ecuación 2.22) al sustituirse en la ecuación de Clausius-Clapeyron^{14, 35}(2.23):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.22)$$

$$\ln v = C - \frac{\Delta_{sub}H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.23)$$

Donde v incluye $(1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ y C agrupa la constante de integración y los términos logarítmicos constantes. Esta ecuación permite la determinación de la entalpía de sublimación, $\Delta_{sub}H$, en un intervalo de temperaturas determinado.

Como ya se mencionó anteriormente, además de las técnicas experimentales, hay otras formas de determinar parámetros termoquímicos mediante los métodos de estimación.

A continuación se presenta la las bases teóricas de los métodos de estimación.

2.5. Métodos de Estimación: Parte I.

Existen muchos métodos para la estimación de propiedades de compuestos puros, tales como los propuestos por Joback - Reid, Lydersen, Ambrose, Klincewicz, Reid Lyman, y Horvath. En estos métodos las propiedades de un compuesto son consideradas como funciones de parámetros estructuralmente dependientes y son determinadas sumando la frecuencia con que cada grupo ocurre en la molécula con su respectiva contribución energética.³⁶

La ventaja primordial de estos métodos es la rapidez y facilidad de los cálculos; sin embargo, muchos de los métodos no pueden distinguir entre isómeros y tienen una limitada aplicación debido a la gran simplificación de las estructuras moleculares.

Más tarde se desarrollaron métodos menos complejos que tomaban en cuenta la interacción molecular de grupos especiales y podían distinguir isómeros considerando las contribuciones entre grupos con un enlace común, en lugar de las contribuciones de grupos sencillos.

Los modelos de contribución por grupo más utilizados son modelos semi-empíricos propuestos por Joback, Gani-Constantinou-Marrero y Benson. Las propiedades termodinámicas más estimadas con estos modelos son la entalpía de formación, la entropía, la energía de Gibbs de formación y la capacidad calorífica ($\Delta_f H, \Delta_f S, \Delta_f G, C_p$); todas en estado estándar (a 298.15 K).³⁶

2.5.1. Método de aditividad de grupo tipo Benson.

El método de estimación de propiedades por contribución de grupos de Benson³⁷, tiene como objetivo predecir valores de propiedades termodinámicas para hidrocarburos que tienen en sus moléculas los elementos, C, H, O, N, S, algunos halógenos y compuestos organometálicos. En este método se describe una jerarquía de esquemas aditivos en tres niveles. Donde la aditividad atómica es el primer nivel de aproximación, el segundo y tercer nivel son la aditividad de enlace y la aditividad de grupo respectivamente. Cabe mencionar, que la aditividad de primer nivel es válida para propiedades tales como los pesos moleculares pero no para propiedades termodinámicas.

De esta forma si se considera una propiedad termoquímica P , esta se puede calcular por una relación como la de la ecuación (2.24).

$$P(\text{compuesto}) = \sum_i p(u_i) \quad (2.24)$$

Donde u_i son las unidades fundamentales o grupos, sin importar su posición en la molécula, que contribuyen cada uno a la propiedad P con una cantidad p_i . Estas relaciones, como la de la ecuación (2.23), se denominan leyes de aditividad y son fundamentales en muchos campos de la fisicoquímica.

Una propiedad aditiva es aquella cuyo valor es determinado por la adición de contribuciones de pequeñas unidades llamadas grupos. Un grupo, de acuerdo a la definición de Benson, se refiere a “un átomo polivalente (con un número de coordinación ≥ 2) junto con todos los átomos a los que está ligado en una molécula”. Un grupo se escribe como $X-(A)_i(B)_j(C)_k(D)_l$, donde X es el átomo central en un grupo ligado a i átomos A , j átomos B , k átomos C , etc. La ventaja de este sistema de aditividad es que puede proporcionar una diferenciación entre isómeros.³⁷⁻³⁸

Se ha considerado que el método de contribución por grupos de Benson provee estimaciones de entalpías estándar de formación tan precisas que son comparables a las obtenidas por métodos computacionales basados en la simulación molecular. Cabe mencionar que en el transcurso de los años ha habido mejoras a dicha metodología, ampliándose el número de grupos a considerar permitiendo la estimación de parámetros termoquímicos de una mayor gama de compuestos. Más adelante se abordará sobre nuevas variantes de este método, los cuales son ampliamente usados.

Todo lo mencionado en este capítulo nos permitió sentar las bases teóricas para la determinación de los parámetros termoquímicos de las nitrochalconas analizadas en este trabajo, usando métodos experimentales y de estimación.

A continuación se presentan algunos de los múltiples trabajos realizados en la actualidad respecto a la importancia de las chalconas, así como de la importancia de la termoquímica en la correlación energía-estructura de los compuestos orgánicos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

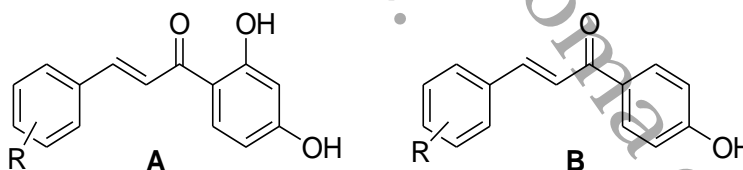
CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES

3. ANTECEDENTES.

3.1. La importancia de las chalconas en la actividad biológica.

Actualmente hay reportados muchos trabajos de investigación donde se deja ver la importancia de las chalconas en general, dos aspectos importantes a resaltar sobre el tema son su actividad biológica y su utilidad en síntesis orgánica. A continuación se presentan algunos ejemplos reportados tan solo en los últimos años sobre su actividad biológica.

En 2010 Zhang *et al.*, reportaron la síntesis y evaluación de la actividad antiinflamatoria de derivados de chalconas sustituidas (ver Figura 3.1) mediante su capacidad para inhibir el edema en oreja de ratón inducido por xileno, los compuestos que mostraron una actividad significativa son los que tienen como sustituyentes grupos como hidroxilo, amino y cloro. Estos presentaron la mayor actividad antiinflamatoria (inhibición de 62 y 68%, respectivamente), por lo que se indica que los sustituyentes, así como la posición en los anillos son un factor determinante dentro de la relación estructura-actividad, presentando un efecto antiinflamatorio mayor con respecto al fármaco de referencia que fue el ibuprofeno quien tuvo una actividad del 53%. Este estudio no solo deja ver la importante actividad biológica que tienen las chalconas, sino el papel fundamental que tiene la estructura del compuesto (tanto el sustituyente como la posición) en cuanto al efecto antiinflamatorio, siendo determinante en la disminución o aumento del mismo.³⁹



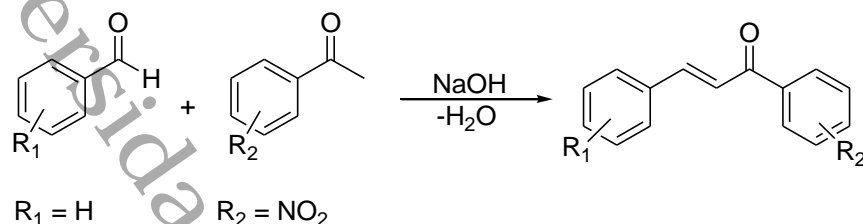
Compuesto	Sustituyentes (R)
Chalcona A	a=-3,4-(OH) ₂ , b=-4-OH, c=-3-OCH ₃ ,-4-OH, d=-4-OCH ₃ , e=-3,4-OCH ₂ O-, f=-4-N(CH ₃) ₂ , g=-4-CH ₃ , h=-4-Cl, i=-2,4-Cl ₂ , j=-2-NO ₂ , k=-3-NO ₂
Chalcona B	a=-4-OH, b=-4-N(CH ₃) ₂ , c=-3-OCH ₃ ,-4-OH

Figura 3.1. Chalconas sintetizadas y evaluadas por actividad antiinflamatoria.

En nuestro grupo de investigación en el año 2013, Gómez Rivera Abraham y colaboradores reportaron la síntesis de tres nitrochalconas, la (E)-1-(2-nitrofenil)-3-

Capítulo 3

fenilpropil-2-en-1-ona, (*E*)-1-(3-nitrofenil)-3-fenilpropil-2-en-1-ona y la (*E*)-1-(4-nitrofenil)-3-fenilpropil-2-en-1-ona. En ese estudio, las nitrochalconas fueron sintetizadas por condensación Claisen-Schmidt del benzaldehído con diferentes nitroacetofenonas; reportando rendimientos superiores al 75%.^{1, 40}



Esquema 3.1. Síntesis general de las nitrochalconas por condensación Claisen-Schmidt.

Además se evaluó la actividad biológica de las tres nitrochalconas en dosis de 200 mg/kg y se reportó que las tres presentan actividad anti inflamatoria tanto por vía oral como por vía intraperitoneal, dicho efecto dependiente del tiempo.

También en 2013 Susuma Ohira y colaboradores reportaron dos compuestos de chalcona el Pauferrol B (2) y el Pauferrol C (3) extraídos de la *C. Ferrea Mart* (palo de Brasil) que presentan una fuerte actividad inhibidora de la Topoisomerasa II y la proliferación células de HL 60 en leucemia humana.⁴¹

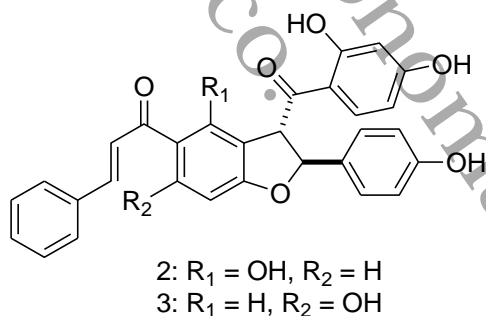


Figura 3.2. Estructura de Pauferrol B (2) y Pauferrol C (3).

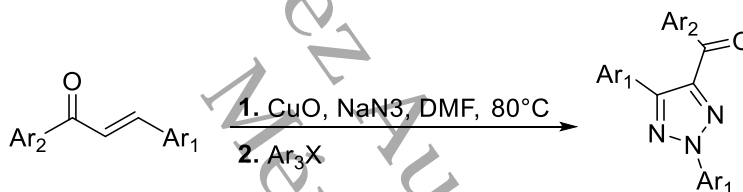
Otra investigación de gran importancia respecto a este tema fue la realizada por Suvarna Shenvi y colaboradores en 2013 los cuales reportaron la síntesis de la 2, 4,5-trimetoxi chalconas y derivados con fuerte actividad inhibidora de células tumorales humanas (MCF-7, SW-982 Y HeLa).⁴²

Todas estas investigaciones recientes muestran la importancia de las chalconas en cuanto a su actividad biológica.

3.2. Importancia de las chalconas como intermediarios de síntesis.

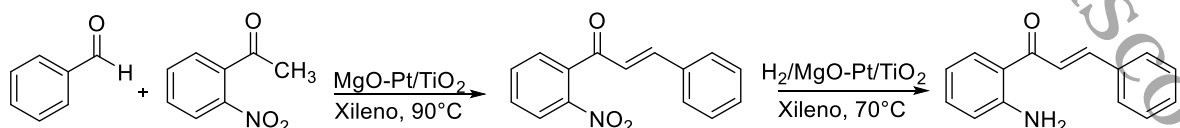
El otro aspecto a considerar es su importancia en síntesis pues se sabe que las chalconas son moléculas muy reactivas que sirven como precursores para la síntesis de otros productos, entre los que se destacan la síntesis de varios flavonoides, isoflavonoides, pirazoles, cumarinas, así como intervienen en la formación de triazoles o en reacciones de Diels-Alder, epoxidación y adición de Michael.⁴⁰ Tan solo en los últimos años se han realizado trabajos de síntesis usando chalconas como intermediarias de síntesis, a continuación se presentan algunos ejemplos de investigaciones recientes.

Zhang *et al*, en 2011 reportaron la síntesis de compuestos del tipo 1,2,3-triazol utilizados normalmente como fungicidas. Esto se logró usando una azidachalcona como intermediario, dando como resultado una gran regio selectividad y rendimientos del 98% en condiciones suaves, además de que tanto el catalizador como los sustratos son de fácil obtención.⁴³



Esquema 3.2. Síntesis general de 1,2,3-triazol.

También en 2014 Climent y colaboradores, sintetizaron la 2-aminochalcona, la cual es de gran interés farmacéutico y comercial. Esta pudo ser obtenida con altos rendimientos y selectividad a través de un proceso en un solo paso (one-pot) utilizando un catalizador heterogéneo bifuncional. El proceso implica como primera etapa la condensación de Claisen-Schmidt entre la 2-nitroacetofenona y benzaldehído en donde el catalizador funge como base con un rendimiento del 98%. Esto es seguido por una hidrogenación quimioselectiva del grupo nitro en presencia de los grupos carbonilo y de doble enlace carbono-carbono dentro de la molécula con un rendimiento del 97%. Con esta metodología de síntesis, es posible producir, en condiciones de reacción suaves y tiempos de reacción cortos, la 2-aminochalcona con mayor rendimiento y selectividad que los obtenidos por métodos convencionales que además utilizan varios pasos.⁴⁴



Esquema 3.3. Síntesis de la 2-aminochalcona en un solo paso (One-Pot).

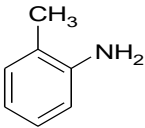
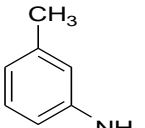
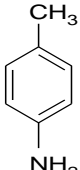
Es por ello que un análisis más profundo sobre las características termoquímicas de dichos compuestos resulta de vital importancia para saber más sobre su estructura y con ello en el futuro buscar mejores procesos de obtención de las mismas.

3.3. Termoquímica: Correlación Energía-Estructura.

La fisicoquímica ha avanzado considerablemente en las últimas décadas, mejorando la confiabilidad de las técnicas empleadas para determinar parámetros fisicoquímicos, aumentando así la base de datos de moléculas analizadas. Pero no solo ha quedado ahí, sino que también se han desarrollado trabajos sobre la relación de los parámetros termoquímicos con la estructura molecular, lo que a su vez permite mejorar los procesos de obtención de compuestos analizados (cabe señalar que para ello se necesitan también datos cinéticos).

Uno de estos trabajos fue el realizado por Vladimir *et al*, quienes en 2005 determinaron las entalpías de formación de los isómeros 2-aminotolueno, 3-aminotolueno y 4-aminotolueno mediante calorimetría de combustión, además de analizar el efecto del sustituyente amino a partir de mediciones termoquímicas.⁴⁵ Los datos obtenidos se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Entalpías de formación en fase condensada de los isómeros amino toluenos a 298.15 K.

Compuesto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
 2-aminotolueno	57.28±0.24
 3-aminotolueno	58.34±0.41
 4-aminotolueno	57.78±0.29

Es notorio que el grupo amino afecta la entalpía de formación según la posición en el anillo aromático, incrementándose de la siguiente manera 2-aminotolueno > 4-aminotolueno > 3-aminotolueno. Este efecto fue explicado basándose en el hecho que ambos grupos en el anillo aromático son electrodonadores lo cual implica que el grupo metilo interactúa con los electrones π cercanos por medio de hiperconjugación, mientras que el par de electrones del grupo amino es compartido con los electrones p en el anillo aromático. Todo esto conduce a la

variación de la distribución de carga de la molécula y en consecuencia, afecta los parámetros estructurales, electrónicos y vibratorios. Dicho de otra forma, se concluyó que el 2-aminotolueno es ligeramente más estable por $0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ por otro lado se aprecia una pequeña desestabilización por parte del 4-aminotolueno comparados con benceno y anilina. Respecto al 3-aminotolueno se observó más inestabilidad (aunque el efecto es muy pequeño) pero dentro de los parámetros observados en amino toluenos, comparados de igual forma con benceno y anilina.⁴⁵

También en 2007 Amador y colaboradores, determinaron las entalpías de combustión y de formación de α -D-glucoheptono-1,4-lactona (GH) y la α,β -glucooctanoico-1,4-lactona (GO) mediante calorimetría de micro-combustión, donde se encontró que cuando el número de grupos hidroxilo aumenta en las lactonas sus entalpías molares estándar de formación aumentan también, esto se logró comparando con otras lactonas analizadas y caracterizadas que ya habían sido reportadas previamente.⁴⁶



Figura 3.3. Estructuras de la α -D-glucoheptono-1,4-lactona (GH) y la α,β -glucooctanoico-1,4-lactona (GO).

Los valores obtenidos fueron los siguientes:

Para la GH el valor de $\Delta_c H_m^\circ = -2923.4 \pm 2.3$ y $\Delta_f H_m^\circ (\text{cr}) = -1546.2 \pm 2.5$, mientras que para la GO los valores fueron $\Delta_c H_m^\circ = -3458.3 \pm 2.5$ y $\Delta_f H_m^\circ (\text{cr}) = -1690.6 \pm 2.7$. De estos valores se analizó hay cierta "cooperatividad" entre los enlaces de hidrógeno, intramolecular e intermolecular, que contribuyen a dar una mayor estabilidad a la molécula. El resultado es que cuanto mayor sea el número de grupos hidroxilo que aparecen dentro de la molécula, entonces se forman un mayor número de enlaces de hidrógeno, tanto intermoleculares como intramoleculares, dando más estabilidad al compuesto.⁴⁶

Bajo el mismo marco de ideas, Roux *et al*, en 2009 reportaron un trabajo sobre termoquímica de moléculas orgánicas y la relación energía-estructura. En otras palabras, haciendo uso de los parámetros de energía de combustión y entalpías

de combustión y fusión se logró una mejor comprensión del comportamiento conformacional y químico de las moléculas orgánicas ahí estudiadas. Un ejemplo de ello fue el aporte energético que tienen los átomos de O y S en anillos de seis miembros tal como se muestra en la Tabla 3.2. Donde se concluyó que los anillos que contienen oxígeno presentan mayor estabilidad respecto a los que contienen azufre, además de que se observó que la forma más estable para todos los derivados de seis miembros que contienen oxígeno y azufre tiene la conformación de la silla con una estructura similar a la del ciclohexano. Por otro lado, en los derivados de azufre, la estructura de la silla está más fruncida para acomodar los ángulos de enlace y longitudes de enlace característicos del azufre, tal como lo muestra la Figura 3.4.⁴⁷

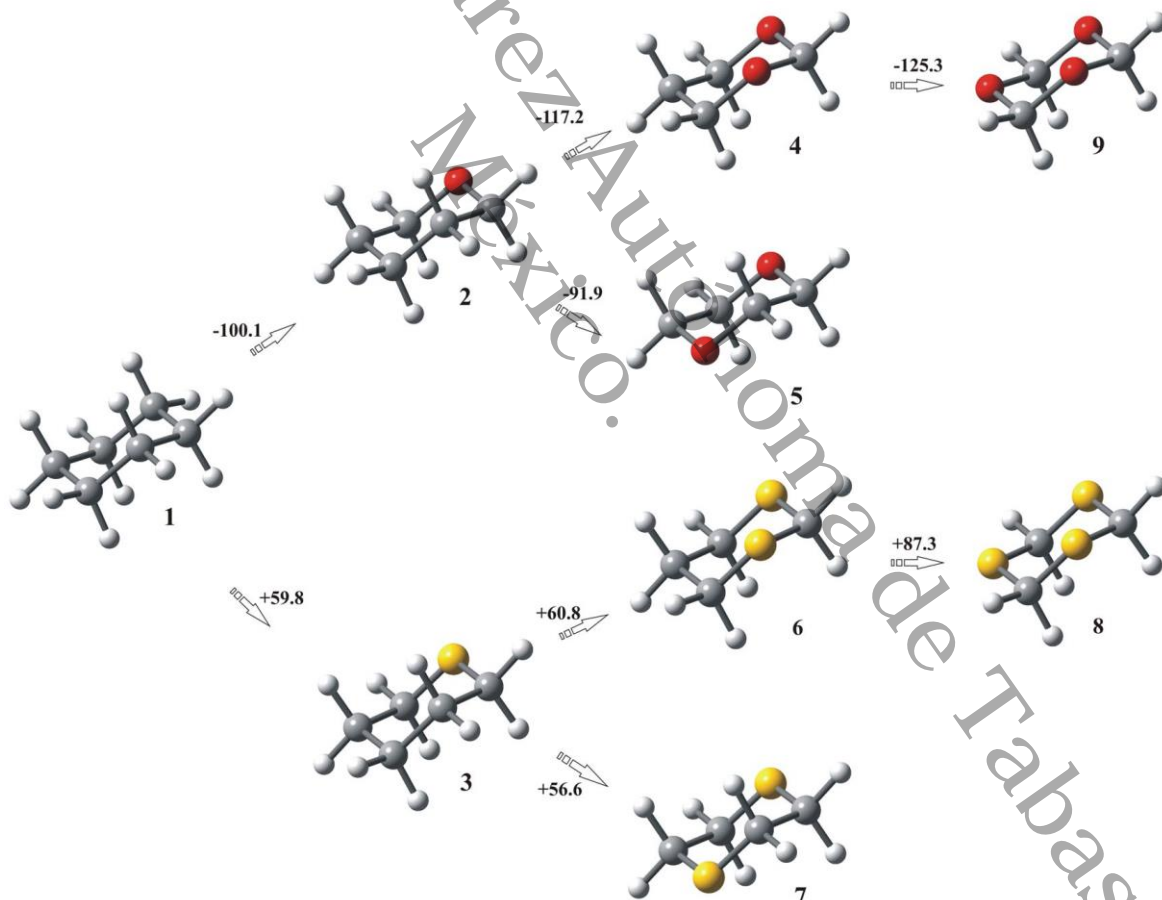


Figura 3.4. Diferencias en las entalpías de formación para compuestos heterocíclicos que contienen oxígeno y azufre.⁴⁷

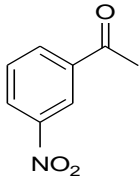
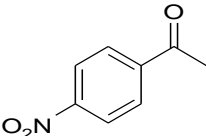
Capítulo 3

Tabla 3.2. Valores de entalpías de formación en fase gaseosa de compuestos heterocíclicos a 298.15 K.

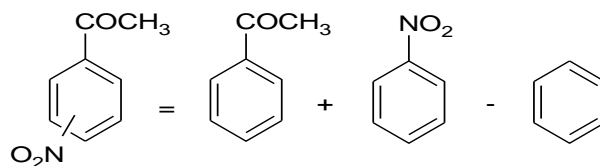
Compuestos	$\Delta_f H_m^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Ciclohexano (1)	-123.3 ± 0.8
Oxano (2)	-223.4 ± 1.0
1,3-Dioxano (4)	-349.5 ± 4.2
1,4-Dioxano (5)	-315.3 ± 0.8
1,3,5-Trioxano (9)	-465.9 ± 0.4
Tiano (3)	-63.5 ± 1.0
1,3-Ditiano (6)	-2.7 ± 2.3
1,4-Ditiano (7)	-6.9 ± 2.4
1,3,5-Tritiano (8)	84.6 ± 2.6

Otra investigación importante fue realizada por Ribeiro *et al* en 2011, quienes determinaron la entalpía de formación de la 3-Nitroacetofenona y la 4-Nitroacetofenona además de analizar el incremento de entalpía respecto a la estructura de las moléculas. En la Tabla 3.3 se resumen los valores obtenidos en dicho trabajo.⁴⁸

Tabla 3.3. Valores de $\Delta_f H_m^\circ (cr)$ y $\Delta_f H_m^\circ (g)$ para los isómeros de nitroacetofenona a 298.15 K.

Compuesto	$\Delta_f H_m^\circ (cr) (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H_m^\circ (g) (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
	-198.5 ± 1.6	-99.4 ± 1.6
	-196.1 ± 1.6	-99.1 ± 1.7

Este grupo de investigación fue capaz de medir la contribución energética del grupo nitro según su posición en el anillo aromático. Como se observa en el esquema 3.4 se realizaron dichos cálculos en fase gaseosa, donde los valores del benceno y nitro benceno fueron tomados de la literatura.



Esquema 3.4. Esquema empírico de para la estimación de $\Delta_f H_m^\circ (g)$.

Capítulo 3

De lo anterior fue posible determinar el incremento de entalpía para los dos isómeros en la posición *-meta* y *-para* del grupo nitro, dando como resultado lo siguiente: Para la 3-nitroacetofenona el valor estimado fue de $-12.7 \pm 2.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mientras que para la 4-nitroacetofenona fue de $-12.4 \pm 2.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.⁴⁸

Cabe mencionar que estos valores fueron usados en el presente trabajo para la estimación de la 3-Nitrochalcona a manera de una mejor aproximación.

3.4. Métodos de estimación: Parte II.

Al haber un incremento de moléculas analizadas fue posible también mejorar las técnicas de estimación, lo que permitió mejorar el margen de error respecto a los valores experimentales.

Tal es el caso de Dolmaski *et al*, quien en 1993 propuso una variante al método de Benson determinando propiedades termoquímicas de compuestos orgánicos en fase gaseosa, líquido y sólido. En dicho trabajo se analizaron cerca de 1512 compuestos que contenían los siguientes elementos: C, H, N, O, S y Halógenos obteniendo valores muy satisfactorios.⁴⁹

A continuación se presentan algunos ejemplos analizados que a su vez tienen relevancia en el presente trabajo:

El benzaldehído, al cual se le determinó la entalpía de formación en fase gaseosa a 298.15 K, obteniendo así un valor de $\Delta_f H^\circ(g) = 86.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ el cual es el mismo reportado por métodos experimentales, de la misma forma, la 2-Nitroacetofenona cuyo valor calculado fue de $\Delta_f H^\circ(g) = -121.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mientras que experimentalmente se obtuvo $\Delta_f H^\circ(g) = -99.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dando así una diferencia entálpica entre ambos métodos de 22.39 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esto sin lugar a dudas, además de los más de mil compuestos analizados prueba la validez del método. Además de que a medida que el catálogo de compuestos orgánicos analizados crece, la precisión de los métodos de estimación también mejora.

Otra variante fue propuesta por Yalkowsky *et al*, quienes en 2004 propusieron una metodología para la obtención de valores de entalpía de fusión y temperatura de fusión. Donde se empleó una serie de combinaciones de contribuciones de grupos aditivos y parámetros moleculares no aditivos para estimar los puntos de fusión normales de 1215 compuestos orgánicos. Los puntos de fusión se calculan a partir de la relación entre la entalpía de cambio de fusión y la entropía de fusión (3.3). La entalpía de fusión se calcula a partir de las contribuciones del grupo entálpico, mientras que la entropía total de cambio de fase de la fusión se calcula utilizando una ecuación semiempírica (3.1) basada solamente en dos parámetros moleculares no aditivos.

$$\Delta_m S = 50 - R \ln \sigma + R \ln \phi \quad (3.1)$$

$$\phi = 2.435^{SP3+0.5SP2+0.5RING-1} \quad (3.2)$$

Donde SP3 y SP2 representa el número de átomos sp3 y sp2 que no estén en un anillo o una posición terminal respectivamente, RING el número de anillos solos o fusionados, ϕ la flexibilidad molecular determinada por la ecuación (3.2),

Capítulo 3

representa la simetría rotacional de la molécula y R la constante universal de los gases.

$$T_{fus} = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}S} \cdot 1000 \quad (3.3)$$

El error absoluto medio en la estimación de los puntos de fusión de estos compuestos orgánicos fue de 33.2 K. Este es un valor relativamente bajo considerando la amplia gama de compuestos orgánicos farmacéuticamente y ambientalmente relevantes que fueron analizados en dicho trabajo.

Bajo estos argumentos mostrados en estos primeros dos capítulos se decidió llevar a cabo la experimentación de la 2-NCh y la 4-NCh, así como las estimaciones de la 3-NCh.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

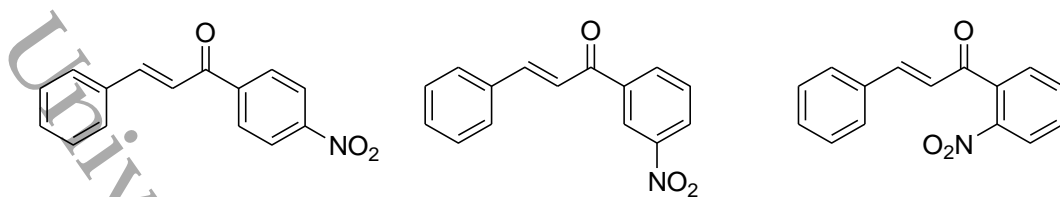
CAPÍTULO 4: JUSTIFICACIÓN

4. JUSTIFICACIÓN.

Es sumamente importante conocer las condiciones óptimas de síntesis de un compuesto determinado, que generen los mejores rendimientos, el menor costo posible y un bajo impacto ambiental. Estas condiciones óptimas de una reacción a nivel laboratorio pueden ser determinadas de forma relativamente sencilla cuando se manejan cantidades muy pequeñas (miligramos o unos cuantos gramos), sin embargo, para poder escalar estas reacciones a nivel planta piloto o industrial es indispensable conocer diversas propiedades termodinámicas y cinéticas de la reacción. Para el cálculo las propiedades termodinámicas de reacción, esto es, la entalpía, entropía, energía de Gibbs y constante de equilibrio, a determinadas condiciones, es necesario conocer las propiedades individuales de cada reactante en condiciones estándar. Entre estas propiedades individuales se encuentran las capacidades caloríficas, entalpías estándar de formación o entalpías de cambio de fase. Los valores de diversas propiedades termodinámicas para los compuestos más comunes se pueden encontrar en tablas. Cuando estos valores no están reportados, sus propiedades se pueden estimar de manera relativamente sencilla por métodos de estimación basados en contribuciones de grupo, sin embargo, el error en estas estimaciones puede llegar a ser muy grande sobre todo si hay grupos funcionales que generen interacciones intramoleculares o también puede suceder que no se encuentren los valores de todos los grupos que conforman una molécula, lo que hace difícil la estimación de una propiedad. Las contribuciones de grupo de una propiedad específica, son obtenidas a partir de datos experimentales, por ello entre más compuestos sean estudiados de manera experimental, habrá tablas de contribuciones más completas y con valores más exactos que permitirán estimar con una mayor exactitud las propiedades de un compuesto.

Además, como estas propiedades son características de cada compuesto, esto significa que ellas pueden ser correlacionadas con su estructura molecular. Por ejemplo, a partir de las entalpías de formación de compuestos que son isómeros se puede determinar cuál de ellos es el más estable desde el punto de vista termodinámico.

Por otro lado, la importancia de las chalconas radica en que son muy usadas como intermediarios sintéticos y además tienen una gran actividad biológica. Es por ello que la determinación de las propiedades termoquímicas será un gran aporte en cuanto al conocimiento de dichas moléculas se refiere, puesto que permitirá conocer la entalpía de formación y de cambios de fase, que a su vez son útiles para determinar la energía libre de Gibbs, entre otros parámetros que son de gran valor en síntesis. Además de que al compararlos los cálculos experimentales obtenidos se tendrá un mejor análisis sobre la estructura de estas moléculas y la aportación energética de la posición del grupo nitro.



Esquema 4.1. Isómeros de nitrochalconas a caracterizar fisicoquímicamente.

Además se determinará mediante los métodos de estimación los parámetros termoquímicos de la 3-nitrochalcona, lo que permitirá hacer una comparación con los resultados obtenidos de los métodos experimentales de los otros dos isómeros. Lo cual permitirá evaluar la eficacia del método puesto que no siempre es posible determinar de manera experimental los parámetros termoquímicos de los compuestos. Por ejemplo, durante un experimento de combustión la sustancia de estudio es destruida completamente, y considerando que muchos compuestos son muy difíciles de obtener y purificar en grandes cantidades o son muy costosos, por lo que muchos grupos de investigación se han enfocado en la tarea de proponer nuevas propuestas de métodos de estimación (y teóricos también) que permitan determinar los parámetros termoquímicos con mayor exactitud posible de dichas moléculas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 5: OBJETIVOS

5. OBJETIVOS.

5.1. *Objetivo general.*

Sintetizar la 2-nitrochalconas y 4-nitrochalcona, caracterizarlas espectroscópica y fisicoquímicamente. Además de estimar las propiedades de la 3-nitrochalconas mediante el método de Benson.

5.2. *Objetivos particulares.*

- 1) Sintetizar las nitrochalconas: (*E*)-1-(2-nitrofenil)-3-fenilpropil-2-en-1-ona (2-nitrochalcona), (*E*)-1-(4-nitrofenil)-3-fenilpropil-2-en-1-ona (4-nitrochalcona).
- 2) Caracterizar espectroscópicamente de 2-nitrochalcona y 4-nitrochalcona obtenidas por RMN ^1H y RMN ^{13}C .
- 3) Caracterizar fisicoquímicamente las nitrochalconas empleando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, y calorimetría de combustión con bomba estática semi-micro.
- 4) Utilizar el método de estimación de Benson para determinar las propiedades termoquímicas de la 3-nitrochalcona.
- 5) Comparar los datos obtenidos experimentalmente y los obtenidos mediante métodos de estimación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

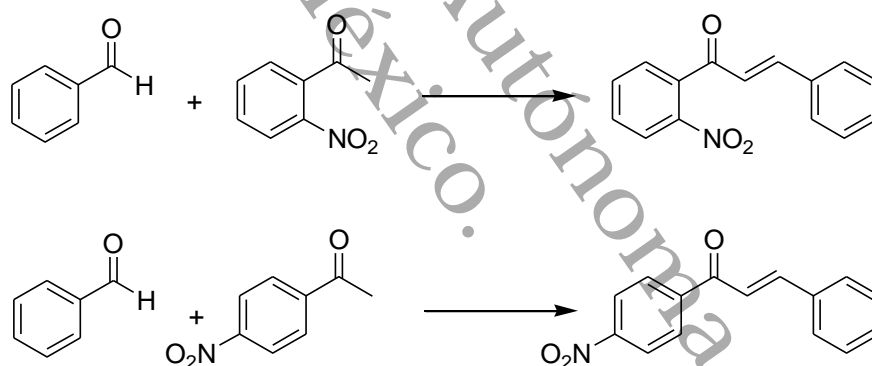
CAPÍTULO 6:

DESARROLLO EXPERIMENTAL

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6.1. Obtención de la 2-NCh y la 4-NCh mediante condensación de Claisen-Schmidt.

El procedimiento general comenzó con la preparación de una solución de NaOH (6.7 mmol) en agua (6 mL). Esta solución se enfrió a 0°C, con un baño de hielo, y posteriormente se le fue añadiendo etanol (10 mL) lentamente, luego se retiró del baño de hielo y se dejó hasta llegar a temperatura ambiente. El paso siguiente fue la lenta incorporación de la nitroacetofenona (0.01 mol) y después lentamente se añadió el benzaldehído (0.01 mol) a la mezcla de reacción que se dejó a temperatura ambiente. Esta se mantuvo en agitación constante durante 2 h y después la mezcla de reacción se enfrió a una temperatura de 0 °C por 24 h. Los productos sólidos se separaron por filtración del crudo de reacción, luego se lavó con agua fría. Por último, se hicieron recristalizaciones sucesivas por par de disolvente utilizando DCM/éter de petróleo para el caso de la 4-Nitrochalcona ya que para la 2-Nitrochalcona solo fue suficiente una recristalización. Los cristales obtenidos fueron secados a 70° C y almacenados para su posterior análisis.



Esquema 6.1. Esquema general de las síntesis de la 2-NCh y la 4-NCh respectivamente.

La caracterización espectroscópica se realizó empleando las técnicas de RMN ¹H y RMN ¹³C. Para ello se utilizó un equipo de RMN ¹H (600 MHz) y uno de RMN ¹³C (150 MHz) en la división académica de ciencias básicas (UJAT), de acuerdo a procedimientos estándares.

Los resultados de rendimiento y de análisis espectroscópico se presentan en el siguiente capítulo. A continuación se detallan los pasos seguidos para la caracterización fisicoquímica.

6.2. Obtención de pureza, entalpías de fusión y capacidades caloríficas mediante el DSC.

Para la presente investigación se utilizó un instrumento DSC tipo compensación de potencia y un calorímetro modelo DSC7 marca Perkin Elmer para determinar la pureza, la temperatura y la entalpía de fusión, así como las capacidades caloríficas de los compuestos estudiados.

6.2.1. Calibración del DSC7.

La constante de calibración y la resistencia térmica para la corrección de temperaturas fueron determinadas por la fusión de indio de alta pureza, el cual es un estándar primario que funde a 429.7 K y tiene una $\Delta_{\text{fus}}H = 28.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

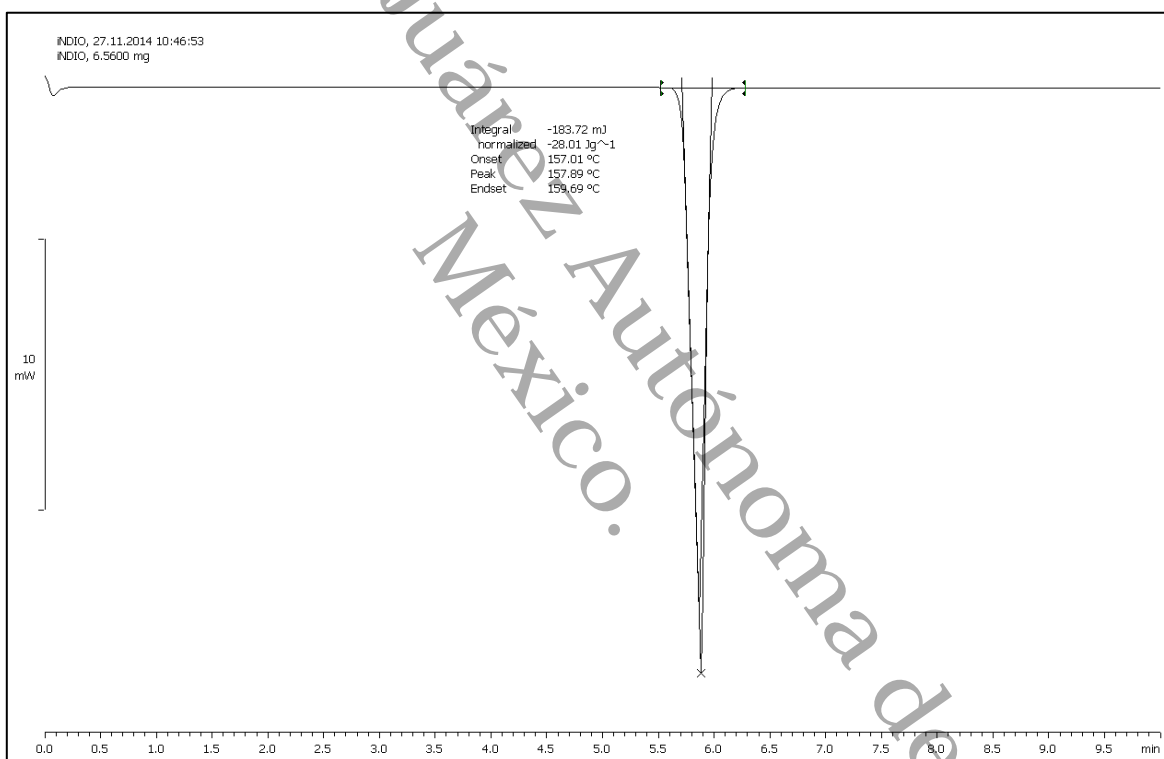


Figura 6.1. Termograma característico de indio obtenido durante los experimentos.

El procedimiento seguido para la calibración del equipo fue el siguiente:

Una celda de aluminio vacía y sellada herméticamente se coloca en el portaceldas de referencia y en el portaceldas para muestra se coloca una celda de aluminio idéntica pero con aproximadamente 6 mg de indio de alta pureza. Los experimentos se llevan a cabo bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de $25 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. El método consistió en un calentamiento rápido hasta $140 \text{ }^\circ\text{C}$, se dejó estabilizar por un momento hasta que el flujo de energía sea de 20 mW ,

Capítulo 6

posteriormente se efectúa un calentamiento de 25 °C hasta 180 °C a una velocidad de 10 °C·min⁻¹. La temperatura de fusión y la entalpía de fusión calculadas por el análisis del termograma obtenido para cada experimento, se cargan al equipo como datos de calibración. Esta metodología es iterativa hasta que la desviación de los valores experimentales con respecto a los recomendados sea mínima, lo cual se logró hasta el sexto experimento donde la $T_{fus} = 429.67$ K y la $\Delta_{fus}H = 28.52$ J·g⁻¹. Con estos datos cargados, el equipo se considera calibrado.



Figura 6.2. Fotografía del equipo de DSC7 Perkin Elmer del CINVESTAV (Zacatenco)

6.2.2. Determinación de pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión de las 2-NCh, 3-NCh y la 4-NCh.

Para la determinación de dichos parámetros se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se regula el flujo de nitrógeno y se pesa una celda vacía de aluminio, posteriormente se pesan aproximadamente de 2 a 5 mg de compuesto.
2. Se coloca la celda cerrada herméticamente con el compuesto en el portaceldas de muestra, mientras que en el de referencia se dispone una celda vacía y sellada.
3. El método de calentamiento programado fue el siguiente: el flujo de nitrógeno fue de 25 cm³·min⁻¹ con una velocidad de calentamiento de 1 °C·min⁻¹ para luego efectuar un calentamiento de 25 °C hasta 130 °C.
4. Una vez finalizado el experimento se obtiene un termograma característico para el pico de fusión el cual se analiza con el programa *Pyris* del equipo DSC7 con el fin de determinar la pureza, la temperatura y la entalpía de fusión.

Capítulo 6

En total se llevaron a cabo ocho experimentos por cada nitrochalcona a analizar, tres para verificar la pureza de cada sustancia y cinco una vez obtenida la pureza deseada.

6.2.3. Determinación de las capacidades caloríficas.

LÍNEA BASE. Primer periodo de calentamiento que se lleva con dos celdas de aluminio vacías en atmósfera de nitrógeno y con calentamiento programado. Esto se hizo en tres pasos: Primero un isoterma a 10 °C por un minuto, segundo un barrido de 10 °C a 150 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y tercero un segundo isoterma a 150 °C por un minuto.

LÍNEA DE MUESTRA. Segundo periodo de calentamiento en el que se deposita la muestra en lugar del zafiro bajo las mismas condiciones anteriores. Una vez terminado el barrido se registra el flujo de calor de la muestra.

Se corrieron cinco líneas de zafiro, obteniendo un valor de $k=0.9998$. Con este dato el equipo se considera calibrado.

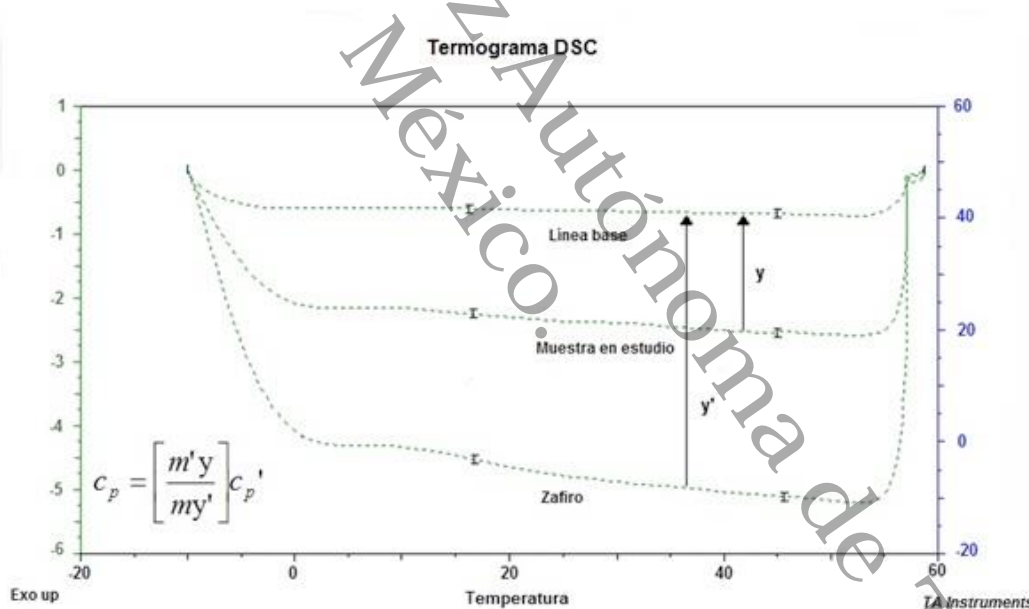


Figura 6.3. Termograma característico para determinación de la capacidad calorífica.

Una vez calibrado el equipo, se pesaron aproximadamente 8 mg de compuesto en una celda cerrada herméticamente, se coloca en el portaceldas de muestra y se aplica el método de calentamiento utilizado previamente. Finalmente se analizan los termogramas obtenidos con el programa *Pyris* para obtener la capacidad calorífica en un determinado intervalo de temperatura. Este

Capítulo 6

procedimiento se sigue hasta tener lecturas reproducibles. Por último estos datos se procesan en Excel donde se obtiene un gráfico generado por una ecuación que se utiliza para calcular la C_p en fase sólida en cualquier intervalo de temperatura. En el caso de la 2-NCh y la 4-NCh se realizaron tres experimentos de los cuales se obtuvo un promedio, los resultados, así como los gráficos obtenidos se discuten en el siguiente capítulo.

6.3. Determinación de entalpía de vaporización y sublimación mediante TGA.

El desarrollo experimental para cuantificar la pérdida de masa de los compuestos en estudio, es el que se describe a continuación:

1. Antes de realizar un experimento de pérdida de masa, los crisoles se lavaron y se limpiaron a la flama por un lapso de 10 minutos para eliminar cualquier residuo de humedad o alguna otra sustancia que pudiera afectar la medición.
2. Ya limpias, una cápsula se colocó en el sensor de referencia y la otra en el de muestra del TGA/DSC, ambas cápsulas se tararon y en aquella correspondiente a las muestra se procedió a depositar de 12 mg de las chalconas en estudio. La cápsula de referencia posee las mismas características y una masa similar a la de muestra, solo que en esta no se deposita sustancia alguna.
3. Una vez cerrado el horno del TGA/DSC y previamente al inicio del calentamiento, se estableció un flujo de nitrógeno gaseoso a través del horno, incluyendo los sensores. Para establecer el flujo de gas óptimo se realizaron experimentos preliminares en los cuales se verificó que un volumen de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para la 2-NCh y la 4-NCh, generaba registros termogravimétricos con una pérdida de masa significativa que permitían a su vez determinar con exactitud la presiones de vapor y la entalpía de sublimación de las especies en estudio.
4. En la computadora que controla el equipo, a través del software *Thermal Advantage* se programaron las etapas de cada experimento, las cuales fueron básicamente una estabilización a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, seguida de un barrido de temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.
5. El programa automáticamente inicia la adquisición de datos una vez que la temperatura inicial de calentamiento se encuentra estable en $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Finalizado el proceso de calentamiento el dispositivo termogravimétrico enfría el horno hasta alcanzar la temperatura ambiente. El experimento se realizó tres veces por cada calchona analizada.
6. Posteriormente los datos obtenidos se procesaron en Excel, para determinar las entalpías de vaporización.

Después de obtener la entalpía de vaporización se utiliza la ecuación (2.6) para obtener la entalpía de sublimación, así como la entalpía de formación estándar en fase gaseosa de acuerdo al siguiente arreglo algebraico (6.1).

$$\Delta_f H^\circ[(C_{15}H_{11}NO_3(g))] = \Delta_{sub} H^\circ(C_{15}H_{11}NO_3) + \Delta_f H^\circ[C_{15}H_{11}NO_3(s)] \quad (6.1)$$

Capítulo 6

Por último se utiliza la ecuación (6.2) de Kirchoff para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K.

$$\Delta_{sub}H^\circ(298.15K) = \Delta_{sub}H^\circ(T_{med}) + \Delta C_p \cdot (298.15 K - T_{med}) \quad (6.2)$$

Donde T_{med} es la temperatura media experimental y ΔC_p es la diferencia entre las capacidades caloríficas de las especies sólidas y gaseosa.

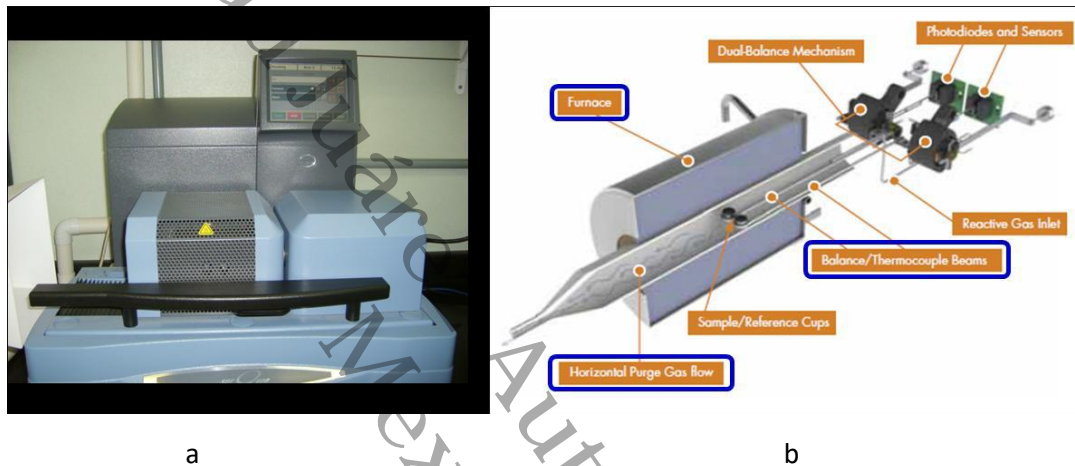


Figura 6.4. (a) Fotografía del sistema termogravimétrico TGA/DSC Q600. (b) Esquema de las partes que constituyen el TGA/DSC.

6.4. Determinación de entalpías de formación mediante combustión en bomba estática semi-micro.

Las combustiones de nitrochalconas en estudio fueron efectuadas en un calorímetro isoperibólico con una bomba estática semi-micro. La bomba de combustión utilizada es una bomba semi-micro de acero inoxidable marca Parr Instrument Co. modelo 1107 con volumen interno de 22 cm³. Con un equivalente calorimétrico $\epsilon_{\text{calor}} = 1.2806 \pm 0.0006 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ la cual fue previamente calibrado con ácido benzoico 39j del NIST (siglas en inglés del National Institute of Standards and Technology).

A continuación se presenta una imagen donde se describen las partes de un calorímetro, además del procedimiento seguido:

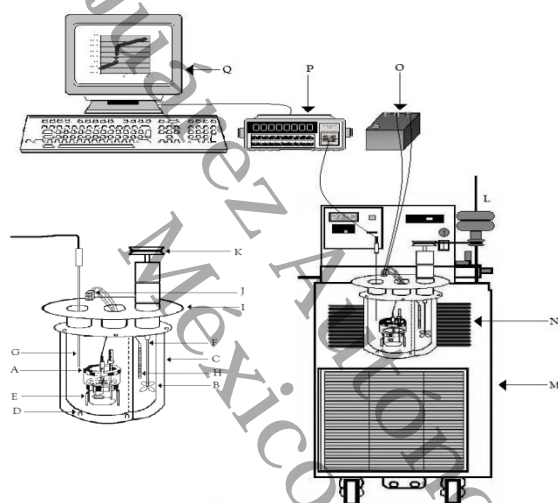


Figura 6.5. Partes generales de un calorímetro de combustión.

A Bomba de combustión. **B** Cubeta calorimétrica. **C** Chaqueta calorimétrica. **D** Soportes de Nylamid. **E** Soporte de la bomba de combustión. **F** Dispositivo de agitación. **G** Termistor. **H** Resistencia de calentamiento. **I** Tapa de la chaqueta. **J** Conector para el dispositivo de ignición y de calentamiento **K** Polea para la agitación **L** Motor eléctrico de 1/70hp. **M** Recirculador Lauda RK20. **N** Serpentín metálico. **O** Unidad de ignición. **P** Multímetro. **Q** Computadora personal.

El crisol y el hilo de platino (5 mg) se calentaron hasta al rojo vivo por alrededor de 5 minutos. Después se registra el peso del compuesto en forma de pastilla (aproximadamente 43mg), del hilo de algodón (0.8 mg), del hilo de platino y del crisol, en una balanza de alta precisión Sartorius ME 215S (precisión de ± 0.01 mg). Se anuda el alambre de platino a los electrodos del cabezal de la bomba y el hilo de algodón se amarra al alambre de platino por su centro; dentro de la bomba se colocan 1 ml de agua desionizada, después se coloca el crisol sobre el arillo metálico sujeto al poste del cabezal de la bomba, el hilo de algodón se coloca sobre el crisol y sobre éste la pastilla de compuesto. Una vez cerrada la bomba se purga con oxígeno de alta pureza (Air Liquide Co. con una fracción en masa de 0.9999), en seguida la bomba se llena con oxígeno hasta una presión de 30 atm.

Capítulo 6

La bomba se coloca dentro de una cubeta calorimétrica, en la que se le agregan 250 ml de agua destilada a una temperatura aproximada de 22.5 °C; la masa del agua se mide en una balanza Sartorius BP 12000 S (precisión de ± 0.1 g). Después, la cubeta que contiene la bomba y el agua, se coloca dentro de la chaqueta, la cual mantiene su temperatura constante de 25 °C, por medio de agua termostatazada que se encuentra circulando. Enseguida se conecta el dispositivo de ignición y se introduce el agitador y una resistencia que se utiliza para ajustar la temperatura a un valor cercano a 23.5°C. Se pone en marcha el agitador y se introduce dentro del calorímetro un termistor (5610 Hard Scientific calibrado entre un intervalo de temperaturas de (0 °C a 100 °C), el cual se encuentra conectado a un multímetro digital (HP 34420 A con una sensibilidad de 10⁻⁶ kΩ) y éste a su vez a una computadora para registrar la temperatura del agua en la cubeta calorimétrica cada 10 segundos. Los valores de resistencia se convirtieron a valores de temperatura con la ecuación (2.3):

$$T = \frac{1}{A+B\ln R+C\ln R^2+D\ln R^3} - 273.15 \quad (6.3)$$

Donde T es la temperatura en °C, R es la resistencia registrada por el termistor y el multímetro en Ohm, $A = 1.1470783 \times 10^{-3}$, $B = 2.0286776 \times 10^{-4}$, $C = 3.922035 \times 10^{-6}$ y $D = 7.8191371 \times 10^{-9}$.

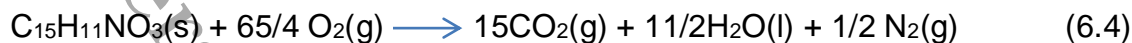
Una vez que el sistema se estabiliza por 30 minutos, se inicia la adquisición de datos de temperatura; a continuación se espera a la lectura número 60 para iniciar la combustión a través del paso de una corriente eléctrica proporcionada por la unidad de ignición (Parr 2901 de 115 V) hacia los electrodos de la bomba, el alambre de platino, el hilo de algodón y el compuesto.

Se continúa adquiriendo datos hasta un total de 180 lecturas, 60 antes de la ignición y 120 después. Al terminar el experimento la bomba se despresuriza y se lava su interior, incluyendo el cabezal, con agua desmineralizada con el objeto de determinar la cantidad de ácido nítrico formado por la presencia de nitrógeno. La solución obtenida se aforó a 50 ml y la acidez se determinó por titulación con una solución estandarizada de hidróxido de sodio.

Al terminar cada experimento, se procesaron los datos con un programa desarrollado en el CINVESTAV (Zacatenco) basado en el lenguaje Q-basic; este programa permite calcular el incremento de temperatura corregido por el método de Regnault-Pfaundler. El análisis resultante nos permite obtener valores de las temperaturas inicial y final del experimento de combustión, así como de la temperatura corregida para el periodo principal; estos valores se utilizan para determinar la energía de combustión experimental.

Capítulo 6

Como último paso, del termograma obtenido, se calcula el incremento de temperatura corregido y se realizan las ya descritas correcciones de Washburn para obtener la energía de combustión en estado estándar. Esto mediante la ayuda de la hoja de cálculo Excel. En total se realizaron siete experimentos de combustión por cada compuesto en estudio.



Una vez obtenidos los valores de combustión en estado estándar se procedió a utilizar las ecuaciones 2.13 y 2.14 y la ecuación química idealizada (6.3) para calcular la entalpía de combustión estándar. Misma que sirvió para determinar las entalpías de formación en fase condensada mediante el uso de la ley de Hess tal como se describe en la siguiente ecuación.

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3) = 15\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + \frac{11}{2}\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3) \quad (6.5)$$

Los valores de las $\Delta_f H_m^\circ$ para el $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ se tomaron de la literatura, estos valores son respectivamente, $\Delta_f H_m^\circ = -(285.83 \pm 0.042) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta_f H_m^\circ = -(393.51 \pm 0.13) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $T = 298.15 \text{ K}$.

Cabe mencionar que de manera adicional se determinó para el presente trabajo las entalpías de reacción utilizando los valores obtenidos experimentalmente (2-NCh y 4-NCh), valores ya preestablecidos del NIST (benzaldehído), así como cálculos de estimación de las moléculas (la 2-nitroacetofenona) que intervienen en el procesos de reacción de estos dos isómeros, además de valor de entalpía de formación de la 4-nitroacetofenona reportada por Ribeiro *et al.*

6.5. Cálculo de parámetros mediante estimaciones utilizando el método Benson para la 3-NCh.

Existen diferentes versiones del método de Benson sin embargo, una de las más utilizadas es la propuesta por Domalski, misma que se utilizó en este estudio para la determinación de la entalpía de formación y la capacidad calorífica. Para nuestro caso utilizaremos el procedimiento utilizado para la 3-NCh ya que es similar al de las otras dos chalconas.

La ecuación general para la estimación de la entalpía de formación está dada por:

$$\Delta H_f^\circ = \sum_k N_K \Delta H_{fk} \quad (6.6)$$

Donde ΔH_{fk} es el valor de la contribución a la entalpía de formación por cada grupo y N_K es el número de veces que se repite el grupo en la molécula.

De una forma similar la ecuación para estimar la capacidad calorífica es:

$$C_p^\circ = \sum_k N_K C_{pk}^\circ \quad (6.7)$$

Donde C_{pk}° es el valor de la contribución a la capacidad calorífica por cada grupo y N_K es el número de veces que se repite el grupo en la molécula.

Las dos propiedades termodinámicas, $\Delta_f H_m^\circ$ y C_p° se estimaron para el isómero 3-Nitrochalcona, aplicando las ecuaciones anteriores; para lo que fue necesario identificar grupos específicos en cada una de las moléculas.

Las siguientes tablas describen los grupos y la aportación energética de cada uno de ellos. Cabe mencionar que estos grupos ya vienen determinados en tablas, y se procuró fueran lo más explícito posible de acuerdo a la vecindad de los átomos y los tipos de carbono presentes. Donde C_B representa un carbono del anillo aromático, C_d representa un carbono formando un doble enlace, CO un grupo carbonilo, NO_2 un grupo nitro y H un átomo de hidrógeno.

Tabla 6.1. Entalpía de formación ($\Delta_f H_m^\circ$) en fase gaseosa para la 3-Nitrochalcona.

Grupo	$\Delta H_{fk}(\text{Kj/mol})$	N_K	$\Delta H_{fk} \cdot N_K(\text{Kj/mol})$	Referencia (Kj/mol)
$C_B-(H)(C_B)_2$	13.81	9	124.29	S/R
$C_B-(CO)(C_B)_2$	15.50	1	15.50	
* $CO-(C_d)(C_B)$	-110	1	-110.00	
$C_B-(C_d)(C_B)_2$	24.17	1	24.17	
$C_B-(NO_2)(C_B)_2$	-1.45	1	-1.45	

Capítulo 6

C _d -(H)(C _B)	28.28	1	28.28
C _d -(H)(CO)	32.30	1	32.30

*Para el grupo CO-(C_d)(C_B) se utilizó un grupo alterno (CO-(C_B)₂) ya que no se encontró como tal.

Tabla 6.2. Capacidades caloríficas (C_p^o) en fase sólida para la 3-Nitrochalcona

Grupo	C ^o _{pK} (Kj/mol)	N _K	C ^o _{pK} ·N _K (Kj/mol)	Referencia (Kj/mol)
C _B -(H)(C _B) ₂	20.13	9	181.17	S/R
C _B -(CO)(C _B) ₂	-42.89	1	-42.89	
*CO-(C _d)(C _B)	109.33	1	109.33	
C _B -(C _d)(C _B) ₂	-20.00	1	-20.00	
C _B -(NO ₂)(C _B) ₂	50.96	1	50.96	
C _d -(H)(C _B)	35.65	1	35.65	
C _d -(H)(CO)	-18.66	1	-18.66	

*Para el grupo CO-(C_d)(C_B) se utilizó un grupo alterno (CO-(C_B)₂) ya que no se encontró como tal.

El aporte energético para la posición *meta* (posición 3) se obtuvo del trabajo realizado por Ribeiro *et al.*,⁴⁸ el cual es de $-12.7 \pm 2.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el caso de la entalpía de formación en fase sólida a 298.15 K.

Además de dichos parámetros determinados se utilizó otro método de estimación propuesto por Yalkowsky⁵⁰ el cual nos permite determinar la entalpía de fusión, así como la temperatura de fusión de la 3-Nitrochalcona.

El procedimiento para obtener las entalpías de fusión y temperatura de fusión se describe a continuación:

De la misma manera que en la metodología descrita anteriormente la molécula se descompone en grupos, los cuales cada uno tiene un aporte energético el cual se multiplica por la veces que aparece en la molécula. Lo anterior se resume en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Cálculo de entalpía de fusión ($\Delta_{fus}H$) para la 3-Nitrochalcona.

Grupo	$\Delta_{fus}H$ (Kj/mol)	N _K	$\Delta_{fus}H \cdot N_K$ (Kj/mol)	Referencia
CH _{ar}	1.642	9	14.778	S/R
C _{ar}	-0.561	3	-1.683	

Capítulo 6

YYCO	4.789	1	4.789
Y=CH-	2.147	2	4.294
YNO ₂	4.896	1	4.896

De la tabla anterior se tiene que CH_{ar} representa un carbono aromático unido un hidrógeno, C_{ar} son los carbonos aromáticos que no presentan enlace con hidrógeno, YYCO representa un grupo carbonilo, Y=CH- un carbono con doble enlace y por último YNO₂ que representa un grupo nitro. La suma del producto de cada aporte energético multiplicado por el número de veces que aparece en la molécula nos da la entalpía de fusión.

La estimación para la entropía ($\Delta_f S$) se determinó utilizando las ecuaciones (3.1) y (3.2) conocidas como ecuación de Dannen-Felser y Yalkowsky y los valores de flexibilidad molecular (ϕ) y simetría rotacional (σ) obtenidos de la 3-nitrochalcona presentados en la Tabla 6.4.⁵⁰

Tabla 6.4. Valores de ϕ y σ de la 3-NCh.

SP3	SP2	RING
0	4	2
σ	R	ϕ
1	8.31	5.93

$$\Delta_m S = 50 - (8.31)\ln 1 + (8.13)\ln(5.93)$$

$$\phi = 2.435^{(0)+0.5(4)+0.5(2)-1}$$

Una vez determinado ambos valores se utilizó la ecuación 3.3 para determinar la temperatura de fusión (T_{fus}) en K. Los resultados obtenidos son presentados en el siguiente capítulo, así como el análisis de los mismos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 7:

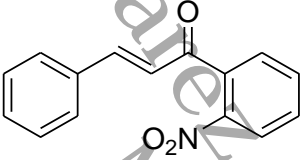
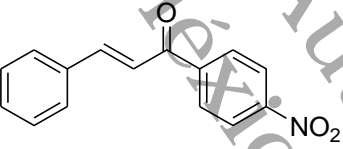
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

7.1. Rendimiento de reacción y caracterización espectroscópica de la 2-NCh y la 4-NCh.

Los rendimientos de los dos tipos de chalconas nitradas se presentan en la tabla 7.1. En general, se obtuvieron buenos rendimientos (75 al 80%), además cada compuesto presentó el color característico antes reportado, mismo que nos permitió diferenciarlos. Cabe mencionar que también se realizó la síntesis de la 3-NCh, pero la pureza no fue la deseada. En los anexos se muestra el rendimiento, así como el termograma característico.

Tabla 7.1 Rendimientos obtenidos en la síntesis de la 2-nitrochalcona y la 4-nitrochalcona.

Nombre	Estructura	Estado de agregación/Color	Rendimiento (%)
2-Nitrochalcona (2-NCh)		Sólido blanco	75.5
4-Nitrochalcona (4-NCh)		Sólido amarillo	79.7

Como se mencionó antes, los compuestos estudiados fueron sintetizados con la técnica ya descrita en la parte experimental del presente trabajo. En las figuras 7.1 y 7.2 se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para la 2-NCh y en la Figura 7.3 y 7.4 de la 4-NCh, los cuales se compararon con los reportados en la bibliografía con la finalidad de corroborar la identidad de estos compuestos.

La información resumida de los espectros de la 2-NCh fue la siguiente:

^1H RMN (CDCl_3 , 600 MHz): δ 8.16 (dd, 8.3, 1.2 Hz, 1H); 7.75 (ddd, 7.8, 7.5, 1.2 Hz, 1H); 7.64 (ddd, 8.3, 7.5, 1.5 Hz, 1H); 7.49 (dd, 7.5, 1.5 Hz, 1H); 7.49 (m, 2H); 7.38 (m, 3H); 7.25 (d, 16.3, 1H); 7.00 (d, 16.3, 1H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 150 MHz): δ 192.9 (C-1); 146.9 (C-10); 146.3 (C-3); 136.4 (C-5); 134.1 (C-7); 134.07 (C-4); 131.1 (C-14); 130.7 (C-8); 129.1 (C-13, C-15); 128.9 (C-6); 128.6 (C-11, C-12); 126.4 (C-2); 124.6 (C-9).

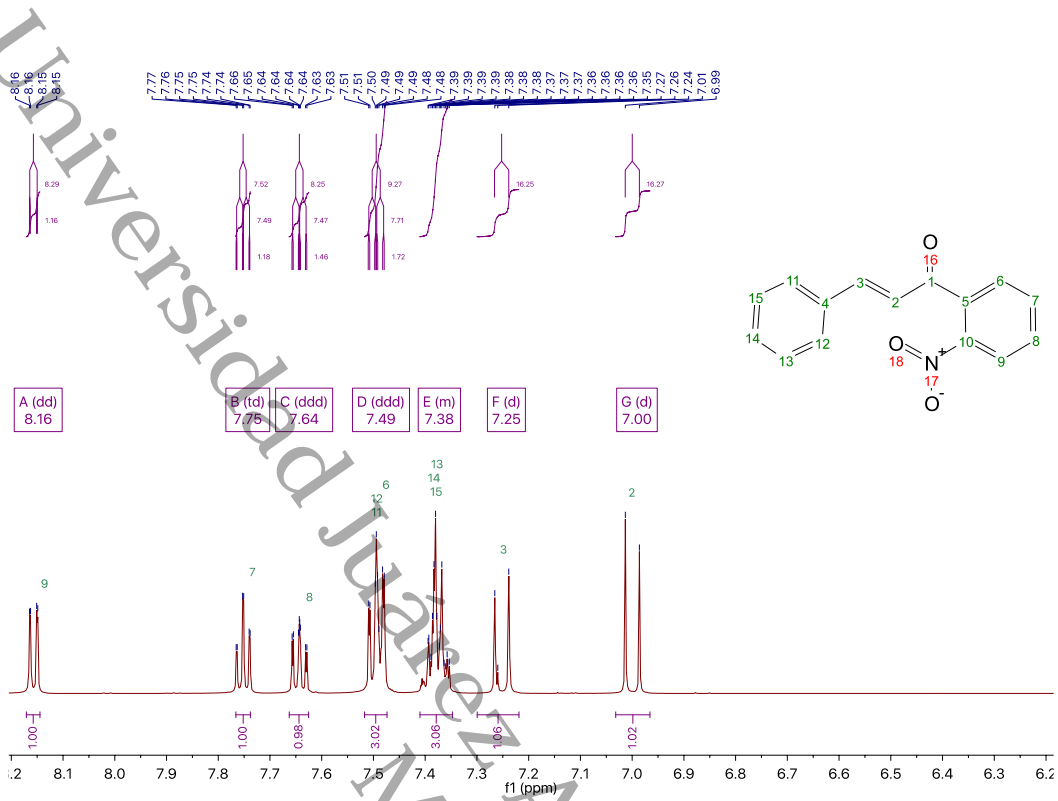


Figura 7.1. Espectro de RMN ^1H de la 2-Nitrochalcona.

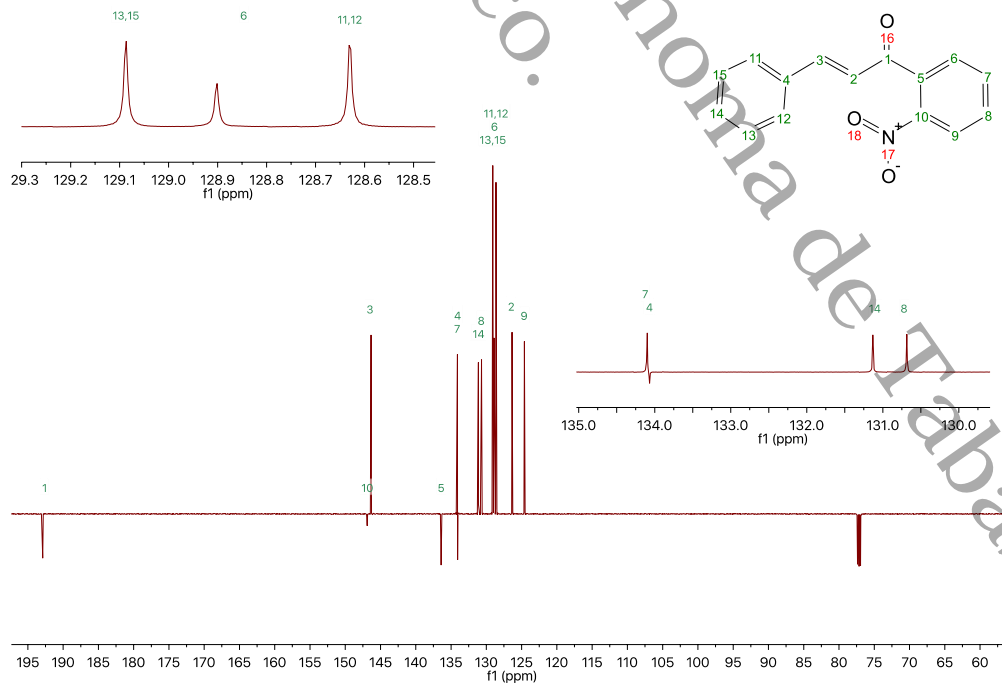


Figura 7.2. Espectro de RMN ^{13}C de la 2-Nitrochalcona.

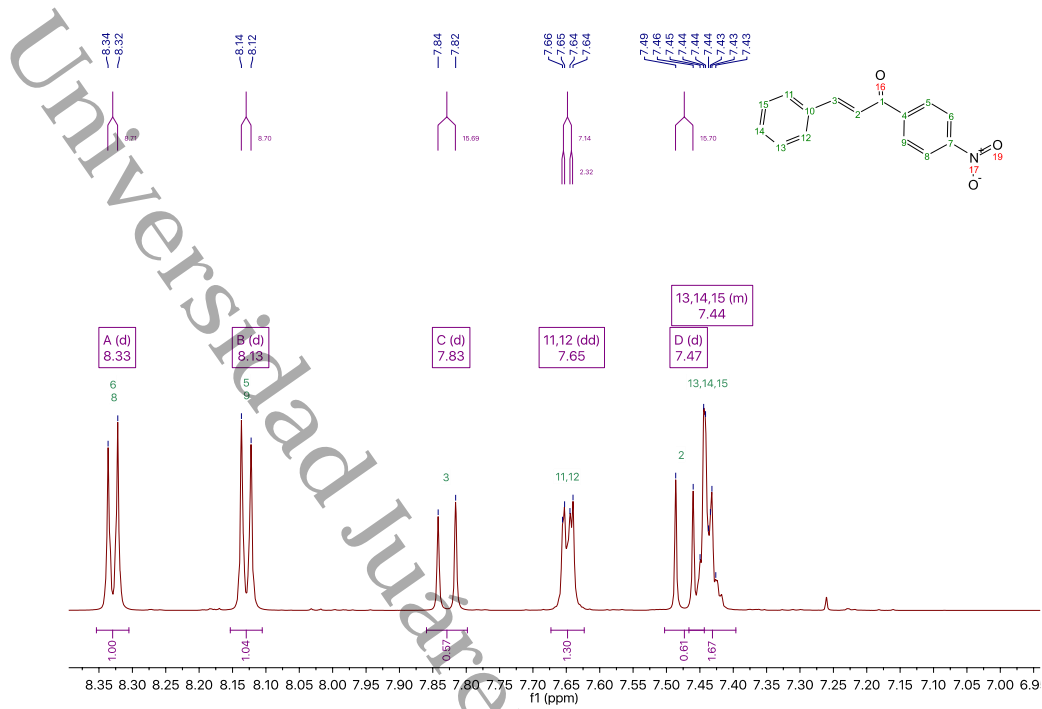


Figura 7.3. Espectro de RMN ^1H de la 4-Nitrochalcona.

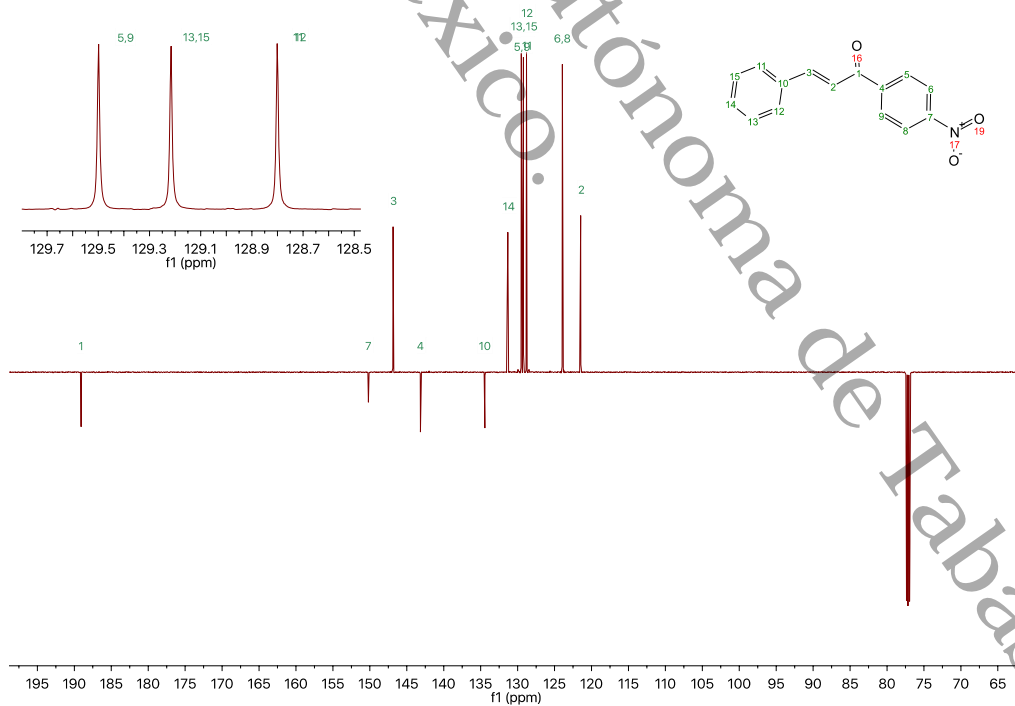


Figura 7.4. Espectro de RMN ^{13}C de la 2-Nitrochalcona.

Capítulo 7

Los datos característicos de los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN de la 4-NCh, se resumen a continuación:

^1H RMN (CDCl_3 , 600 MHz): δ 8.33 (d, 8.7, 2H); 8.13 (d, 8.7, 2H); 7.83 (d, 15.7, 1H); 7.65 (dd, 7.14, 2.32 Hz, 2H); 7.47 (d, 15.7, 1H); 7.44 (m, 3H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 150 MHz): δ 189.1 (C-1); 150.2 (C-7); 146.9 (C-3); 143.2 (C-4); 134.5 (C-10); 131.3 (C-14); 129.5 (C-5, C-9); 129.2 (C-13, C-15); 128.8 (C-11, C-12); 123.9 (C-6, C-8); 121.5 (C-2).

Lo anterior corrobora la obtención de la 2-NCh y la 4-NCh ya que las señales presentadas lo comprueban. Además en los anexos se muestran espectros adicionales (COSY, HSQC y HMBC) de la 2-NCh y la 4-NCh que permiten corroborar la correcta elucidación de los mismos.

7.2. Resultados de Pureza, temperatura y entalpía de fusión de la 2-NCh y la 4-NCh.

Antes del inicio de los experimentos correspondientes a la determinación de sus propiedades termoquímicas, se realizó una serie de pruebas a los dos isómeros para corroborar que tuvieran la pureza necesaria, esto es, una fracción molar superior a 0.99. La técnica utilizada para la determinación de la pureza fue por DSC. En la tabla 7.2 se presentan los resultados de pureza obtenidos.

Tabla. 7.2. Resultados iniciales obtenidos de la evaluación de pureza de los dos isómeros de las nitrochalconas.

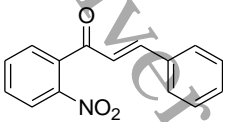
Compuesto	Pureza	Recristalizaciones
2-NCh	0.99188	1
2-NCh	0.99829	2
2-NCh	0.99915	3
4-NCh	0.98196	1
4-NCh	0.99696	2
4-NCh	0.99765	3

Como se puede observar en la Tabla 7.2, la pureza para el isómero 2-NCh fue bastante satisfactoria después de la primera recristalización, no así para el otro isómero (4-NCh). Sin embargo, estos compuestos fueron sometidos a recristalizaciones sucesivas (tres recristalizaciones) con lo cual no solo fue posible obtener una pureza molar mayor a 0.99, sino también mejorarla con cada recristalización.

Una vez obtenida la pureza requerida se llevaron a cabo cinco experimentos más en el equipo de DSC para obtener valores exactos y precisos de pureza (en fracción molar) y de temperaturas y entalpías de fusión, mismos que se presentan en las Tablas 7.3 y 7.4. Estos valores obtenidos son confiables debido a que previamente se calibró el equipo, como ya se describió en la parte experimental, además de que no se presentaron otras señales antes del punto de fusión (también llamado pico de fusión) que pudieran sugerir alguna irregularidad, lo que además es típico para purezas superiores al 99.0%. En las Figuras 7.5 y 7.6 se muestran los termogramas representativos para cada uno de los isómeros de nitrochalconas donde se observa el pico de fusión bien definido.

Capítulo 7

TABLA 7.3. Resultados de pureza, T_{fus} y $\Delta_{fus}H^{\circ}_m$ para la 2-Nitrochalcona.

Compuesto	Masa /mg	10^2x	T_{fus} /K	$\Delta_{fus}H(cr)$ /kJ·mol ⁻¹
	2.931	99.97	398.22	31.04
	3.629	99.89	398.17	31.03
	4.712	99.87	398.08	31.05
	3.33	99.86	398.22	30.97
	4.093	99.87	397.94	30.99
		99.89 ± 0.04	398.13 ± 0.11	31.02 ± 0.03

Las incertidumbres asignadas son la desviación estándar de la media para datos no agrupados de cinco corridas independientes.

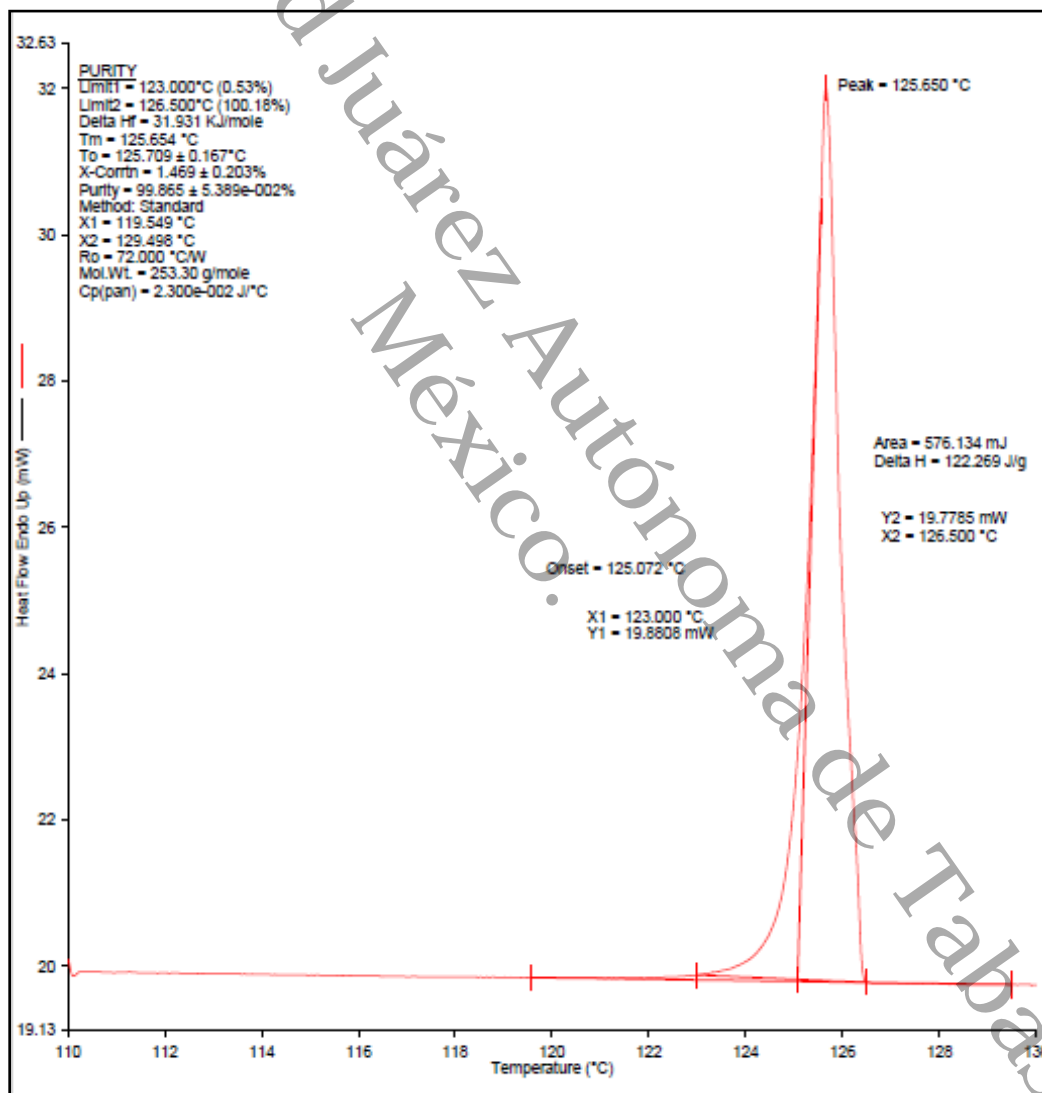
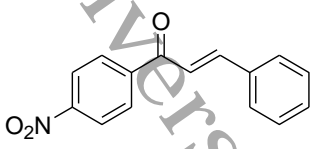


Figura 7.5. Termograma representativo de la 2-NCh, donde se puede apreciar los valores de la pureza, temperatura y entalpía de fusión, obtenidos por DSC.

Capítulo 7

TABLA 7.4. Resultados de pureza, T_{fus} y $\Delta_{fus}H^p_m$ para la 4-Nitrochalcona.

Compuesto	Masa /mg	$\times 10^{-2}$	T_{fus} /K	$\Delta_{fus}H(cr)$ /kJ·mol ⁻¹
	3.303	99.86	420.04	31.93
	3.918	99.98	420.17	32.08
	3.777	99.98	420.19	31.76
	4.559	99.97	419.93	31.92
	4.981	99.92	419.84	31.74
		99.94 ± 0.05	420.03 ± 0.14	31.89 ± 0.12

. Las incertidumbres asignadas son la desviación estándar de la media para datos no agrupados de cinco corridas independientes.

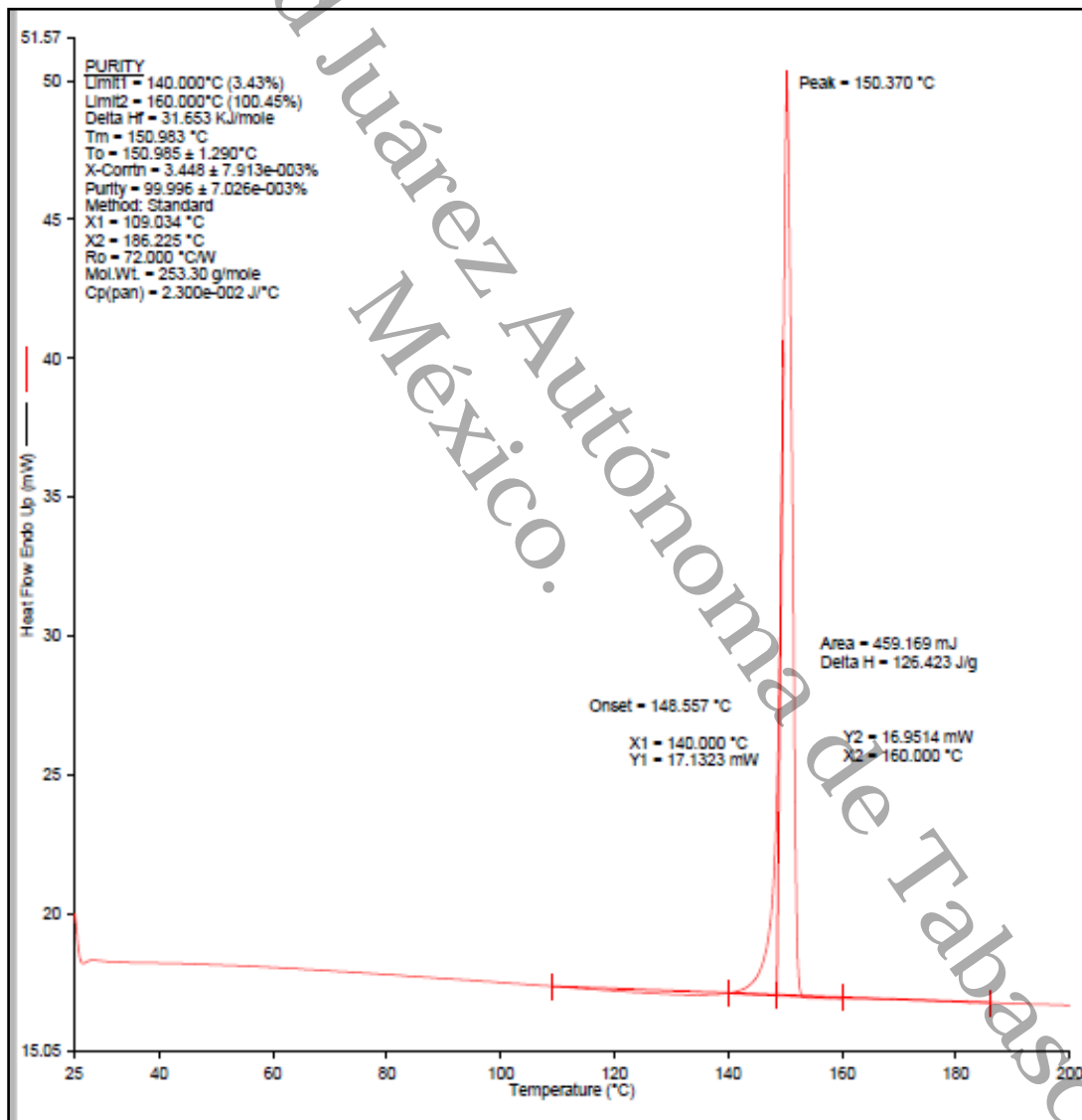


Figura 7.6. Termograma representativo de la 4-NCh, donde se puede apreciar los valores de la pureza, temperatura y entalpía de fusión, obtenidos por DSC.

Capítulo 7

Los resultados muestran que en la temperatura de fusión hay una diferencia de 21.9 K entre la 2-NCh y la 4-NCh. Siendo la 4-NCh la de mayor temperatura de fusión, mientras que para la entalpía de fusión la diferencia es de 0.87 kJ, lo que es una diferencia relativamente pequeña, conservándose la misma tendencia, es decir, 4-NCh > 2-NCh respecto a su temperatura y entalpía de fusión. Como sabemos, estas son propiedades que dependen de las interacciones intermoleculares, así como de la estructura cristalina en estado sólido, esto nos permite afirmar basados en la definición de ambos parámetros (T_{fus} y $\Delta_{fus}H$) que al variar la posición del grupo nitro (de la posición *-orto* a la *-para*) incrementa la energía necesaria para fundir un mol de la 4-NCh de su fase sólida a su fase líquida en comparación a su isómero la 2-NCh. Además de que nos indica que la energía de cohesión en el cristal es ligeramente mayor para la 4-NCh que para la 2-NCh.

Una de las razones que explica porque la 2-NCh presenta menores temperaturas de fusión y entalpía de fusión puede ser debido a un mayor impedimento estérico del grupo nitro con el grupo carbonilo, tal como se puede observar en la Figura 7.7.

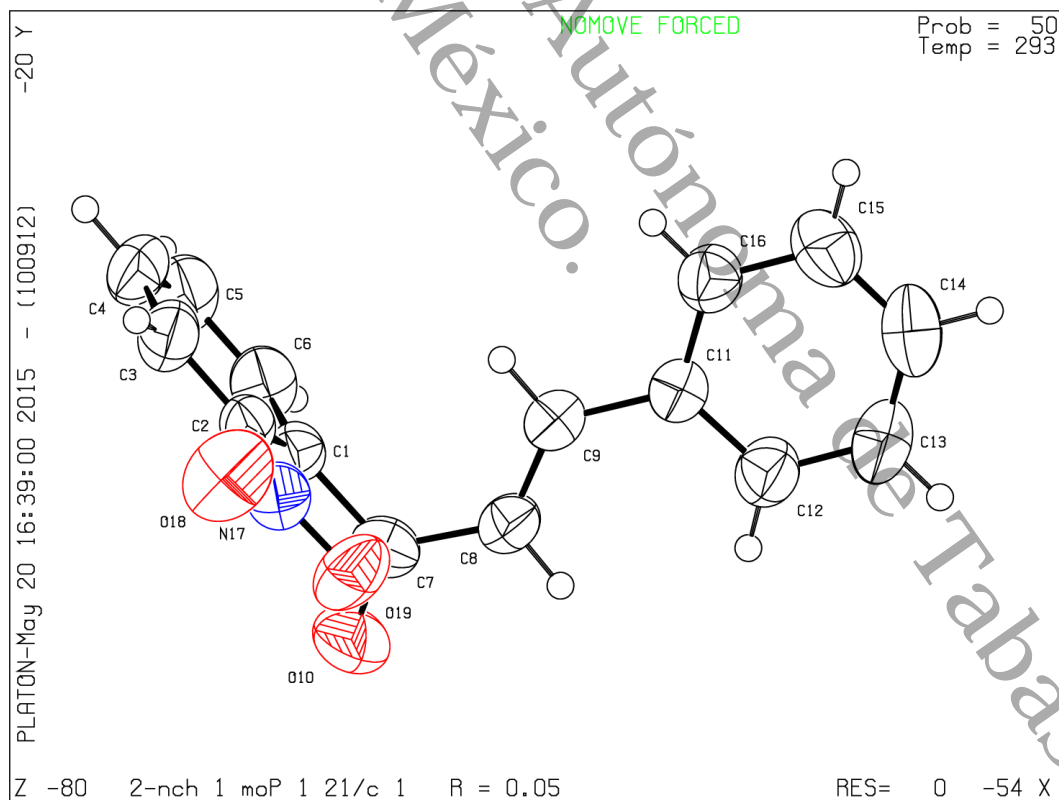


Figura 7.7. Estudio de difracción de rayos X para la 2-NCh.

7.3. Resultados de capacidad calorífica de la 2-NCh y la 4-NCh mediante DSC.

Los termogramas obtenidos para la evaluación de las capacidades caloríficas, se muestran en la Figura 7.9. Además se presentan los resultados de capacidad calorífica en fase cristalina para las chalconas en la Tabla 7.5, en el intervalo de 295K a 395 K. El ajuste de los datos se realizó con una ecuación polinómica de orden tres, con coeficiente de correlación superior a 0.99. Esta dependencia es típica para compuestos en fase cristalina, como se puede observar en valores tabulados de C_p en función de la temperatura de capacidad calorífica.¹² Los datos experimentales de $C_p(s)$ en función de la temperatura y las curvas ajustadas se muestran en la Figura 7.8. Además, las curvas ajustadas corresponden a las ecuaciones (7.1) para la 2-NCh y (7.2) para la 4-NCh. A partir de estas ecuaciones es posible determinar la C_p para cada isómero, en el intervalo antes mencionado.

$$C_p(s) = 2(10^{-05})(T/K)^3 - 0.015(T/K)^2 + 3.5983(T/K) - 11.261 \quad (7.1)$$

$$C_p(s) = -2(10^{-05})(T/K)^3 + 0.0198(T/K)^2 - 7.2365(T/K) + 1109.9 \quad (7.2)$$

Se puede observar que la C_p para el isómero 2-NCh es levemente mayor que para el 4-NCh (2-NCh > 4NCh), lo que indica que se requiere suministrar mayor energía para aumentar en una unidad la temperatura de un mol de este compuesto en comparación al de su isómero, es decir, tiene una mayor capacidad de almacenar energía. Esto puede sugerir que la 2-NCh, en fase sólida, tenga más grados de libertad de tipo vibratorio respecto a la 4-NCh.

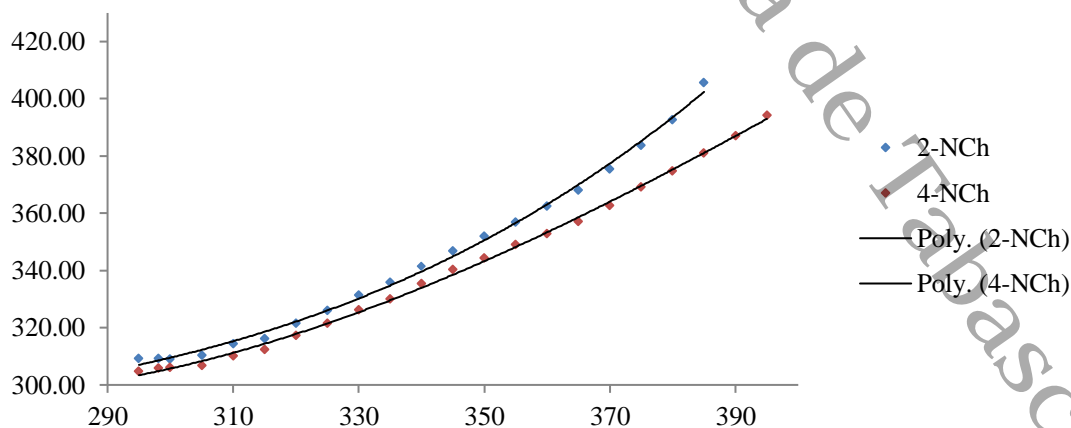


Figura 7.8. Curvas de capacidad calorífica en función de la temperatura para los dos Nitrochalconas en el intervalo de temperatura de 295 a 395 K.

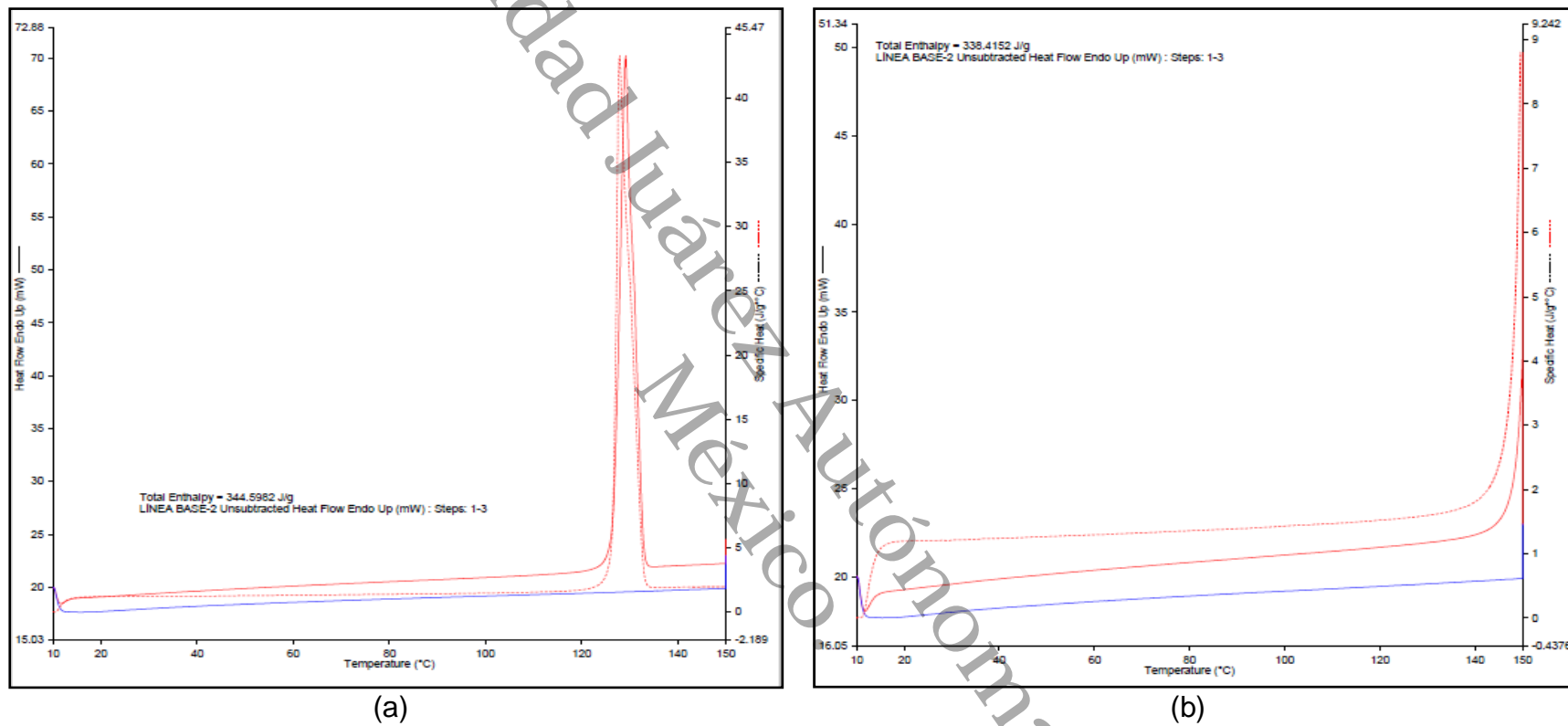


Figura 7.9. Termograma de los experimentos obtenidos en el DSC 7 para la determinación de las capacidades caloríficas en fase sólida de la 2-NCh (a) y de la 4-NCh (b).

Tabla 7.5. Resultados de $C_p(s)$ para la 2-NCh y la 4-NCh en el intervalo de 295 a 395 K.

T/K	$(C_{p,m}/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	
	2-Nitrochalcona	4-Nitrochalcona
295	309.28	304.72
298.15	309.28	305.73
300	309.03	305.99
305	310.29	306.75
310	314.35	310.04
315	316.12	312.32
320	321.44	317.13
325	326.00	321.44
330	331.32	326.25
335	335.88	330.05
340	341.45	335.37
345	346.77	340.18
350	351.83	344.23
355	356.90	349.05
360	362.47	352.85
365	368.04	357.15
370	375.39	362.73
375	383.75	369.06
380	392.62	374.63
385	405.53	380.96
390		387.04
395		394.13

Como se puede observar en la Tabla 7.5, a mayor temperatura, mayor capacidad calorífica. Además cabe mencionar que, la elección de esos intervalos de temperatura se debió a que a esos valores no se presentan intermitencias o el pico de fusión. Ya que después de la T_{fus} las nitrochalconas se tendían a descomponer por el barrido de temperatura.

7.4. Resultados de entalpías de vaporización y sublimación por TGA de la 2-NCh y la 4-NCh.

En las tablas siguientes se muestran los resultados obtenidos de los experimentos para la 2-NCh y la 4-NCh de la entalpía de vaporización. Los valores tabulados corresponden a la temperatura, la pérdida de masa en función del tiempo, dm/dt , v que es el producto de $(dm/dt) \cdot T^{1/2}$, en el intervalo de temperatura de 460 K a 500 K. Se graficó $\ln v$ contra $1/T$, obteniendo una recta, a la cual se le realizó un ajuste de regresión lineal, obteniendo una correlación superior al 0.99 y de cuya pendiente se calculó la entalpía de vaporización (ver Figura 7.10).

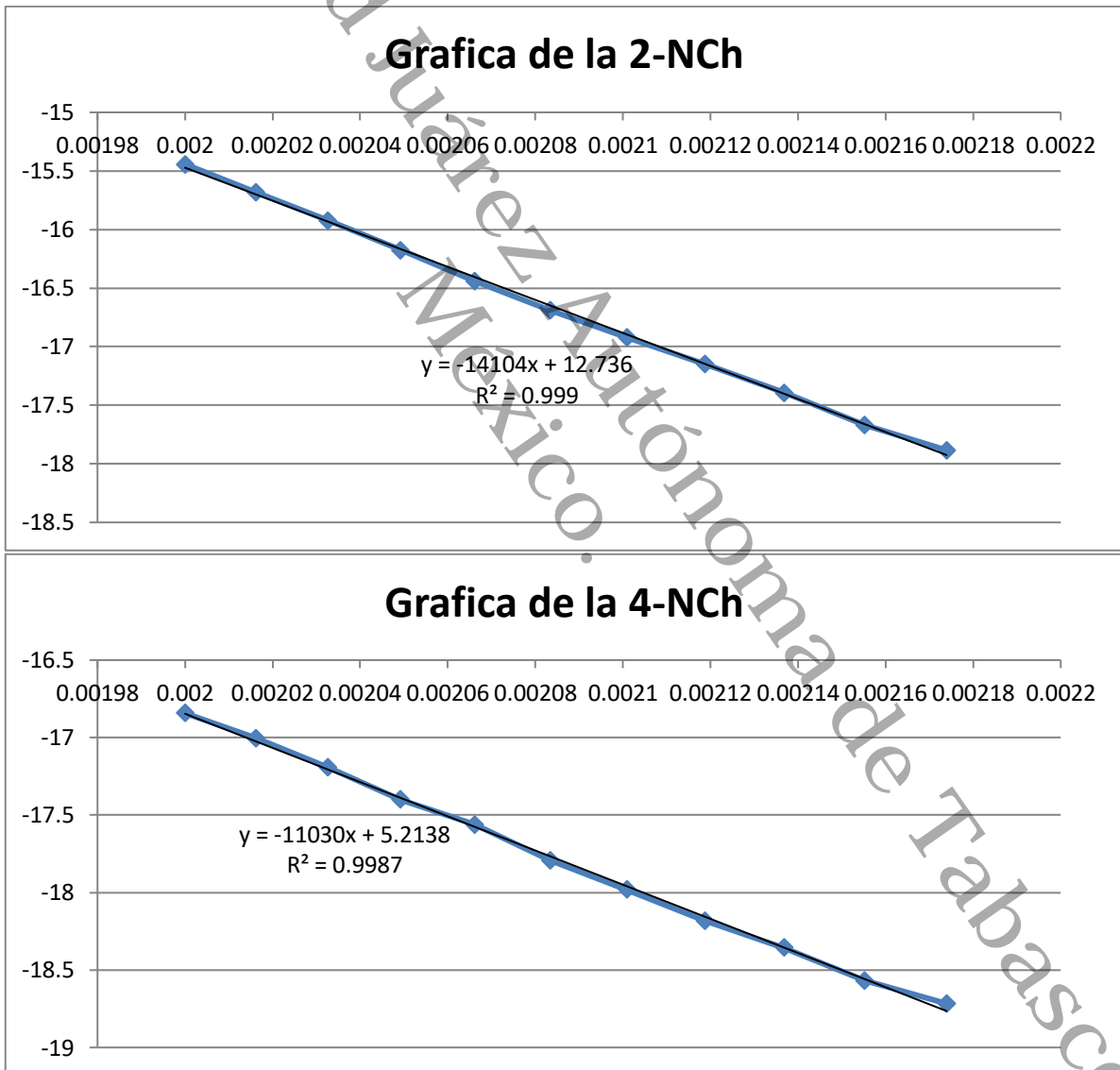


Figura 7.10. Graficas de $\ln v$ contra $1/T$, obtenido por los datos de pérdida de masa en TGA para la 2-NCh y la 4-NCh.

Capítulo 7

Tabla 7.6. Datos obtenidos de los experimentos de vaporización para la 2-Nitrochalcona.

T /K	m /kg·10 ⁵	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s ⁻¹	$v \cdot 10^8$ /(kg·K·mol) ^{1/2} s ⁻¹ ·m ⁻²	$(10^3)/T$ K ⁻¹	$\ln v$
Serie 1					
460	1.19	0.91	0.19	2.17	-1.64
472	1.18	1.98	0.43	2.12	-0.84
476	1.18	2.50	0.54	2.10	-0.61
480	1.17	3.20	0.70	2.08	-0.36
484	1.17	4.26	0.94	2.07	-0.06
488	1.15	5.59	1.23	2.05	0.21
492	1.14	7.17	1.59	2.03	0.46
496	1.12	9.24	2.06	2.02	0.72
500	1.10	12.75	2.85	2.00	1.05
$\Delta_{\text{vap}}H_m = 127.11 \pm 0.46 \text{ kJ/mol}$					
Serie 2					
460	1.19	0.87	0.19	2.17	-1.68
472	1.18	1.88	0.41	2.12	-0.90
476	1.18	2.47	0.54	2.10	-0.62
480	1.17	3.18	0.70	2.08	-0.36
484	1.16	4.11	0.90	2.07	-0.10
488	1.15	5.83	1.29	2.05	0.25
492	1.14	6.91	1.53	2.03	0.43
496	1.12	8.96	2.00	2.02	0.69
500	1.10	11.60	2.59	2.00	0.95
$\Delta_{\text{vap}}H_m = 126.18 \pm 0.39 \text{ kJ/mol}$					
Serie 3					
460	0.84	0.80	0.17	2.17	-1.77
472	0.83	1.65	0.36	2.12	-1.03
476	0.82	2.06	0.45	2.10	-0.80
480	0.82	2.59	0.57	2.08	-0.57
484	0.81	3.30	0.73	2.07	-0.32
488	0.80	4.28	0.95	2.05	-0.06
492	0.79	5.49	1.22	2.03	0.20
496	0.78	6.96	1.55	2.02	0.44
500	0.76	8.79	1.97	2.00	0.68
$\Delta_{\text{vap}}H_m = 117.26 \pm 0.31 \text{ kJ/mol}$					
$\Delta_{\text{vap}}H_m = 122.11 \pm 0.37 \text{ kJ/mol}$					

Capítulo 7

Tabla 7.7. Datos obtenidos de los experimentos de vaporización para la 4-Nitrochalcona.

T /K	m /kg·10 ⁵	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s ⁻¹	$v \cdot 10^8$ /(kg·K·mol) ^{1/2} s ⁻¹ ·m ⁻²	$(10^3)/T$ K ⁻¹	$\ln v$
Serie 1					
460	1.16	0.35	0.74	2.17	-0.30
472	1.16	0.58	1.27	2.12	0.24
476	1.16	0.71	1.55	2.10	0.44
480	1.15	0.86	1.88	2.08	0.63
484	1.15	1.07	2.36	2.07	0.86
488	1.15	1.26	2.78	2.05	1.02
492	1.15	1.54	3.42	2.03	1.23
496	1.14	1.85	4.12	2.02	1.42
500	1.14	2.17	4.85	2.00	1.58
$\Delta_{\text{vap}}H_m = 91.70 \pm 0.27 \text{ kJ/mol}$					
Serie 2					
460	0.33	1.18	0.71	2.17	-0.34
472	0.57	1.18	1.24	2.12	0.21
476	0.69	1.17	1.51	2.10	0.41
480	0.81	1.17	1.77	2.08	0.57
484	1.03	1.17	2.27	2.07	0.82
492	1.52	1.16	3.37	2.03	1.21
496	1.82	1.16	4.06	2.02	1.40
500	2.17	1.15	4.84	2.00	1.58
$\Delta_{\text{vap}}H_m = 93.49 \pm 0.37 \text{ kJ/mol}$					
Serie 3					
460	0.38	1.20	0.82	2.17	-0.20
472	0.63	1.20	1.36	2.12	0.31
476	0.80	1.19	1.75	2.10	0.56
480	0.94	1.19	2.06	2.08	0.72
484	1.10	1.19	2.42	2.07	0.88
488	1.35	1.19	2.98	2.05	1.09
492	1.58	1.18	3.50	2.03	1.25
496	1.88	1.18	4.18	2.02	1.43
500	2.27	1.17	5.07	2.00	1.62
$\Delta_{\text{vap}}H_m = 87.28 \pm 0.33 \text{ kJ/mol}$					
$\Delta_{\text{vap}}H_m = 90.79 \pm 0.32 \text{ kJ/mol}$					

Capítulo 7

Según los resultados obtenidos para las entalpías de vaporización de los compuestos analizados se puede apreciar que son más altas que las entalpías de fusión obtenidas, esto es congruente con el hecho de que las moléculas en un líquido todavía están estrechamente empaçadas, por otro lado, cuando un líquido se evapora, las moléculas se separan por completo y se necesita una mayor energía para vencer las fuerzas de atracción. Además se utilizaron las entalpías de vaporización obtenidas, para determinar las entalpías de sublimación de ambos compuestos.

Generalmente, las propiedades termoquímicas son referenciadas a la temperatura de 298.15 K. Esto se realizó utilizando la ecuación de Kirchhoff.

$$\Delta_{sub}H^{\circ}(298.15K) = \Delta_{sub}H^{\circ}(T_{fus}) + C_p(cr) \cdot (298.15K - T_{fus}) \quad (7.3)$$

Los resultados obtenidos se presentan a continuación:

Tabla 7.8. Resultados de entalpía de vaporización y sublimación para las nitrochalconas a $T=298.15$ K.

Propiedad	2-Nitrochalcona	4-Nitrochalcona
T_{fus}/K	398.13±0.11	420.03± 0.14
$\Delta_{vap}H(T_m = 480 K)/kJ \cdot mol^{-1}$	122.11 ± 0.37	90.79 ± 0.32
$\Delta_{fus}H(T_{fus})/kJ \cdot mol^{-1}$	31.02±0.03	31.89± 0.12
$\Delta_{fus}H(298.15 K)/kJ \cdot mol^{-1}$	25.58 ± 0.03	25.26 ± 0.12
$\Delta_{vap}H(298.15 K)/kJ \cdot mol^{-1}$	133.78 ± 0.37	102.46 ± 0.32
$\Delta_{sub}H(298.15 K)/kJ \cdot mol^{-1}$	159.37 ± 0.74	127.72 ± 0.68

Las incertidumbres presentadas son la desviación estándar de la media para la entalpía de vaporización, mientras que para la entalpía de sublimación es la incertidumbre expandida.

Respecto a la entalpía de vaporización y sublimación siguen la tendencia contraria a la presentada por las entalpías de fusión, es decir, 2-NCh > 4-NCh y aunque esto pareciera una aparente contradicción, no es así, puesto que en las moléculas que están unidas con mayor fuerza en un sólido, tienden a tener presiones de vapor menores que la del líquido correspondiente lo que explicaría la razón de la inversión de la tendencia presentada. Esto también nos lleva a pensar que puede deberse también dicho comportamiento al empaquetamiento que las moléculas adoptan en forma condensada, donde se favorece la 2-NCh respecto a su isómero. Por lo que, siguiendo la idea de lo que es la definición de la entalpía de sublimación podemos afirmar que la 2-NCh requerirá mayor energía para que un mol de compuesto en su estado estándar pase de la fase sólida a la fase gaseosa.

Además, uno de los objetivos si no el más importante del cálculo de la entalpía de sublimación es poder calcular la entalpía de formación en estado gaseoso cuyas entalpías de formación en fase condensada son conocidas. Los resultados obtenidos se presentan a continuación resumidos en la Tabla 7.9.

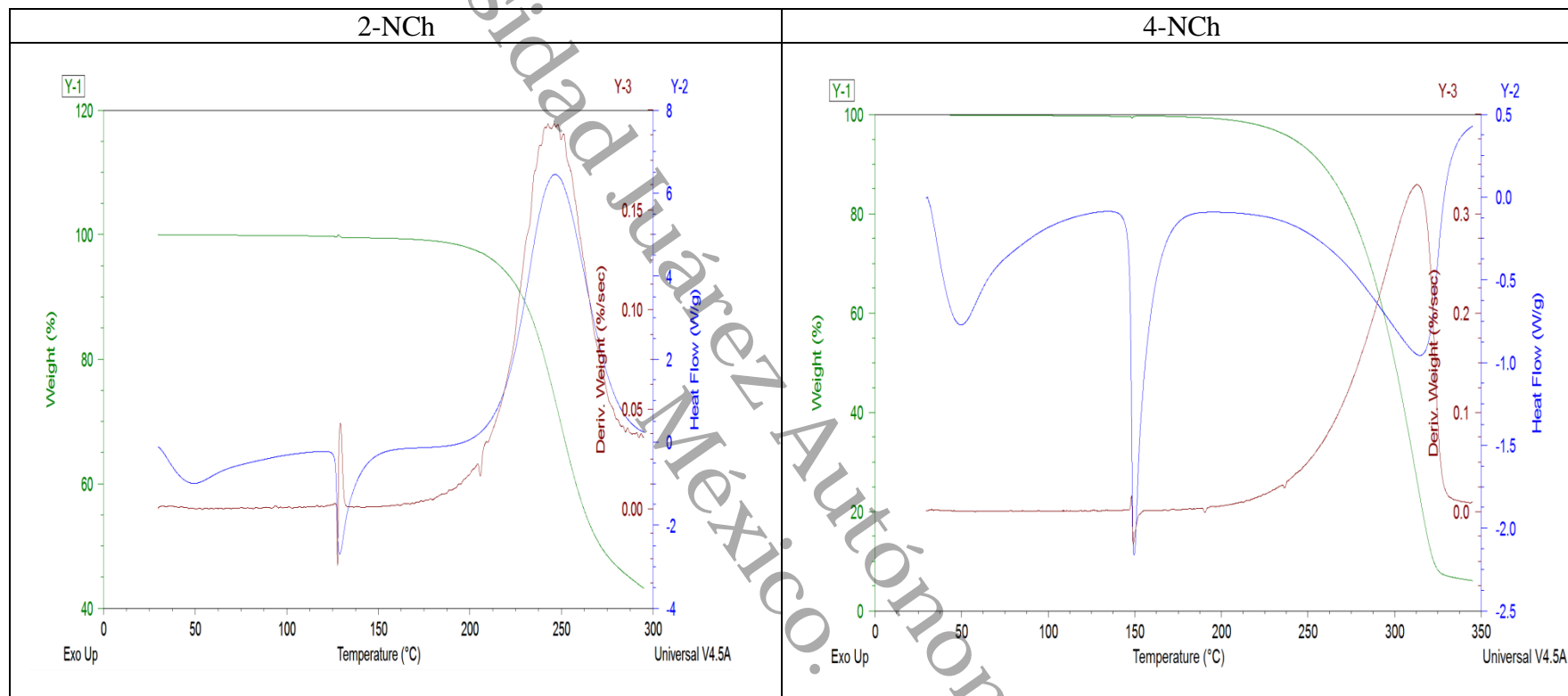
Capítulo 7

Tabla 7.9. Resultados obtenidos de entalpías de formación molar estándar en fase sólida y gaseosa de los compuestos en estudio a 298.15 K.

Compuesto	$\Delta_f H^\circ (s)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ (g)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2-NCh	-42.49±0.31	116.88±1.05
4-NCh	-61.59±0.27	66.13±0.95

Según los datos observados resulta evidente ver que los valores de entalpía de formación en fase gaseosa son más altos que los de la fase condensada, esto debido a la eliminación de atracciones intermoleculares presentes en el estado sólido. Donde observamos que el compuesto que requiere de mayor energía para su formación en fase gaseosa es la 2-NCh, a su vez que en la fase sólida la 4-NCh libera una mayor cantidad de energía para su formación.

A continuación se presentan los termogramas (Figura 7.11) obtenidos para la 2-NCh y la 4-NCh donde la línea verde representa la pérdida de masa, la línea azul el flujo de energía en función del tiempo o señal del TGA y la línea roja la pendiente de la pérdida de masa.



(a) (b)

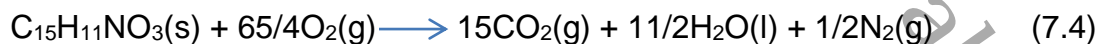
Figura 7.11. En las figuras se muestra los termogramas de la 2-NCh (a) y la 4-NCh (b) donde la línea verde representa la pérdida de masa, la línea azul el flujo de energía en función del tiempo o señal del TGA y la línea roja la pendiente de la pérdida de masa.

7.5. Resultados de entalpía de formación en fase sólida y entalpía de combustión para la 2-NCh y la 4-NCh.

La calibración del calorímetro de combustión de bomba estática semi-micro, efectuada por la combustión del estándar primario ácido benzoico, dio un equivalente calorimétrico ($\epsilon_{(\text{calor})}$) de $1281.4 \pm 0.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Con respecto a la combustión de las chalconas, ambos isómeros se oxidaron completamente, así que no fue necesario utilizar algún tipo de material auxiliar para poder llevar a cabo la combustión completa de los compuestos. Lo que si se realizó fue la cantidad de HNO_3 producido durante la combustión mediante titulación.

Se realizaron siete experimentos de combustión para cada nitrochalcona los cuales se resumen en las Tablas 7.10 y 7.11. Los datos de masa y energía para cada uno de los siete experimentos se enlistan en las tablas siguientes, donde $m(\text{compuesto})$, $m(\text{algodón})$, $m(\text{platino})$ y $m(\text{parafina})$ son las masas en gramos del compuesto, del algodón, del platino y del auxiliar; $n_i(\text{H}_2\text{O})$ son los moles de agua agregados a la bomba, el ΔT_c es el aumento de temperatura ya corregido, ϵ (calor) es el equivalente calorimétrico de la bomba, ϵ (cont) es la suma del producto de la masa por la capacidad calorífica de cada componente contenido en la bomba en los estados inicial y final y ΔU_{ign} es la cantidad de energía al dar ignición, ΔU_{IBP} corresponde a la energía del proceso isotérmico de la bomba, $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ representa la energía de descomposición del ácido nítrico que se formó, la cual se determinó por volumetría; el término ΔU_{corr} corresponde a las correcciones de Washburn, las cuales permiten obtener el valor de la energía de combustión en condiciones estándar. También el término $(-m\Delta_c u^0)(\text{algodón})$ y $(-m\Delta_c u^0)(\text{compuesto})$ son la energía de combustión del algodón y el compuesto en estudio respectivamente. Y por último, el término $\Delta_c u^0(\text{compuesto})$ es la energía de combustión específica del compuesto y la incertidumbre reportada representa la desviación estándar de la media.

Las energías molares de combustión estándar calculadas corresponden a la siguiente reacción idealizada (7.4):



Cabe mencionar que solo se necesitó una reacción para las dos nitrochalconas ya que solo difieren en la posición del grupo nitro, lo cual para los cálculos a realizar no representa ningún problema en la obtención de los datos obtenidos.

Una vez obtenida la energía de combustión específica estándar, se procede a realizar los cálculos necesarios para el resto de las propiedades termoquímicas de cada nitrochalcona, utilizando los procedimientos descritos en capítulos anteriores.

Capítulo 7

Tabla 7.10. Datos obtenidos de los siete experimentos de combustión de la 2-NCh de donde se obtuvo la energía de combustión de la reacción idealizada.

	1	2	3	4	5	6	7
<i>m</i> (C₁₅H₁₁NO₃)/g	0.0434	0.0431	0.0414	0.0395	0.0416	0.0412	0.0395
<i>m</i> (parafina)/g	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<i>m</i> (algodón)	0.0009	0.0009	0.0010	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011
<i>m</i> (platino)/g	0.2317	0.0275	0.2313	0.2317	0.2309	0.2308	0.2317
<i>n_i</i> (H₂O)/mol	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056
$\Delta T_{\infty}/K$	1.0102	1.0028	0.9646	0.9225	0.9696	0.9614	0.9233
$\varepsilon_{\text{calor}} (-\Delta T_{\infty}/kJ)$	-1.2944	-1.2849	-1.2360	-1.1821	-1.2424	-1.2319	-1.1830
$\varepsilon_{\text{cont}} (-\Delta T_{\infty}/kJ)$	-0.0013	-0.0012	-0.0012	-0.0011	-0.0012	-0.0012	-0.0011
$\Delta U_{\text{ign}}/kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}}/kJ$	-1.2915	-1.2819	-1.2330	-1.1791	-1.2394	-1.2289	-1.1800
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0012	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0013	0.0006
$(-\Delta U_{\text{corr}}/kJ)$	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (parafina)/kJ	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0149	0.0160	0.0179	0.0194	0.0172	0.0183	0.0194
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (C₁₅H₁₁NO₃)/kJ	1.2747	1.2646	1.2138	1.1584	1.2208	1.2086	1.1593
$\Delta_c u^\circ$ (C₁₅H₁₁NO₃)/kJ.g⁻¹	-29.3399	-29.3372	-29.3365	-29.3371	-29.3386	-29.3367	-29.3603
$\Delta_c u^\circ$ (C₁₅H₁₁NO₃)/kJ.mol⁻¹	-7430.9039	-7430.2290	-7430.0594	-7430.2131	-7430.5798	-7430.0972	-7436.0787

Capítulo 7

Tabla 7.11. Datos obtenidos de los siete experimentos de combustión de la 4-NCh de donde se obtuvo la energía de combustión de la reacción idealizada.

	1	2	3	4	5	6	7
$m (C_{15}H_{11}NO_3)/g$	0.0434	0.0431	0.0414	0.0395	0.0416	0.0412	0.0441
$m (parafina)/g$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$m (algodón)$	0.0009	0.0009	0.0010	0.0011	0.0010	0.0011	0.0009
$m (platino)/g$	0.2317	0.0275	0.2313	0.2317	0.2309	0.2308	0.0272
$ni (H_2O)/mol$	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0059
$\Delta T_c/K$	1.0102	1.0028	0.9646	0.9225	0.9696	0.9614	1.0030
$\varepsilon calor (-\Delta T_c/kJ)$	-1.2944	-1.2849	-1.2360	-1.1821	-1.2424	-1.2319	-1.2852
$\varepsilon cont (-\Delta T_c/kJ)$	-0.0013	-0.0012	-0.0012	-0.0011	-0.0012	-0.0012	-0.0012
$\Delta U_{ign}/kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{IBP}/kJ$	-1.2915	-1.2819	-1.2330	-1.1791	-1.2394	-1.2289	-1.2823
$\Delta U_{dec}(HNO_3) /kJ$	0.0012	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0013	0.0006
$(-\Delta U_{corr}/kJ)$	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0008
$(-m\Delta cu^\bullet) (parafina)/kJ$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$(-m\Delta cu^\bullet) (algodón)/kJ$	0.0149	0.0160	0.0179	0.0194	0.0172	0.0183	0.0160
$(-m\Delta cu^\bullet) (C_{15}H_{11}NO_3)/kJ$	1.2747	1.2646	1.2138	1.1584	1.2208	1.2086	1.2650
$\Delta cu^\bullet (C_{15}H_{11}NO_3)/kJ.g^{-1}$	-29.3399	-29.3372	-29.3365	-29.3371	-29.3386	-29.3367	-29.3450
$\Delta cu^\bullet (C_{15}H_{11}NO_3)/kJ.mol^{-1}$	-7430.9039	-7430.2290	-7430.0594	-7430.2131	-7430.5798	-7430.0972	-7431.2958

Capítulo 7

En la siguiente tabla se resumen los valores de energía de combustión, entalpía de combustión y la entalpía de formación en fase cristalina a 298.15 K.

Tabla 7.12. Resultados de $\Delta_c U_m^\circ$, $\Delta_c H_m^\circ$, y $\Delta_f H_m^\circ$ a 298.15 K en fase cristalina.

Compuesto	$\Delta_c U_m^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_c H_m^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2-NCh	-7430.35±0.26	-7432.21±0.26	-42.49±0.31
4-NCh	-7411.25±0.21	-7413.11±0.21	-61.59±0.27

La comparación de las entalpías de combustión nos muestra una diferencia entálpica de 19.1 kJ·mol⁻¹. Lo que infiere que la 4-NCh es más estable que la 2-NCh. Como el agua y el dióxido de carbono son más estables que los reactivos la combustión está acompañada de liberación de calor tal como se muestra en los resultados. En este sentido, mientras menos estables sean los reactivos, más calor se libera en la combustión. Así, la 2-NCh que muestra un calor de combustión mayor al de la 4-NCh, debe tener asociado un mayor contenido energético y ser termodinámicamente menos estable.

De la misma forma al hacer un análisis de los datos obtenidos de entalpías de formación en fase cristalina podemos apreciar que el compuesto con mayor entalpía de formación en fase cristalina, es la 4-NCh, lo que quiere decir que libera una mayor energía durante su formación a partir de sus elementos constituyentes en su estado de agregación más estable, siguiendo la tendencia 4-NCh > 2-NCh. Las entalpías de formación como se sabe, permiten una comparación de la estabilidad relativa de compuestos isoméricos, tal que entre más negativa sea la entalpía de formación, mayor es su estabilidad. Bajo este argumento, como un primer parámetro de estabilidad podemos decir que basado en los datos: la 4-NCh es más estable respecto a la 2-NCh, habiendo una diferencia energética entre los isómeros de 19.1 kJ·mol⁻¹. La razón quizá más importante de esta diferencia entálpica tan considerable se debe a la posición del grupo nitro, pues si analizamos la difracción de rayos X (ver Figura 7.7) realizada a la 2-NCh podemos observar que existe un impedimento estérico entre el grupo carbonilo y el grupo nitro en la posición *-orto*, lo que debilita las fuerzas intermoleculares presentes haciendo al compuesto menos estable, cosa que no ocurre tan pronunciadamente en la 4-NCh.

En el siguiente apartado se presentan los valores estimados de la 3-NCh así como una comparación entre los métodos experimentales y los de estimación.

7.6. Resultados de las estimaciones para la 3-Nitrochalcona.

Con el método de aditividad de grupo de Benson se determinó la entalpía de formación y la capacidad calorífica en fase cristalina a 298.15 K. (Domalski E. S., *et al*, 1993).⁴⁹

Para el caso específico de la 3-NCh se estimó su $\Delta_f H^{\circ}(s)$, en la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Además se utilizó la aportación energética del grupo nitro en la posición meta determinada por Ribeiro da Silva *et al*,⁴⁸ en el 2011 a manera de aproximación.

Tabla 7.13. Entalpía de formación en fase sólida para la 3-Nitrochalcona a 298.15 K.

Grupo	$\Delta_f H^{\circ}(\text{Kj/mol})$	N_k	$N_k \cdot \Delta_f H^{\circ}(\text{Kj/mol})$	Referencia (Kj/mol)
$C_B-(H)(C_B)_2$	6.53	9	58.77	Ninguna
$C_B-(CO)(C_B)_2$	8.15	1	8.15	
* $CO-(C_d)(C_B)$	-116	1	-116	
$C_B-(C_d)(C_B)_2$	20.27	1	20.27	
$C_B-(NO_2)(C_B)_2$	-32.5	1	-32.5	
$C_d-(H)(C_B)$	17.53	1	17.53	
$C_d-(H)(CO)$	7.82	1	7.82	<i>Valor corregido</i>
			-35.96	-48.66±2.4 kJ·mol⁻¹

Además se realizó para el mismo compuesto la determinación de la temperatura de fusión y la entalpía de fusión según la metodología descrita por Yalkowsky.^{36,50} Primero se calculó la entalpía de fusión, misma que se presenta a continuación:

Tabla 7.14. Cálculo de entalpía de fusión ($\Delta_{fus} H^{\circ}$) para la 3-Nitrochalcona a 298.15 K.

Grupo	$\Delta_{fus} H(\text{Kj/mol})$	N_k	$\Delta_{fus} H \cdot N_k(\text{Kj/mol})$	Referencia
CH_{ar}	1.642	9	14.778	Ninguna
C_{ar}	-0.561	3	-1.683	
YYCO	4.789	1	4.789	
Y=CH-	2.147	2	4.294	
YNO ₂	4.896	1	4.896	
			27.074	

Capítulo 7

Posteriormente se determinó la entropía de la fusión, utilizando las ecuaciones (6.8) y (6.9). Utilizando los siguientes datos resumidos en la Tabla 7.15.

Tabla 7.15. Cálculo de entropía ($\Delta_m S$) para la 3-NCh.

SP3	SP2	RING	ϕ	
0	4	2	5.929225	
σ	R	ϕ	$\Delta_m S$ (J/mol·K)	Referencia
1	8.31	5.93	64.79	Ninguna

Luego la T_{fus} se obtiene dividiendo $\Delta_{fus}H$ entre $\Delta_m S$ tal como lo manda la ecuación (6.10) dando un valor de:

$$T_{fus} = 417.86 \text{ K}$$

De la misma manera que para la entalpía de formación en fase sólida, se calculó para la 3-nitrochalcona la entalpía de formación en fase gaseosa la cual se resume en la tabla 7.16. De la misma forma para las capacidades caloríficas en fase cristalina se usaron los mismos grupos tal como se aprecia en la Tabla 7.17.

Una vez encontrado el valor de la entalpía de formación en fase gaseosa se suma el aporte energético del grupo nitro en la posición *-meta* propuesto por Ribeiro *et al*,⁴⁸ para hacer más precisa la estimación. Cabe mencionar que en el caso de la C_p (*cr*), no se aplicó el mismo aporte energético.

Tabla 7.16. Entalpía de formación en fase gaseosa para 3-NCh a 298.15 K.

Grupo	$\Delta_f H^\circ$ (Kj/mol)	N_k	$N_k \cdot \Delta_f H^\circ$ (Kj/mol)	Referencia (Kj/mol)
$C_B-(H)(C_B)_2$	13.81	9	124.29	Ninguna
$C_B-(CO)(C_B)_2$	15.5	1	15.5	
* $CO-(C_d)(C_B)$	-110	1	-110	
$C_B-(C_d)(C_B)_2$	24.17	1	24.17	
$C_B-(NO_2)(C_B)_2$	-1.45	1	-1.45	
$C_d-(H)(C_B)$	28.28	1	28.28	
$C_d-(H)(CO)$	32.3	1	32.3	
			100.39	

Capítulo 7

Tabla 7.17. Estimación de las capacidades caloríficas en fase sólida para la 3-NCh a 298.15 K.

Grupo	$C_p(s)$ (Kj/mol)	N_k	$C_p(s) \cdot N_k$ (Kj/mol)	Referencia (Kj/mol)
$C_B-(H)(C_B)_2$	20.13	9	181.17	Ninguna
$C_B-(CO)(C_B)_2$	-42.89	1	-42.89	
* $CO-(C_d)(C_B)$	109.33	1	109.33	
$C_B-(C_d)(C_B)_2$	-20	1	-20	
$C_B-(NO_2)(C_B)_2$	50.96	1	50.96	
$C_d-(H)(C_B)$	35.65	1	35.65	
$C_d-(H)(CO)$	-18.66	1	-18.66	
			295.56	

Como podemos notar, los resultados obtenidos se acercan demasiado a los obtenidos experimentalmente para los otros dos isómeros (2-NCh y 4-NCh), sobre todo al tomar en cuenta el aporte energético Ribeiro *et al.*,⁴⁸ esta discusión se hará en un apartado posterior pero podemos afirmar que los resultados obtenidos mediante los métodos de estimación fueron satisfactorios. Además en los anexos se hace una comparación de los datos experimentales y los datos estimados de la 4-NCh con la finalidad de corroborar la confiabilidad del método de estimación.

7.7. Comparación de los resultados obtenidos de la 2-NCh, 3-NCh y 4-NCh.

Si analizamos el resultado de las entalpías de formación en fase cristalina y en fase sólida con los otros dos obtenidos por métodos experimentales se puede apreciar que hay diferencias energéticas considerables según la posición del grupo nitro en el anillo. Por ejemplo la diferencia entálpica que hay entre la 2-NCh y la 3-NCh ($6.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) casi se triplicó respecto de la 2-NCh a la 4-NCh ($19.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Tabla 7.18. Comparación de las $\Delta_f H^\circ (cr)$ de la 2-NCh, 3-NCh y 4-NCh a 298.15 K.

Compuesto	$\Delta_f H^\circ (cr)$ en ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a 298.15 K
2-NCh	-42.49 ± 0.31
3-NCh	-48.66 ± 2.4
4-NCh	-61.59 ± 0.27

También se muestra una tabla con los valores determinados experimentalmente para la 2-NCh y la 4-NCh y la estimación hecha para la 3-NCh de la temperatura de fusión y la entalpia de fusión.

Tabla 7.19. Comparación de T_{fus} y $\Delta_{fus} H_m^\circ$ de la 2-NCh, 3-NCh y 4-NCh.

Compuesto	T_{fus} (K)	$\Delta_{fus} H_m^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
2-NCh	398.13	31.02
3-NCh	417.86	27.07
4-NCh	420.03	31.89

Se observa que en el caso de la temperatura de fusión sigue la misma tendencia $4\text{-NCh} > 3\text{-NCh} > 2\text{-NCh}$ que en el caso de la comparación hecha respecto a las entalpías de formación en fase sólida, aunque realmente la diferencia no es tan pronunciada, pues no sobrepasa los $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aproximadamente. De la misma forma se sigue esta tendencia es en el caso de las temperaturas de fusión, donde el valor estimado de la 3-NCh es muy acorde a lo esperado. Observamos además la diferencia entálpica de la 3-NCh respecto a los obtenidos para los otros dos isómeros es más pronunciada respecto a la 2-NCh con una diferencia de casi 20 K, no así respecto a la 4-NCh donde es de menos de 4 K. Estos resultados de la misma forma que en el caso de las entalpías de formación en fase sólida, son bastante satisfactorios y reafirman la precisión de las metodologías empleadas.

En el caso de las entalpías de formación en fase gaseosa notamos que la diferencia entálpica promedio es mucho mayor que las presentadas anteriormente seguimos encontrando la misma tendencia, es decir, como estas diferencias se vuelven más grandes a medida que el grupo nitro se aleja del grupo

Capítulo 7

carbonilo. Mientras que para las capacidades caloríficas la diferencia promedio fue de 12 J/mol·K, tal como lo muestra la Tabla 7.20.

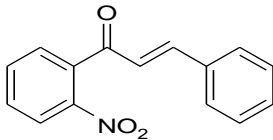
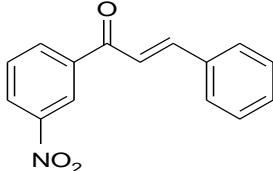
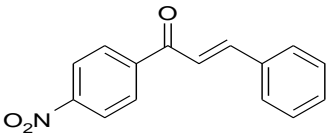
Tabla 7.20. Comparación de los valores calculados de $\Delta_f H^\circ(g)$ y $C_p(s)$ a 298.15 K de la 2-NCh, 3-NCh y la 4-NCh.

Compuesto	$\Delta_f H^\circ(g)$ (kJ·mol ⁻¹)	$C_p(s)$ (J/mol·K)
2-NCh	116.88	309.28
3-NCh	100.39	295.56
4-NCh	66.13	305.73

Cabe mencionar que los datos encontrados son muy cercanos por el hecho de que las moléculas analizadas son isómeros, por lo que la diferencias entre ellas se basa esencialmente en la posición del grupo nitro, tal como se ha mencionado ya en otros apartados.

La tabla siguiente nos muestra un resumen de los parámetros termoquímicos más representativos de los tres isómeros a 298.15 K.

Tabla 7.21. Resumen de los parámetros termoquímicos obtenidos para la 2-NCh, 3-NCh y la 4-NCh mediante técnicas experimentales y métodos de estimación a 298.15 K.

Compuesto	Nombre	$\Delta_f H^\circ(s)$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H^\circ(g)$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{fus} H^\circ$ /kJ·mol ⁻¹	$C_p(s)$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	T_{fus} /K
	2-Nitrochalcona	-42.49 ± 0.31	116.88 ± 0.5	25.58 ± 0.003	309.28	398.13
	3-Nitrochalcona	-48.66 ± 2.4	100.39 ± 1.0	27.07 ± 1.0	295.56	417.86
	4-Nitrochalcona	-61.59 ± 0.27	66.13 ± 0.95	25.26 ± 0.12	305.53	420.03

Tal como se aprecia en el resumen presentado en la Tabla 7.21, si consideramos la entalpía de formación como un primer criterio de estabilidad de los compuestos

Capítulo 7

analizados podemos suponer el siguiente orden (donde la 4-NCh resultó ser la más estable de los tres isómeros):



Es evidente que el orden encontrado es influenciado directamente por la posición del grupo nitro en la molécula, ya que al estar lo más alejado posible (posición 4) del grupo carbonilo el compuesto se va haciendo más estable puesto que la cercanía del grupo nitro al grupo carbonilo sugiere un impedimento estérico importante que disminuye las fuerzas intermoleculares que pueden presentarse, ya que tanto el grupo carbonilo como el grupo nitro son desactivadores debido a sus efectos inductivos y de resonancia.

7.8. Aplicación de las entalpías de formación: Resultados de cálculos de entalpía de reacción.

Una aplicación importante de los resultados de entalpías de formación es que se puede determinar las entalpías de reacción utilizando la ley de Hess aplicada a la reacción para la obtención de las nitrochalconas, utilizando la reacción balanceada tal como se muestra en el esquema 7.1:



Esquema 7.1. Reacción de condensación de la 2-NCh, 3-NCh y la 4-NCh.

Los datos de $\Delta_f H^\circ$ de benzaldehído ($\Delta_f H^\circ (l) = -87.1 \pm 2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) fue obtenido del NIST, mientras el valor de la 2-Nitroacetofenona ($\Delta_f H^\circ (s) = -163.67 \pm 1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) fue estimado mediante el método de Benson y el valor de la 3-Nitroacetofenona ($\Delta_f H^\circ (s) = -198.5 \pm 1.6$) y de la 4-Nitroacetofenona ($\Delta_f H^\circ (s) = -196.1 \pm 1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ya había sido previamente reportado. Mientras que el valor de la 2-NCh ($\Delta_f H^\circ (s) = -42.49 \pm 0.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 3-NCh ($\Delta_f H^\circ (s) = -48.66 \pm 2.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor estimado) y la 4-NCh ($\Delta_f H^\circ (s) = -61.59 \pm 0.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) fueron obtenidos en el presente trabajo. El valor del agua es muy conocido ($\Delta_f H^\circ (l) = -285.83 \pm 0.042$), el cual se tomó de la literatura.

Por lo que la $\Delta_r H^\circ$ se obtiene mediante el siguiente proceso (ver ecuación 2.1), utilizando el esquema 7.1:

- ✓ Para el caso de la 2-NCh

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298.15}^\circ &= (-42.49 \pm 0.31 - 285.83 \pm 0.042) - (-163.67 \pm 1.6 - 87.1 \pm 2.2) \\ \Delta_r H_{298.15}^\circ &= -77.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- ✓ Para el caso de la 3-NCh

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298.15}^\circ &= (-48.66 \pm 2.4 - 285.83 \pm 0.042) - (-198.5 \pm 1.6 - 87.1 \pm 2.2) \\ \Delta_r H_{298.15}^\circ &= -48.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- ✓ Para el caso de la 4-NCh

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298.15}^\circ &= (-61.59 \pm 0.27 - 285.83 \pm 0.042) - (-196.1 \pm 1.6 - 87.1 \pm 2.2) \\ \Delta_r H_{298.15}^\circ &= -64.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Capítulo 7

Cabe mencionar que los datos obtenidos son aproximados ya que algunos datos se estimaron solamente tal como se mencionó anteriormente, aunque sin demeritar su valía pues tal como se ha mencionado antes estos valores estimados suelen ser muy precisos.

Los valores negativos de las entalpías de reacción en ambas reacciones nos dan un indicativo de que durante el proceso de reacción el sistema perdió energía en forma de calor, es decir el proceso es exotérmico lo que explica porque estas reacciones son favorecidas a bajas temperaturas. En otras palabras, podríamos decir que los productos formados (la 2-NCh, 3-NCh y la 4-NCh) son más estables que los reactivos de partida.

México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 8: CONCLUSIÓN

8. CONCLUSIÓN

Dentro de los resultados más destacados de este trabajo se encuentra la obtención de los valores de energía de combustión así como la entalpía de combustión de las nitrochalconas mediante calorimetría de combustión en bomba estática semi-micro.

Para el caso de la 2-NCh fue $\Delta_c U^{\circ m} = -7430.35 \pm 0.26 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_c H^{\circ m} = -7432.21 \pm 0.26 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Para el caso de la 4-NCh fue $\Delta_c U^{\circ m} = -7411.25 \pm 0.21 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_c H^{\circ m} = -7413.11 \pm 0.21 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

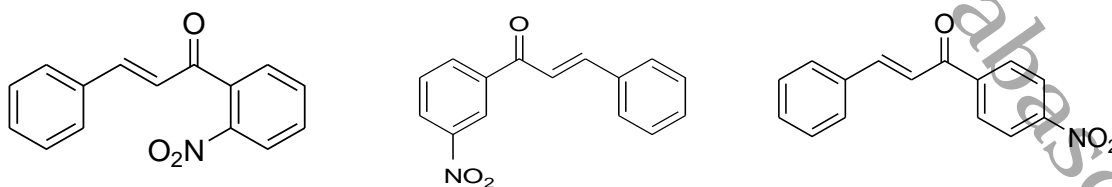
La importancia de estos valores es que mediante ellos fue posible la determinación de las entalpías de formación de los isómeros, obteniendo los siguientes valores, tanto en fase sólida como gaseosa:

De la 2-NCh fue $\Delta_f H^{\circ}(s) = -42.49 \pm 0.31 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^{\circ}(g) = 116.88 \pm 0.5 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

De la 4-NCh fue $\Delta_f H^{\circ}(s) = -61.59 \pm 0.27 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^{\circ}(g) = 66.13 \pm 0.95 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Además se obtuvo mediante el método de estimación las entalpías de formación en fase sólida y líquida de la 3-NCh, obteniendo resultados bastante satisfactorios, puesto que los valores encontrados se encuentran en el rango de lo esperado para estos isómeros. Para el caso de la 3-NCh fue $\Delta_f H^{\circ}(s) = -48.66 \pm 2.4 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^{\circ}(g) = 100.39 \pm 1.0 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

También se utilizaron los datos de entalpía de formación como un criterio de estabilidad entre los isómeros, donde el más estable fue el 4-NCh y el menos estable fue la 2-NCh, concluyendo que estas diferencias entálpicas a pesar de ser isómeros se debían en gran medida a la posición del grupo nitro, ya que la posición dos presenta mayor impedimento estérico con respecto al grupo carbonilo lo que disminuye las fuerzas intermoleculares que actúan sobre la molécula, no así la posición cuatro ya que es la más alejada del grupo carbonilo.



Esquema 8. 1. Orden creciente de estabilidad, usando como criterio la entalpía de formación.

Capítulo 8

Otros resultados importantes dentro de este trabajo de tesis fue la determinación de las entalpías de cambio de fase, las entalpías de fusión mediante calorimetría diferencial de barrido, mientras que la entalpía de vaporización y sublimación por TGA. Las cuales permitieron la determinación de las entalpías de formación en fase gaseosa de los dos isómeros de nitrochalconas.

También se realizó una aproximación a los valores de entalpía de reacción de los tres isómeros de nitrochalconas, los cuales son:

Para el caso de la 2-NCh

$$\Delta_r H_{298.15}^{\circ} = -77.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Para el caso de la 3-NCh

$$\Delta_r H_{298.15}^{\circ} = -48.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Para el caso de la 4-NCh

$$\Delta_r H_{298.15}^{\circ} = -64.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Lo cual es un indicativo que las reacciones son exotérmicas y son favorables a bajas temperaturas.

Por último, se reportó cada uno de los valores termoquímicos determinados de forma experimental como un aporte al catálogo inmenso de moléculas orgánicas que ya han sido estudiadas que sentaran las bases de nuevas investigaciones, así como la determinación de más parámetros cinéticos que permitan hacer un análisis exhaustivo de la correlación energía-estructura, ya que en el presente trabajo solo se utilizó como criterio la entalpía de formación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 9: BIBLIOGRAFÍA

9. BIBLIOGRAFÍA.

1. Gómez-Rivera, A.; Aguilar-Mariscal, H.; Romero-Ceronio, N.; Roa de la Fuente, L. F.; Lobato-García, C. E. Synthesis and anti-inflammatory activity of three nitro Chalcones. *Bioorg. Med. Chem. Letters*. **2013**, *23*(20), 5519-5522.
2. Ribeiro da Silva, M. A. V. Thermochemistry of Chemical Reactions: Nomenclature, Symbols and Experimental Methods for the Determination of Bond Energies. *Chemistry International*. **2002**, *24*(3), 16.
3. Zamora C. M. *Termo I: Un Estudio de los Sistemas Termodinámicos*; Universidad de Sevilla: Sevilla, **1998**, 582 pp.
4. Médard, L.; Tachoire, H. *Histoire de la Thermochimie*; Publications de l'Université de Provence,: Aix en Provence, **1994**, 520 pp.
5. Kirillin, V. A.; Sichev, V. V.; Sheindlin, A. E. *Termodinámica Técnica, 2a. Edición*; Ed. MIR: Moscú, **1986**, 589 pp.
6. Washburn, E. *The International Critical Tables of numerical data, physics, chemistry and technology, 7V*; National Research Council/McGraw-Hill Book Company: New York, **1926**, 482 pp.
7. Cox, J. D.; Pilcher, G. *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*; Academic Press: New York, **1970**, 643 pp.
8. Bruce, H. M. *Termodinámica química elemental, 2a. Edición*; Reverté, S. A.: Barcelona, **1987**, 149 pp.
9. Levine, I. N. *Fisicoquímica. 3a. Edición*; Mc Graw Hill: Madrid, **1991**, 1092 pp.
10. Juaristi E. *Fisicoquímica Orgánica*, El Colegio Nacional: México, **2008**, 321 pp.
11. Pedley, J. B.; Naylor, R. D.; Kirby, S. P. *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd. Edition; Chapman and Hall: London, **1986**, 792 pp.
12. Levine, I. N. *Fisicoquímica, 5a. Edición, V2*; Mc Graw Hill: Madrid, **2004**, 300 pp.
13. Filippini, G.; Gavezzotti, A. Empirical Intermolecular Potentials for Organic Crystals: the "6-exp" Approximation Revisited. *Acta Cryst.* **1993**, *B49*, 868-880.
14. Smith, J.M.; Van Ness H.C. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 6a. Edición*; Mc Graw Hill: México, **2003**, 827 pp.
15. Coops, J.; Jessup, R. S.; Van Nes, K. *Calorimeters for Reactions in a Bomb at Constant Volume*. In: *Experimental Thermochemistry Vol. 1: Measurements of Heats of Reaction*; Rossini, F. D. (Ed.), Interscience: New York, **1956**, p. 27-58.

16. Kubaschewski, O.; Hultgren, R. *Metallurgical and Alloy Thermochemistry*. In: *Experimental Thermochemistry* Vol. 2; Skinner, H. A. (Ed.), Interscience Publisher: New York, **1962**, p.351.
17. Rossini, F. D. *Assignment of Uncertainties*. In: *Experimental Thermochemistry Vol. 1: Measurements of Heats of Reaction*; Rossini, F. D. (Ed.), Interscience: New York, **1956**, Chapter 14.
18. Hemminger, W.; Hohne, G. *Calorimetry Fundamentals and Practice*; Verlag Chemie: Deerfield Beach FLA, **1984**, 310 pp.
19. Sunner, S.; Manson M. *Combustion Calorimetry*; Pergamon Press: Oxford, **1979**, 454 pp.
20. Flores, H.; Amador, P. Standard Molar Enthalpies of Formation of Crystalline Stereoisomers of Aldono-1,4-lactones. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, 36, 1019-1024.
21. Wadsö, I. Calculation Methods in Reaction Calorimetry. *Science Tools*. **1966**, 13, 33-39.
22. Washburn, E. W. Standard States for Bomb Calorimetry. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1933**, 10, 525-558.
23. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F. *Differential Scanning Calorimetry*; Springer: New York, **1985**, 298 pp.
24. McNaughton, J. L.; Mortimer, C. T. *Differential Scanning Calorimetry*, in *IRS Physical Chemistry Series 2, V 10*; IRS: London, **1975**, 44 pp.
25. Sabbah, R.; Xu-Wu, A.; Chickos, J.S.; Planas-Leitão, M.L.; Roux, M.V.; Torres, L.A. Reference Materials for Calorimetry and Differential Thermal Analysis. *Thermochim. Acta*. **1999**, 331, 93-204.
26. Wendlandt, W. W. *Thermal Analysis 3rd. Edition*; John Wiley & Sons Inc.: New York, **1986**, 848 pp.
27. J. Coops, R. S. Jessup, K. Van Ness. *Calibration of Calorimeters for Reaction in a Bomb at Constant Volume*. In: *Experimental Thermochemistry Vol. 1: Measurements of Heats of Reaction*; Rossini, F. D. (Ed.), Interscience: New York, **1956**, Chapter 3.
28. O'Neill, M. Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry. *Anal. Chem.* **1966**, 38, 1331-1336.
29. Chiu, L.; Liu, H.; Li, M. Heat Capacity of Alkanolamines by Differential Scanning Calorimetry. *J. Chem. Eng. Data*. **1999**, 44, 631-636.
30. Góralski, P.; Tkaczyk, M.; Chorazewski, M. Heat Capacities of α,ω -Dichloroalkanes at Temperatures from 284.15 to 353.15 K and a Group Additivity Analysis. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 492-496.
31. Wright, S. F.; Dollimore, D.; Dunn, J. G.; Alexander, K. Determination of the Vapor Pressure Curves of Adipic Acid and Triethanolamine Using Thermogravimetric Analysis. *Thermochim. Acta* **2004**, 421, 25-30.

32. Phang, P.; Dollimore, D.; Evans, S. J. A Comparative Method for Developing Vapor Pressure Curves Based on Evaporation Data Obtained from a Simultaneous TG/DTA Unit. *Thermochim. Acta.* **2002**, 392, 119–125.
33. Brown, M. E. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Principles and Practice*; Elsevier Science: New York, 1998, 722 pp.
34. Mackenzie, R. C (Ed.). *Differential Thermal Analysis*; Academic Press: New York, **1972**, 775 pp.
35. McQuarrie, D.; Simon, J. D. *Molecular Thermodynamics*. University Science Books: Suasalito CA, **2000**, 656 pp.
36. Poling, E. B.; Prausnitz, M. J.; O'Connell P. J., *The Properties of Gases and Liquids, 5th. Edition*. McGraw-Hill: New York, **2004**, 803 pp.
37. Benson, S. W. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *J. Chem. Phys.* **1968**, 29, 546.
38. Benson, S. W. III-Bond Energies. *J. Chem. Educ.* **1965**, 42, 502-518.
39. Zhang, X.-W.; Zhao, D.-H.; Quan, Y.-C.; Sun, L.-P.; Yin, X.-M.; Guan, L.-P. Synthesis and evaluation of anti-inflammatory activity of substituted chalcone derivatives. *Medicinal Chemistry Research*. **2010**, 19(4), 403-412.
40. Gómez-Rivera, A., *Síntesis y exploración de la adición de Michael en enonas y determinación de la actividad antiinflamatoria de nitrochalconas*. Tesis de Maestría. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Villahermosa, **2012**.
41. Ohira, S.; Takaya, K.; Mitsui, T.; Kido, M.; Kakumoto, K.; Hayashi, K.; Kuboki, A.; Tani, H.; Ikeda, S.; Inuma, M.; Akao, Y.; Nozaki, H. New chalcone dimers from *Caesalpinia ferrea* Mart act as potent inhibitors of DNA topoisomerase II. *Tetrahedron Letters*. **2013**, 54(37), 5052-5055.
42. Shenvi, S.; Kumar, K.; Hatti, K. S.; Rijesh, K.; Diwakar, L.; Reddy, G. C. Synthesis, anticancer and antioxidant activities of 2,4,5-trimethoxy chalcones and analogues from asaron aldehyde: Structure-activity relationship. *European. J. Med. Chem.* **2013**, 62, 435-442.
43. Zhang, X. W.; Zhao, D. H.; Quan, Y. C.; Sun, L. P.; Yin, X. M.; Guan, L. P. Synthesis and evaluation of antiinflammatory activity of substituted chalcone derivatives. *Medicinal Chemistry Research*. **2010**, 19(4), 403-412.
44. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Martí, L. Process Intensification with Bifunctional Heterogeneous Catalysts: Selective One-Pot Synthesis of 2'-Aminochalcones. *ACS Catalysis*. **2015**, 5(1), 157-166.
45. Emel'yanenko, N. V.; Sergey, P. V. Enthalpies of Formation and Substituent Effects of *ortho*-, *meta*-, and *para*-Aminotoluenes from Thermochemical Measurements and from Ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem.* **2005**, 109(17), 3960-3966.
46. Amador, P.; Mata, M. Y.; Flores, H. Enthalpies of combustion and formation of α -D-glucoheptono-1,4-lactone and α , β -glucooctanoic-1,4-lactone. *J. Chem. Thermodynamics*. **2007**, 40, 901-905.

47. Roux, M. R.; Foces-Foces, C.; Notario, R. Thermochemistry of organic molecules: The way to understand energy–structure relationships. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*(10), 1857-1870.
48. Ribeiro da Silva, A.V.; Amaral, M.P.F. Standard molar enthalpies of formation of 3- and 4-nitroacetophenones. *J. Chem. Thermodynamics.* **2011**, *43*(6), 876–88.
49. Dolmaski, E. S.; Hearing, D. E. Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K. *J. Phys. and Chem. Reference Data* **1993**, *22*, 805-829.
50. Yalkowsky, S. H.; Jain, A.; Yang, G. Estimation of Melting Points of Organic Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*(23), 7618-7621.
51. Bevington, P. R.; Robinson, D. K. (Ed). *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*; McGraw-Hill Book Company: New York, **2003**, 336 pp.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 10: ANEXOS

10. ANEXOS

10.1. Termograma característico de la 3-Nitrochalcona para la determinación de pureza.

A continuación se presenta el termograma característico de la 3-NCh para determinación de pureza. Cabe mencionar que se le realizaron re cristalizaciones sucesivas tal como se describe en la parte experimental, adicionalmente se le realizó cromatografía en columna, sin embargo no fue posible alcanzar el nivel de pureza deseado. Y es que la pureza que se requiere es superior al 99%.

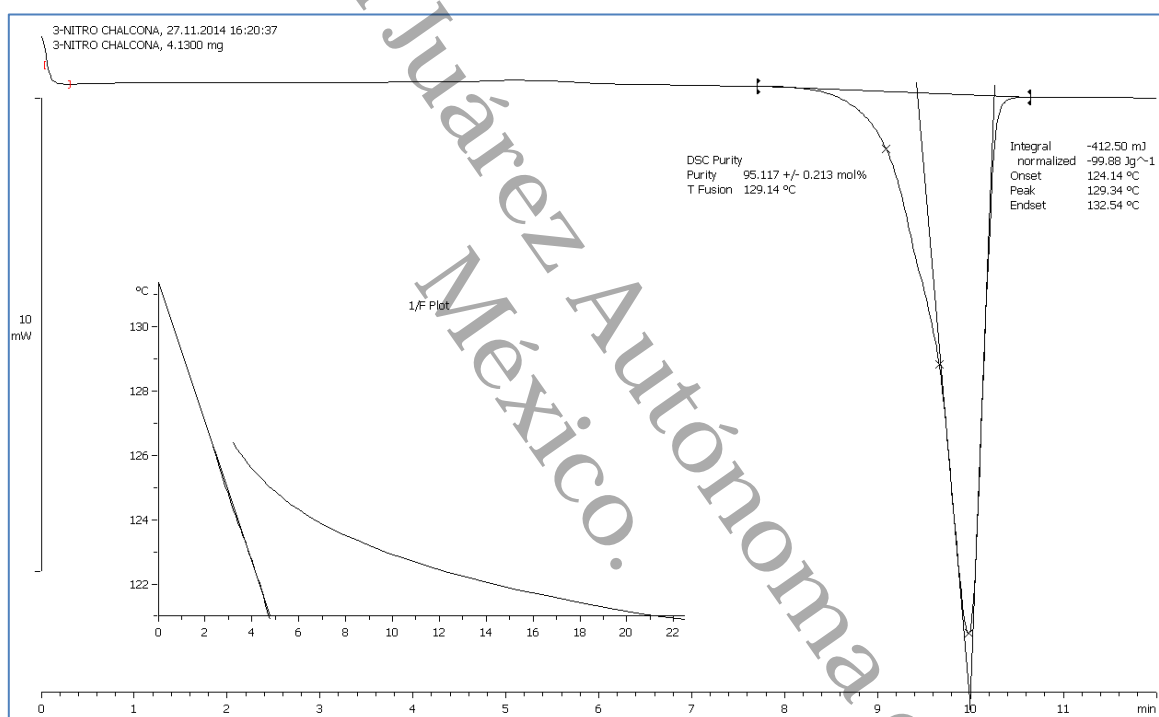


Figura 10.1. Termograma de la 3-NCh para la determinación de pureza por DSC.

La pureza como se puede observar apenas y alcanzó los 95.12%, a pesar de los tratamientos previos que se le realizaron. Cabe mencionar que tampoco se siguieron probando nuevas técnicas de purificado, ya que se optó por determinar los parámetros utilizando las estimaciones. En el termograma se puede apreciar el pico ancho producto de las impurezas del producto, lo que alteraría grandemente los valores termoquímicos a determinar.

En los siguientes apartados se muestran los espectros realizados a los dos isómeros de nitrochalconas para su correcta elucidación.

10.2. Espectros de COSY, HSQC y HMBC para la 2-Nitrochalcona.

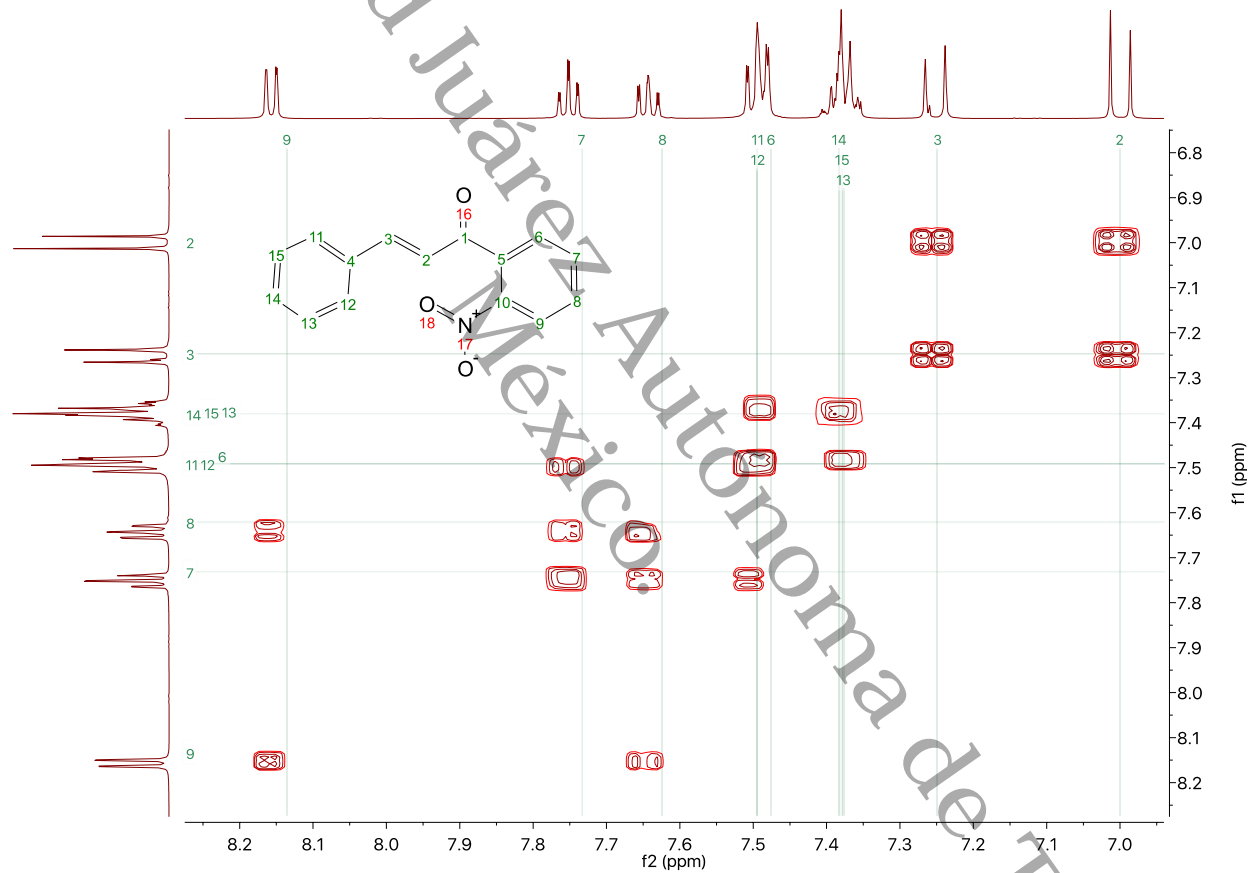


Figura 10.2. Espectro ^1H - ^1H COSY para la 2-NCh.

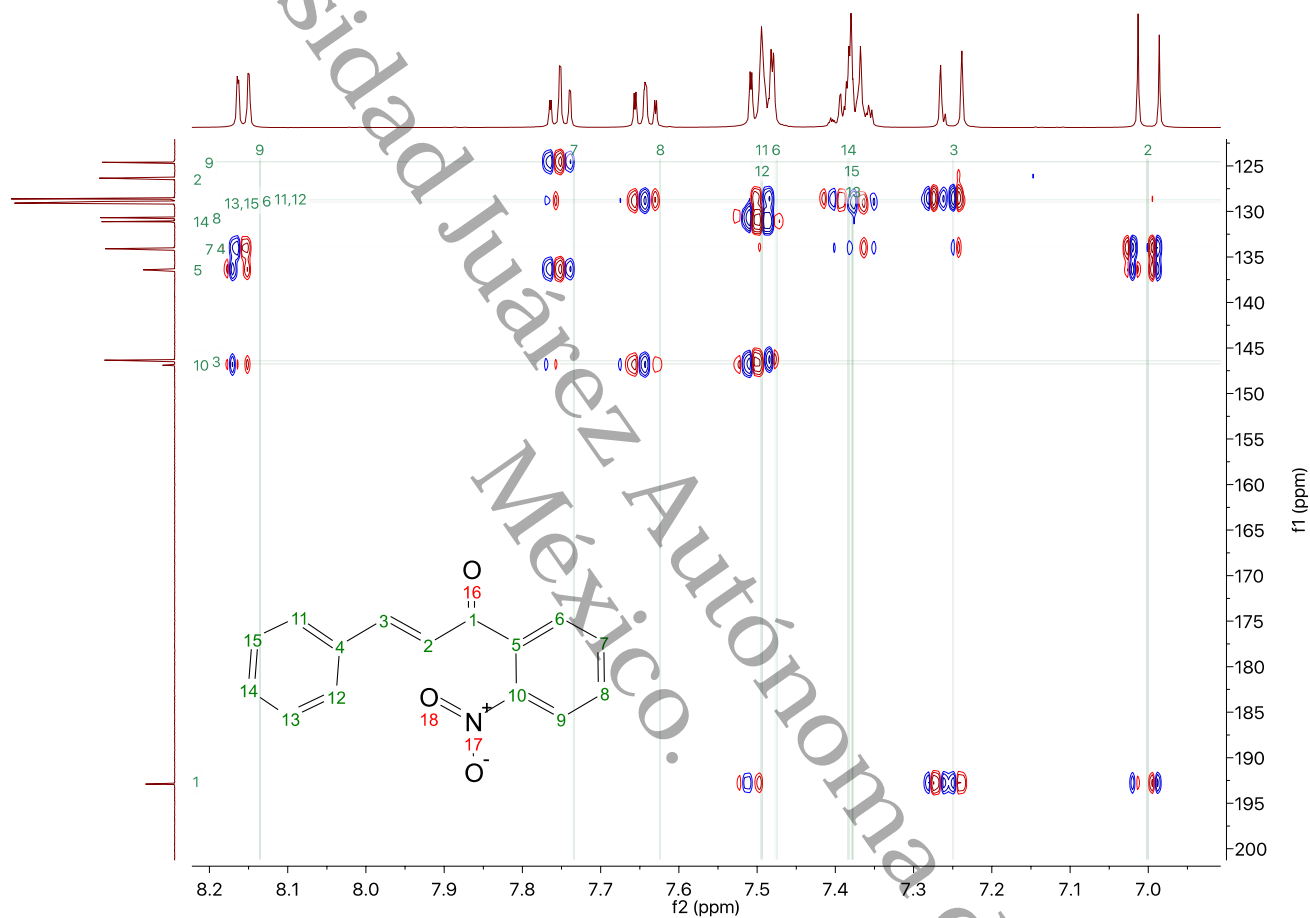


Figura 10.4. Espectro ^1H - ^{13}C HMBC de la 2-NCh.

10.3. Espectros de COSY, HSQC y HMBC para la 4-Nitrochalcona.

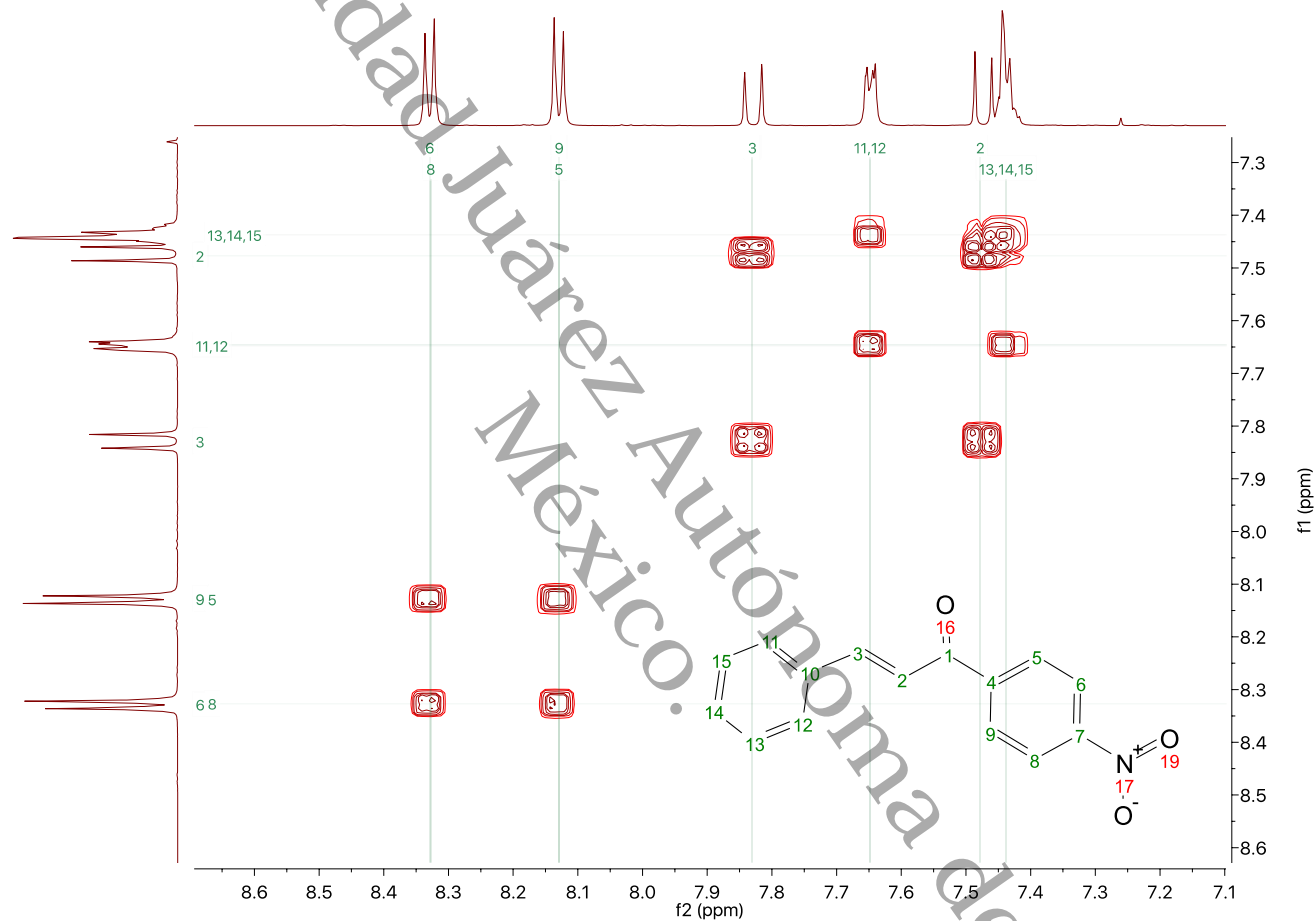


Figura 10.5. Espectro ^1H - ^1H COSY para la 4-NCh.

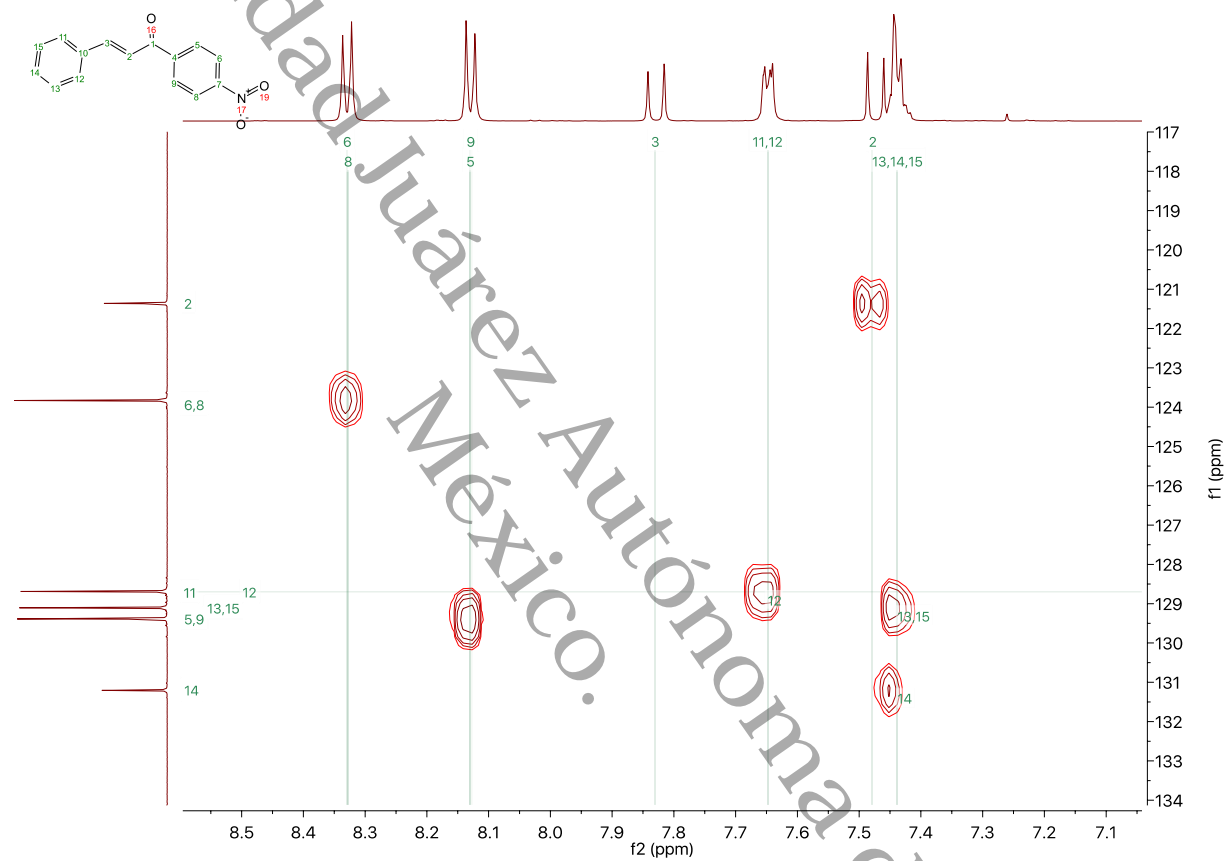


Figura 10.6. Espectro ^1H - ^{13}C HSQC para la 4-NCh.

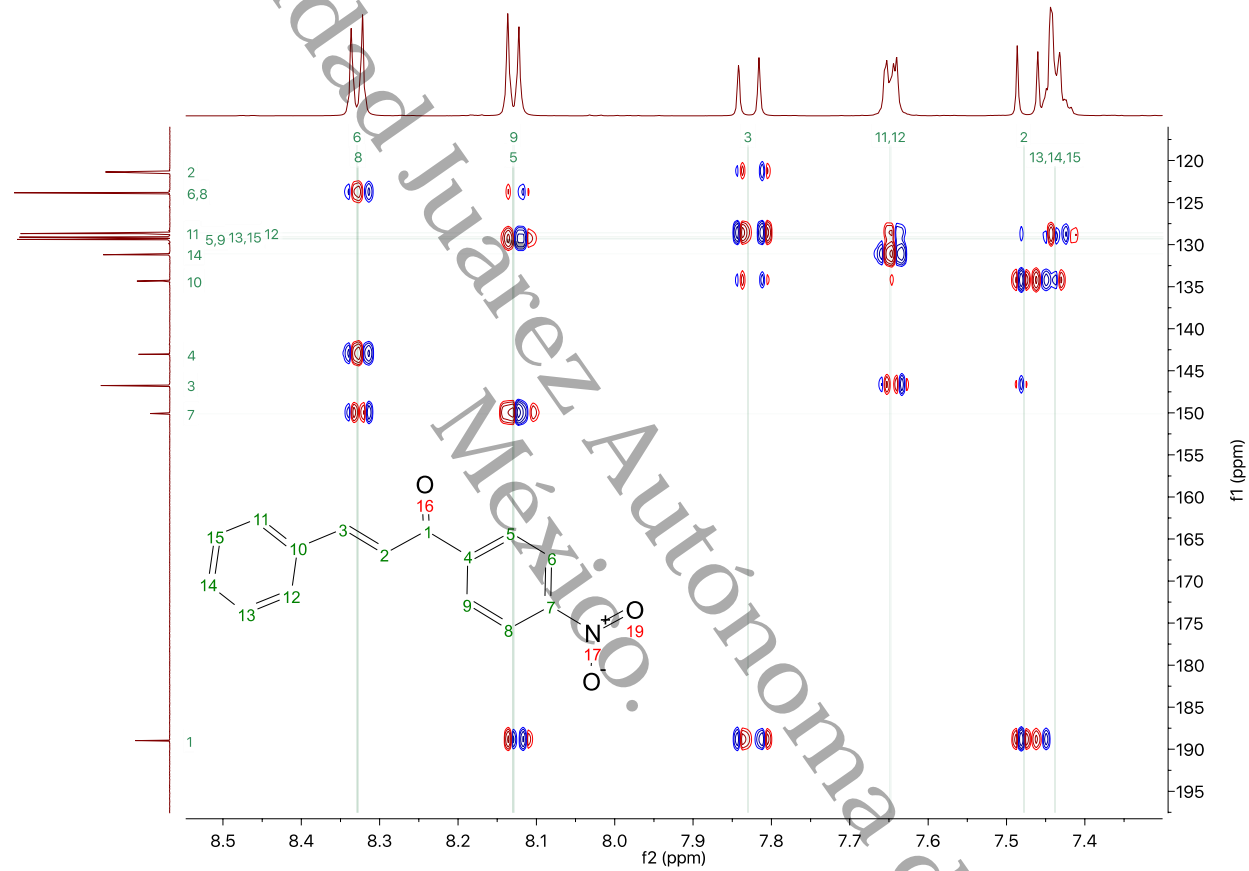


Figura 10.7. Espectro ^1H - ^{13}C HMBC de la 4-NCh.

Capítulo 10

10.4. Comparación de los valores experimentales y los de estimación para la 4-Nitrochalcona.

A continuación se presenta la determinación de la entalpía de formación en fase sólida y gaseosa para la 4-NCh. Utilizando el aporte entálpico del grupo nitro en posición *para*, que es de $-12.4 \pm 2.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cabe mencionar que este valor solo tiene $0.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de diferencia con el reportado para la 3-NCh.

Tabla 10.1. Entalpía de formación en fase sólida para la 4-NCh a 298.15 K.

Grupo	$\Delta_f H^\circ$ (Kj/mol)	N_k	$N_k \cdot \Delta_f H^\circ$ (Kj/mol)	Referencia (Kj/mol)
$C_B\text{-(H)}(C_B)_2$	6.53	9	58.77	S/R
$C_B\text{-(CO)}(C_B)_2$	8.15	1	8.15	
* $CO\text{-(}C_d)(C_B)$	-116	1	-116	
$C_B\text{-(}C_d)(C_B)_2$	20.27	1	20.27	
$C_B\text{-(NO}_2)(C_B)_2$	-32.5	1	-32.5	
$C_d\text{-(H)}(C_B)$	17.53	1	17.53	
$C_d\text{-(H)}(CO)$	7.82	1	7.82	<i>Valor corregido</i>
			-35.96	-48.36±2.4 kJ·mol⁻¹

Tabla 10.2. Entalpía de formación en fase gaseosa para 4-NCh a 298.15 K.

Grupo	$\Delta_f H^\circ$ (Kj/mol)	N_k	$N_k \cdot \Delta_f H^\circ$ (Kj/mol)	Referencia (Kj/mol)
$C_B\text{-(H)}(C_B)_2$	13.81	9	124.29	S/R
$C_B\text{-(CO)}(C_B)_2$	15.5	1	15.5	
* $CO\text{-(}C_d)(C_B)$	-110	1	-110	
$C_B\text{-(}C_d)(C_B)_2$	24.17	1	24.17	
$C_B\text{-(NO}_2)(C_B)_2$	-1.45	1	-1.45	
$C_d\text{-(H)}(C_B)$	28.28	1	28.28	
$C_d\text{-(H)}(CO)$	32.3	1	32.3	
			100.69	

Capítulo 10

De la misma forma se presentan los valores experimentales obtenidos para la 4-NCh que fueron los siguientes:

$$\Delta_f H^\circ(s) = -61.59 \pm 0.27, \Delta_f H^\circ(g) = 66.13 \pm 0.95$$

Respecto a la entalpía de formación en fase sólida se puede apreciar una diferencia de $13.23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre el valor experimental, el cual es un valor aceptable para la determinación estimada, en el caso de la entalpía de formación en fase gaseosa la diferencia fue de $34.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sin embargo, no es una diferencia tan pronunciada, aunque si significativa. Lo que si es un hecho es que te da una idea de por donde oscilan los valores reales.