



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y
CENTRO DE QUÍMICA-INSTITUTO DE CIENCIAS
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“ESTUDIO TERMOQUÍMICO DE DERIVADOS DE LA FTALIMIDA”

Tesis para obtener el grado de
Doctorado en Ciencias Químicas
En el Área de Fisicoquímica

Presenta:

M. en C. Karina Salas López

Directora de Tesis:

Dra. María Patricia Amador Ramírez

H. Puebla de Zaragoza, octubre de 2017



A QUIEN CORRESPONDA:

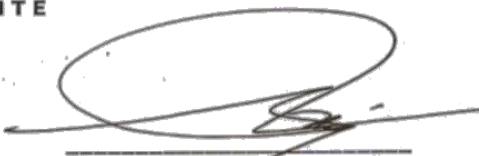
Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Henoc Flores Segura, Dr. Aarón Rojas Aguilar, Dr. Francisco Javier Meléndez Bustamante, Dra. Ana María Herrera González y el Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **Estudio Termoquímico de Derivados de la Ftalimida**, que presenta la alumna **M.C. Karina Salas López** para obtener el grado de Doctorado en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los siete días del mes de septiembre del año dos mil diecisiete.

ATENTAMENTE



Dr. Henoc Flores Segura



Dr. Aarón Rojas Aguilar



Dr. Francisco Javier Meléndez Bustamante



Dra. Ana María Herrera González



Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

80 AÑOS
DE UNIVERSIDAD

Posgrado en Ciencias Químicas
Facultad de Ciencias Químicas
Instituto de Ciencias (ICUAP)

Edificio P-240,
Ciudad Universitaria
Col. San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00 Ext. 7397
posgrado.quimica@correo.buap.mx



ÍNDICE

Índice de figuras	6
Índice de tablas	8
Resumen	10
Introducción	11
Objetivos	13
Capítulo 1. Antecedentes de la ftalimida y de sus derivados	15
1.1 Ftalimida	15
1.2 Compuestos en estudio	17
1.3 Estudio termoquímico de la ftalimida y algunos derivados	19
1.4 Correlación entre la ftalimida, anhídrido ftálico y diácido ftálico	22
Capítulo 2. Capacidades caloríficas y propiedades de cambio de fase	26
2.1 Capacidad calorífica	27
2.1.1 Equipo utilizado	28
2.1.2 Condiciones experimentales	29
2.2 Entalpía y temperatura de fusión	30
2.2.1 Determinación de pureza	30
2.2.2 Polimorfismo	31
2.2.3 Equipo utilizado	32
2.2.4 Condiciones experimentales	33
2.3 Entalpía de vaporización y de sublimación	34
2.3.1 Equipo utilizado	36
2.3.2 Condiciones experimentales	38
2.3.3 Validación del método	39
Capítulo 3. Calorimetría de combustión	41
3.1 Tipos de calorimetría de combustión	41
3.2 Energía de combustión	42
3.2.1 Incremento de temperatura	43
3.3 Entalpía de combustión y de formación	44
3.4 Descripción y funcionamiento del equipos	45



3.5 Calibración de los calorímetros	46
Capítulo 4. Síntesis del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida	49
4.1 Desarrollo experimental	50
4.2 Caracterización	52
4.2.1 Espectroscopía infrarrojo	52
4.2.2 Espectrometría de masas	53
4.2.3 Análisis elemental.....	54
Capítulo 5. Química computacional.....	56
5.1 Teorías Gaussian-n	56
5.1.1 Exactitud de las teorías G-n	57
5.2 Construcción de moléculas y optimización de la geometría	57
5.3 Entalpía de formación en fase gaseosa	58
5.3.1 Reacción de atomización.....	58
5.3.2 Reacciones isodésmicas	60
5.4 Estimación de la capacidad calorífica	60
5.5 Infraestructura computacional.....	63
Capítulo 6. Análisis y discusión de resultados	66
6.1 Calorimetría diferencial de barrido	66
6.1.1 Determinación de pureza	66
6.1.2 Resultados de pureza, entalpía y temperatura de fusión	70
6.1.3 Resultados de capacidad calorífica en fase cristalina	73
6.2 Energía de combustión.....	76
6.3 Entalpía de combustión y de formación en fase cristalina.....	79
6.4 Entalpía de sublimación	82
6.4.1 Estabilidad térmica de N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.....	89
6.5 Entalpía de formación en fase gaseosa experimental.....	90
6.6 Energía de Gibbs de formación en fase gaseosa	96
6.7 Entalpía de formación en fase gaseosa por química teórica.....	99
6.7.1 Entalpía de formación en fase gaseosa por reacción de atomización	100
6.7.2 Entalpía de formación en fase gaseosa por reacciones isodésmicas	101
6.8 Análisis de los isómeros 3-nitroftalimida y 4-nitroftalimida	103



6.9 Entalpía de reacción del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida	106
6.10 Estimación de la entalpía de formación de la ftalimida y de sus derivados	107
7. Conclusiones	112
Apéndice A: Incremento de temperatura	114
Apéndice B: Análisis térmico de N,N'-(1,3-FBFT)	117
Apéndice C: Modos normales de vibración	118
Apéndice D: Valores individuales de energía de combustión	120
Apéndice E: Termogravimetría	125
Apéndice F: Cálculo de incertidumbres	131
Referencias	134



ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Estructura química de la ftalimida.
- Figura 1.2.** Reacción de síntesis de la ftalimida a partir del ácido ftálico.
- Figura 1.3.** Reacción de síntesis de la ftalimida a partir del ftalato diamónico.
- Figura 1.4.** Síntesis de N,N'-(1,3-fenilen)bis-4-nitroftalimida.
- Figura 1.5.** Estructura química de derivados de la ftalimida estudiados en el presente trabajo.
- Figura 1.6.** Síntesis de un derivado de la 3-nitroftalimida.
- Figura 1.7.** Síntesis de un derivado de la 4-nitroftalimida.
- Figura 1.8.** Síntesis de un derivado de la 4-metilftalimida.
- Figura 1.9.** Síntesis de un derivado de la N-ftaloilglicina.
- Figura 1.10.** Incrementos entálpicos determinados a partir de las entalpías de formación para derivados de la ftalimida, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, obtenidos de referencia bibliográfica.
- Figura 1.11.** Estructura química de los derivados del diácido ftálico, del anhídrido ftálico y de la ftalimida.
- Figura 1.13.** Incrementos entálpicos a partir de la entalpía de formación en fase gaseosa, ambos en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, al sustituir el grupo anhídrido por el grupo imida.
- Figura 1.14.** Determinación de la entalpía de formación de la maleimida a partir del valor de la N-metilmaleimida.
- Figura 2.1.** Calorímetro diferencial de barrido a) DSC7 Perkin Elmer b) DSC Q2000 TA Instruments.
- Figura 2.2.** Termograma de DSC correspondiente al calentamiento del 4-clorobenzonitrilo: (1) sublimado, (2) recristalizado con etanol y (3) las dos muestras anteriores con un segundo calentamiento.
- Figura 2.3.** Calorímetro diferencial de barrido a) DSC 8000 Perkin Elmer b) DSC 1 Mettler Toledo.
- Figura 2.4.** Equipo a) TG/DSC modelo SDT Q600 y b) TGA modelo Q500 ambos de TA Instruments.
- Figura 2.5.** Configuración de los hornos a) SDT Q600 y b) Q500.
- Figura 3.1.** Rutas teóricas para determinar $\Delta_c U_m^\circ$.
- Figura 3.2.** Termograma representativo de combustión.
- Figura 3.3.** Diagrama de calorímetro de combustión convencional.
- Figura 3.4.** Diagrama de calorímetro de combustión semi-micro.
- Figura 4.1.** Reacción de síntesis de N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.
- Figura 4.2.** Mecanismo de reacción propuesto para las N-arilftalimidias sin disolvente.
- Figura 4.3.** Termograma TG/DSC, a) primer calentamiento y b) segundo calentamiento del producto crudo de reacción.
- Figura 4.4.** a) Termograma de fusión del producto crudo y b) del producto purificado.
- Figura 4.5.** Espectro de infrarrojo del producto crudo del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.
- Figura 4.6.** Espectro de infrarrojo del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida purificado.
- Figura 4.7.** Espectro de masas del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.
- Figura 5.1.** Geometrías optimizadas de la ftalimida y de sus derivados estudiados.
- Figura 5.2.** Ruta teórica para la determinación de la entalpía de formación en fase gaseosa a 0 K.



- Figura 5.3.** Curvas de capacidad calorífica en fase gaseosa en función de la temperatura para la ftalimida y derivados estudiados.
- Figura 6.1.** Termograma de calentamiento/enfriamiento de la 3-nitroftalimida.
- Figura 6.2.** Termograma de la 3-nitroftalimida primer calentamiento, DSC 8000.
- Figura 6.3.** Termograma de la 3-nitroftalimida segundo calentamiento, DSC 8000.
- Figura 6.4.** Difractograma a) calculado mediante Mercury, b) obtenido experimentalmente de la muestra comercial y c) de la muestra a la que se le ha realizado el tratamiento térmico.
- Figura 6.5.** Cromatograma de HPLC y espectro de la 4-nitroftalimida.
- Figura 6.6.** Comparación de temperaturas y entalpías de fusión por pares de derivados del anhídrido ftálico y ftalimida.
- Figura 6.7.** Curvas de capacidad calorífica en fase cristalina en función de la temperatura para la ftalimida y de sus derivados estudiados.
- Figura 6.8.** Comparación de $C_{p,m}(cr)$ a $T=298.15$ K por pares de derivados del anhídrido ftálico y ftalimida.
- Figura 6.9.** Comparación de capacidades caloríficas de derivados de la ftalimida con sustituyentes en la posición N.
- Figura 6.10.** Incrementos entálpicos en fase cristalina por pares de derivados de ftalimida y anhídrido ftálico, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Figura 6.11.** Termograma representativo de TG/DSC de la 3-nitroftalimida.
- Figura 6.12.** Termograma representativo de TG/DSC de la 4-nitroftalimida.
- Figura 6.13.** Termograma representativo de TG/DSC de la 4-metilftalimida.
- Figura 6.14.** Termograma representativo de TG de la N-ftaloilglicina.
- Figura 6.15.** Termograma representativo de TG del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.
- Figura 6.16.** Estructura de rayos x de la ftalimida, 3-nitroftalimida, 4-nitroftalimida y N-ftaloilglicina.
- Figura 6.17.** Comparación de entalpías de sublimación por pares de derivados del anhídrido ftálico y ftalimida.
- Figura 6.18.** Termograma obtenido por termogravimetría del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.
- Figura 6.19.** Termograma obtenido por termogravimetría del N,N'-(1,3-fenilen)bis-4-nitroftalimida.
- Figura 6.20.** Incrementos entálpicos en fase gaseosa de los derivados de la ftalimida, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Figura 6.21.** Incrementos entálpicos fase gaseosa cuando a la ftalimida se le adiciona un grupo fenilo en la posición N, y cuando a ésta se le adiciona una ftalimida en posición meta, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Figura 6.22.** Incrementos entálpicos en fase gaseosa de los derivados de la ftalimida y anhídrido ftálico, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Figura 6.23.** Incrementos entálpicos del anhídrido ftálico, ftalimida e Indandiona, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Figura 6.24.** Incrementos entálpicos en fase gaseosa de los derivados del ácido ftálico y de la ftalimida, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Figura 6.25.** Entalpías de isomerización fase gaseosa.



Figura 6.26. Comparación de estabildades relativas a partir de la energía de Gibbs de formación molar estándar.

Figura 6.27. Estructuras y nomenclaturas de la a) 3-nitroftalimida y b) 4-nitroftalimida optimizadas a nivel MP2(Full).

Figura 6.28. Reacción del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.1.** Propiedades de la ftalimida obtenidas por Ribeiro y colaboradores.
- Tabla 1.2.** Energías de combustión de la ftalimida y derivados.
- Tabla 1.3.** Entalpías de sublimación y de formación de la ftalimida y derivados.
- Tabla 2.1.** Condiciones experimentales utilizadas para determinar capacidades caloríficas por calorimetría diferencial de barrido.
- Tabla 2.2.** Condiciones experimentales utilizadas para determinar pureza, entalpía y temperatura de fusión por calorimetría diferencial de barrido.
- Tabla 2.3.** Condiciones experimentales utilizadas para determinar entalpías de cambio de fase por termogravimetría.
- Tabla 3.1.** Valores individuales de la calibración del calorímetro de combustión convencional.
- Tabla 3.2.** Valores individuales de la calibración del calorímetro de combustión semi-micro.
- Tabla 4.1.** Fragmentos más representativos del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.
- Tabla 5.1.** Capacidad calorífica en fase gaseosa de la ftalimida y de sus derivados.
- Tabla 5.2.** Energías a 0 K y a 298.15 K determinados a los niveles de teoría G2, G3 y G4 de la ftalimida y derivados estudiados.
- Tabla 5.3.** Energías a 0 K y entalpías a 298.15 K experimentales y determinadas a los niveles de teoría G2, G3 y G4 de los elementos involucrados en las reacciones de atomización.
- Tabla 5.4.** Energías a 0 K y entalpías a 298.15 K determinadas a los niveles de teoría G2, G3 y G4 de los compuestos involucrados en las reacciones isodésmicas, y valores de entalpía de formación experimental.
- Tabla 6.1.** Resultados obtenidos por DSC de la transición y la fusión de la 3-nitroftalimida.
- Tabla 6.2.** Resultados de los parámetros de fusión de la ftalimida y sus derivados, obtenidos por DSC.
- Tabla 6.3.** Capacidad calorífica en fase cristalina de la ftalimida y de sus derivados.
- Tabla 6.4.** Número de modos normales de vibración y capacidad calorífica de los compuestos estudiados.
- Tabla 6.5.** Propiedades físicas de los compuestos usados en el presente trabajo.
- Tabla 6.6.** Experimentos de combustión representativos a $T=298.15$ K y $p=0.1$ MPa.
- Tabla 6.7.** Resultados de $\Delta_c u^\circ$ para los derivados de la ftalimida.
- Tabla 6.8.** Resultados de energía y entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar en fase cristalina $T=298.15$ K.
- Tabla 6.9.** Entalpías de cambio de fase, con sus respectivas ecuaciones e incertidumbres.
- Tabla 6.10.** Entalpías de sublimación a 298.15 K de la ftalimida y de sus derivados.
- Tabla 6.11.** Entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa a $T=298.15$ K.
- Tabla 6.12.** Entropías absolutas, entropías, entalpías y energías de Gibbs de formación molar estándar del anhídrido ftálico, ftalimida y sus derivados correspondientes.



- Tabla 6.13.** Entalpías de formación en fase gaseosa obtenidas por reacción de atomización a tres niveles de teoría.
- Tabla 6.14.** Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por reacciones isodésmicas a tres niveles de teoría.
- Tabla 6.15.** Valores de distancias y ángulos de enlace y ángulos diedros de la 3-nitroftalimida y de la 4-nitroftalimida.
- Tabla 6.16.** Entalpías de formación molar estándar en fase cristalina obtenidas por contribuciones de grupo tipo Benson.
- Tabla 6.17.** Determinación del valor de la entalpía de formación molar estándar en fase cristalina del grupo $[N(CO)_2(C_B)]$, a partir de los valores experimentales.
- Tabla 6.18.** Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por contribuciones de grupo tipo Benson.
- Tabla 6.19.** Determinación del valor de la entalpía de formación en fase gaseosa del grupo $[CO(N)(C_B)]$, a partir de los valores experimentales.



RESUMEN

En el presente trabajo se reportan los valores de propiedades termoquímicas de cinco derivados de la ftalimida: 3-nitroftalimida, 4-nitroftalimida, 4-metilftalimida, N-ftaloilglicina y N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida, cuyas estructuras se muestran en la Figura 1.

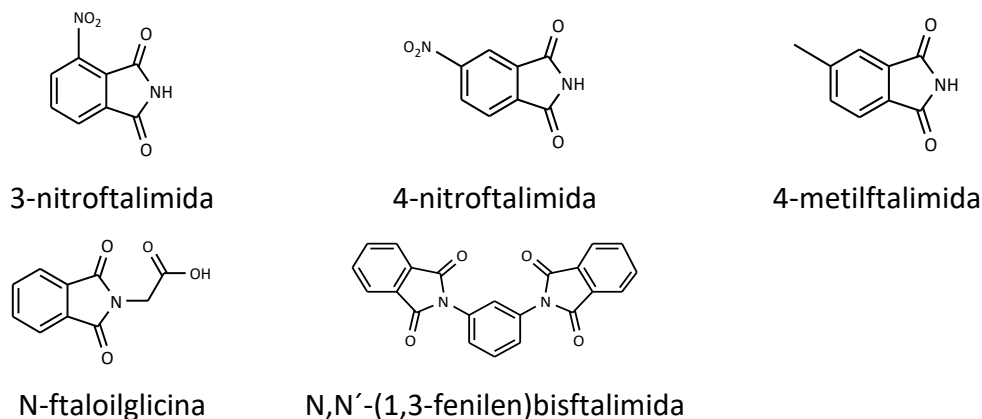


Figura 1. Estructuras químicas de derivados de la ftalimida estudiados en el presente trabajo.

La capacidad calorífica, pureza, temperatura y entalpía de fusión de todos los compuestos fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido, DSC. Cuando la fracción molar de la pureza fue mayor al 0.99, se procedió a determinar sus demás propiedades termoquímicas. Las energías de combustión molares estándares, $\Delta_c U_m^\circ$, se obtuvieron por calorimetría de combustión y a partir de ellas se determinaron las entalpías de formación molares estándares en fase cristalina, $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$, a $T=298.15$ K. Por termogravimetría, utilizando las ecuaciones de Langmiur y de Clausius-Clapeyron, se obtuvieron las entalpías de sublimación molares, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m$, a $T=298.15$ K. Con los valores de $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ y $\Delta_{\text{cr}}^g H_m$ se calcularon las entalpías de formación molares estándares en fase gaseosa, $[\Delta_f H_m^\circ(\text{g})]$, para cada uno de los compuestos. Esta última propiedad también fue calculada teóricamente a tres diferentes niveles de teoría: G2, G3 y G4, utilizando reacciones de atomización e isodésmicas. Los valores de $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ obtenidos por métodos experimentales y por cálculos teóricos, fueron comparados entre sí.

Por otro lado, se sintetizó, purificó y caracterizó el N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida. La reacción de síntesis de este compuesto se llevó a cabo en fase sólida a partir de anhídrido ftálico y *m*-fenilendiamina, utilizando como catalizador el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano. El proceso de purificación se llevó a cabo mediante un tratamiento térmico. Con el valor obtenido de $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ para el N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida, fue posible determinar la entalpía de reacción del proceso de síntesis del mismo.



INTRODUCCIÓN

La termodinámica es una rama de la Química Física, la cual estudia los sistemas en equilibrio, ya sea mecánico, térmico o químico, ayuda a comprender y a medir los cambios que pueden sufrir los sistemas, cuando hay variación en alguna propiedad como: la presión, la temperatura, entropía o el volumen. Además, esta ciencia se rige principalmente por tres leyes, las cuales se aplican en nuestra vida cotidiana, desde procesos que se llevan a cabo en la naturaleza hasta procesos diseñados por el hombre.

Uno de los objetivos principales de la termoquímica es la construcción de un marco teórico de valores experimentales de propiedades de compuestos puros como son: entalpías de formación, capacidades caloríficas y propiedades de cambios de fase. El valor de cada una de estas propiedades está determinado por los átomos que forman a una molécula, por el tipo de enlace, ángulo de enlace, de torsión, en fin, por la estructura molecular de cada compuesto.¹

Una propiedad de suma importancia es la entalpía de formación, ya que a través de su valor se pueden obtener otras propiedades, tal como son las entalpías de enlace, entalpías de atomización o entalpías de isomerización, por mencionar algunas cuantas. Además, las entalpías de formación permiten calcular las energías de reacción a una determinada temperatura, las capacidades caloríficas permiten el cálculo de estas energías a diferentes temperaturas, las propiedades de cambio de fase, son fundamentales para diseñar procesos de separación. Por lo anterior es evidente que estas propiedades son fundamentales para el diseño y la optimización de procesos químicos.

Las propiedades termoquímicas pueden obtenerse por medio de técnicas de análisis térmicos y calorimétricos, utilizando equipos calibrados y métodos estandarizados. Sin embargo, es una tarea imposible determinar experimentalmente las propiedades de todos los compuestos existentes, por lo que muchas veces la opción es utilizar algún otro método no experimental, tal como son los métodos de estimación basados en contribuciones de grupo o los métodos computacionales basados en cálculos teóricos utilizando métodos *ab initio*.

Los métodos de estimación son estructurados a partir del estudio sistematizado de bases de datos experimentales de cada propiedad. Existen varios métodos para estimar las propiedades termoquímicas, basados en contribuciones de grupos, como son los de tipo Benson, los de Gani-Marrero, Constantino-Gani, Yalkowsky, por mencionar algunos.² Sin embargo, utilizando distintos métodos de estimación se pueden obtener resultados muy diferentes, sobre todo si los compuestos estudiados tienen grupos funcionales con una alta densidad electrónica, tales como carbonilos, carboxilos, aminas, entre otros. Por ello es necesario obtener experimentalmente valores exactos de las propiedades de familias de compuestos, ya que de esa manera se pueden determinar valores más confiables de las contribuciones de grupo para una familia específica.³



Con respecto a los métodos computacionales, basados en cálculos *ab initio* y con ayuda de la termodinámica estadística, es posible determinar las propiedades termoquímicas de las moléculas en fase gaseosa, como son las entalpías estándar de formación, las capacidades caloríficas y las entropías de formación. Para calcular las entalpías de formación se puede hacer uso de reacciones de atomización o isodésmicas. El uso de estas últimas, a veces lleva a valores más cercanos a los experimentales, sin embargo, su exactitud depende de la incertidumbre de los valores experimentales de las entalpías de formación de las especies involucradas en las reacciones isodésmicas.

Los valores obtenidos por métodos *ab initio*, generalmente son más exactos que los obtenidos por los métodos de estimación, además de que a través del estudio teórico de un compuesto se puede obtener información de su estructura electrónica y molecular lo que permite realizar una mejor correlación entre las propiedades y la estructura del compuesto.

Se han demostrado propiedades de la ftalimida y sus derivados, tales como antiinflamatorias, ansiolíticas, antibacteriales, antimicóticas, por mencionar algunas. Sin embargo, hay escasos estudios termoquímicos de derivados de esta familia. Grupos de investigación en termoquímica han realizado estudios energético-estructurales de derivados de la ftalimida, es decir, han determinado el incremento entálpico cuando se adiciona un grupo funcional a la estructura química base; Ribeiro y colaboradores, han realizado estudios de ésta y de derivados con sustituyentes alquílicos y fenilo; Roux y colaboradores además de estudiar derivados alquílicos, agregaron halógenos como cloro y bromo. Estos estudios han permitido, como ya se mencionó, analizar el comportamiento del grupo adicionado en la posición N- del grupo imida, sin embargo no se han realizado estudios termoquímicos para determinar el comportamiento de un grupo cuando éste es adicionado al anillo aromático, ni tampoco se han analizado grupos funcionales tales como el grupo metilo o grupo nitro.



OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar las entalpías estándar molar de formación en fase condensada y fase gaseosa de los compuestos: 3-nitroftalimida, 4-nitroftalimida, 4-metilftalimida, N-ftaloilglicina y N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida, con el fin de correlacionarlas con su estructura química.

Objetivos particulares

- Sintetizar, purificar y caracterizar el N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida para su estudio termoquímico.
- Determinar las entalpías y las temperaturas de fusión.
- Determinar las ecuaciones de dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura en un determinado intervalo de temperatura.
- Determinar experimentalmente las energías molares estándar de combustión, $\Delta_c U_m^\circ$, a $T = 298.15 \text{ K}$.
- Con los valores de $\Delta_c U_m^\circ$, calcular las entalpías estándar molares de combustión, $\Delta_c H_m^\circ$, a $T = 298.15 \text{ K}$.
- Calcular las entalpías de formación en fase cristalina, $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$, a partir de los valores de $\Delta_c H_m^\circ$.
- Determinar experimentalmente las entalpías de sublimación, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m$, a $T = 298.15 \text{ K}$.
- Calcular las entalpías de formación en fase gaseosa, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, a partir de los valores de $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ y de $\Delta_{\text{cr}}^g H_m$.
- Obtener las $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ por cálculos *ab initio*, a diferentes niveles de teoría y compararlos con los obtenidos experimentalmente.
- Calcular la energía de Gibbs estándar molar de formación para determinar la estabilidad relativa de los compuestos en estudio.
- Determinar la entalpía de reacción de síntesis del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida, utilizando la ley de Hess y la entalpía de formación del compuesto sintetizado.



Capítulo 1

Antecedentes de la
ftalimida y de sus
derivados



Estudio termoquímico de
derivados de la ftalimida



1. ANTECEDENTES DE LA FTALIMIDA Y DE SUS DERIVADOS

En el presente capítulo se describen las propiedades y las aplicaciones de la ftalimida y de algunos derivados, así como los estudios termoquímicos previos de estos compuestos.

1.1 FTALIMIDA

La ftalimida o 1,3-isoindolinediona (Figura 1.1), es un compuesto el cual se encuentra en fase sólida de color blanco. Este compuesto es un derivado del ácido ftálico, en donde los dos grupos carbonilos que lo forman están unidos a una amina secundaria, formando el grupo imida.

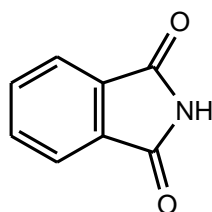


Figura 1.1. Estructura química de la ftalimida.

La síntesis de la ftalimida se puede llevar a cabo mediante diferentes procesos, a partir del anhídrido ftálico o del diácido ftálico. A continuación se mencionan los más destacados. La primera síntesis de la ftalimida se llevó a cabo mediante la reacción del anhídrido ftálico en fase líquida con amoníaco a una temperatura de 235°C a 300°C en un reactor tubular.⁴ Posteriormente se propuso una nueva ruta de síntesis con el ácido ftálico y la urea, ambos catalizados por el imidazol, en un sistema en el cual se reducía la utilización de disolventes (Figura 1.2).⁵

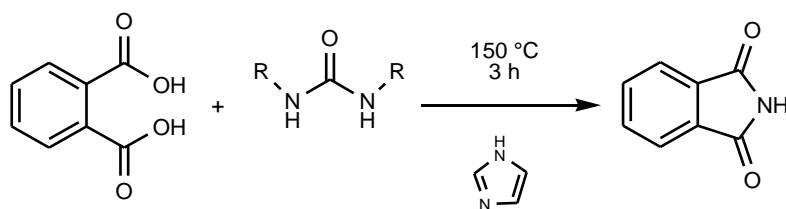


Figura 1.2. Reacción de síntesis de la ftalimida a partir del ácido ftálico.

El proceso de obtención de ésta se optimizó en el año 2015, llevando a cabo un calentamiento de ftalato diamónico en presencia de solventes aromáticos,⁶ tal como se muestra en la Figura 1.3. El ftalato diamónico se prepara usando una solución de sales de ácido ftálico, como resultado del proceso de producción del intercambiador de iones. En este procedimiento, a diferencia del otro, no se puede utilizar el ácido ftálico como una nueva medida para la preparación del anhídrido ftálico ya que se hace costoso y poco amigable con el ambiente.⁶

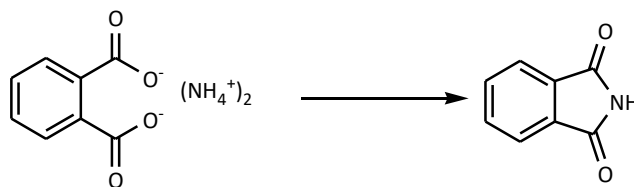


Figura 1.3. Reacción de síntesis de la ftalimida a partir del ftalato diamónico.

La ftalimida y sus derivados tienen un amplio uso en el área biológica, por ejemplo: se han desarrollado drogas con una alta actividad antiinflamatoria;⁷ o con probable actividad anticancerígena en la leucemia, cáncer de próstata y de mama;⁸ además tienen propiedades hipolipemiantes,⁹ antimicrobianas,¹⁰ antifúngicas¹¹ y anticonvulsivas.¹²

Otra aplicación importante es la utilización de estos compuestos como organocatalizadores en reacciones libres de disolventes.¹³ La ftalimida y sus derivados también son utilizados en reacciones para la obtención de poliamidas aromáticas.¹⁴ Además se han sintetizado compuestos supramoleculares a partir de la ftalimida y derivados de la misma.¹⁵

Su mayor potencial es como precursor en la síntesis de polímeros, tales como el poli(bencimidazol-amida)¹⁶ y poli éteres imidas. Howell y colaboradores, sintetizaron un monómero derivado de la 4-nitroftalimida, con el cual se podría elaborar un polímero con gran potencial para la fabricación de celdas de combustible de intercambio de protones (PEMFCs).¹⁷ Su propuesta se muestra en la Figura 1.4.

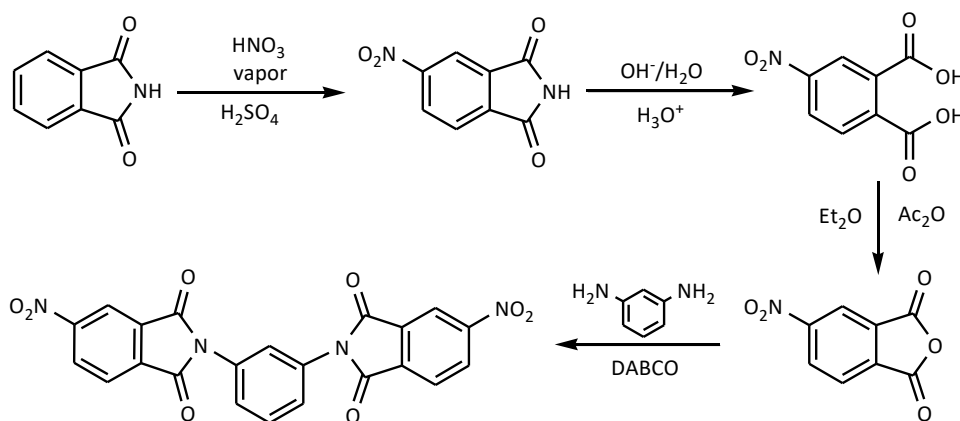


Figura 1.4. Síntesis de N,N'-(1,3-fenilen)bis-4-nitroftalimida.

Uno de los derivados de la ftalimida más conocido es la talidomida, la cual se dio a conocer como un medicamento para disminuir los síntomas característicos del embarazo, sin embargo, se descubrió que este compuesto tiene efecto teratogénico. La talidomida también es usada en tratamientos para la lepra, disminuir los síntomas de lupus eritematoso sistémico entre otras enfermedades.¹⁸ Las 4,5-di(anilino)ftalimidias son derivados que son potenciales como sondas



para placas β -amiloide en el cerebro, colocándolas en el tejido del hipocampo para la enfermedad de Alzheimer.¹⁹

1.2 COMPUESTOS EN ESTUDIO

En el presente trabajo un realizó el estudio termoquímico de cinco derivados de la ftalimida: 3-nitroftalimida [4-nitro-1*H*-isoindol-1,3(2*H*)-diona], 4-nitroftalimida [5-nitro-1*H*-isoindol-1,3(2*H*)-diona], 4-metilftalimida [5-metil-1*H*-isoindol-1,3(2*H*)-diona], N-ftaloilglicina por [(1,3-dihidro-1,3-dioxo-2*H*-isoindol-2-il) ácido acético] y N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida [2,2'-(1,3-fenilen)bis-1*H*-Isoindol-1,3(2*H*)-diona], cabe mencionar que este último también se sintetizó, se purificó y se caracterizó. Las estructuras químicas de los compuestos en estudio se muestran en la Figura 1.5.

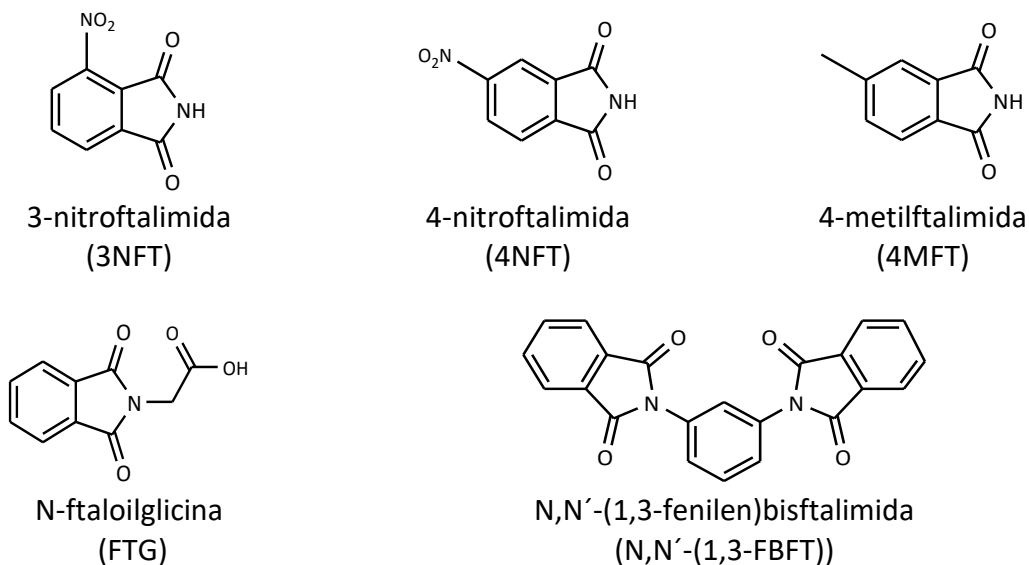


Figura 1.5. Estructura química de derivados de la ftalimida estudiados en el presente trabajo.

Con respecto a la importancia y aplicaciones de los compuestos en estudio, a continuación, se dan algunos ejemplos.

Se ha encontrado que los derivados de la ftalimida con un grupo nitro en las posiciones 3 y 4, tienen actividad antibacterial, contra *proteus vulgaris*, *salmonella typhosa*, *staphylococcus aureus*, *escherichia coli*, entre otros.²⁰ Se han sintetizado compuestos con actividad antimicrobial, en específico antimicótica.²¹ También son materia prima para obtener compuestos con un alto potencial anticancerígeno.^{22,23} Al utilizar estos compuestos en la síntesis de polieterimidias y polioéteres-polimidias, el grupo imida confiere una gran resistencia térmica.^{24,25} Además se están utilizando en la síntesis de nuevos catalizadores para la reducción de oxígeno en celdas de combustible.²⁶ Estos compuestos sirven para la síntesis de resinas resistentes a altas temperaturas²⁷ y se demostró que el grupo nitro ayuda a tener dichas propiedades.



En específico, la 3NFT es un precursor para la síntesis de la 2,6-piperidinadiona, éste es un compuesto con propiedades antitumorales. La reacción de síntesis se muestra en la Figura 1.6.²⁸

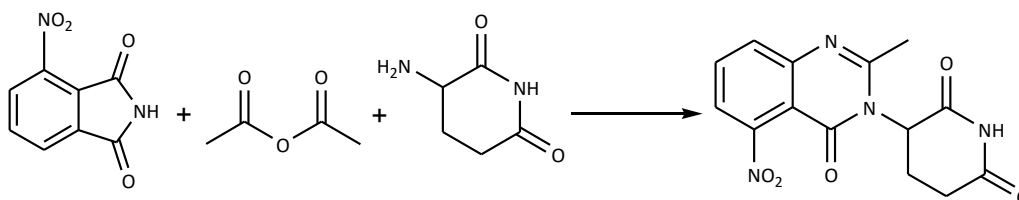


Figura 1.6. Síntesis de un derivado de la 3-nitroftalimida.

Por lo que respecta al isómero con el grupo nitro en posición 4, éste es precursor en la síntesis de compuestos con potencial analgésico y antipirético,²⁹ en la Figura 1.7 se muestra la reacción de síntesis de uno de los derivados del 4NFT.

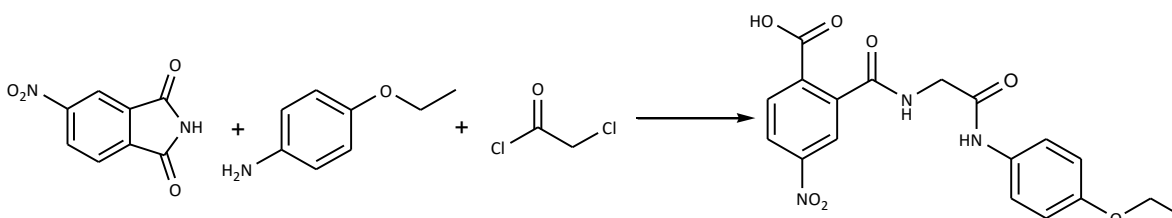


Figura 1.7. Síntesis de un derivado de la 4-nitroftalimida.

La 4MFT, se utiliza como materia prima para elaborar compuestos con actividad anti reumatoide y antiinflamatoria.³⁰ Además se ha utilizado para elaborar un pigmento con una alta resistencia al calor y la luz.³¹ Otras de las propiedades que se han descubierto de este compuesto, es que sirve para crear materiales fotosensibles³² y elaborar un biomarcador (Figura 1.8).³³

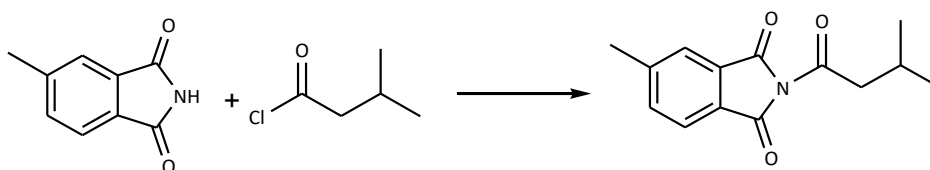


Figura 1.8. Síntesis de un derivado de la 4-metilftalimida.

Con lo que respecta a la FTG, es un compuesto que tiene una mayor actividad antihelmíntica, comparada con el compuesto comercial Albendazol.³⁴ Derivados de este compuesto tienen propiedades antiinflamatorias, antipiréticas, analgésicas.³⁵ Además de que con la FTG se están realizando medicamentos prototipo con el fin de fortalecer el sistema inmunológico como tratamiento de personas con SIDA o cáncer,³⁶ y se están sintetizando compuestos para tratamientos de enfermedades respiratorias.³⁷

Al igual que los compuestos anteriores, la FTG es un precursor en la síntesis de otros compuestos con intereses específicos, en este caso con actividad biológica (Figura 1.9).³⁸

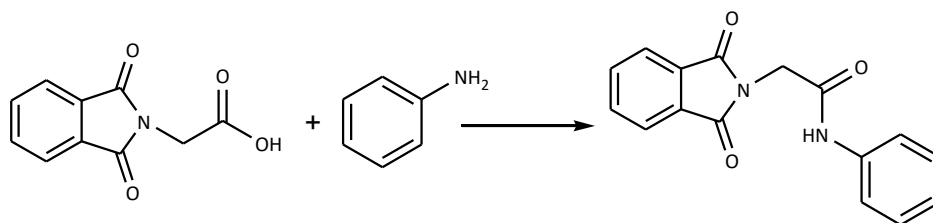


Figura 1.9. Síntesis de un derivado de la N-ftaloilglicina.

El N,N'-(1,3-FBFT) es un monómero utilizado en la producción de polímeros, como son las polieterimidias, las cuales se usan mucho en la industria en lugar del metal, madera o cerámica, por su gran resistencia al calor.^{39,40} También, este compuesto tiene potencial en el desarrollo de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés).¹⁷

1.3 ESTUDIO TERMOQUÍMICO DE LA FTALIMIDA Y ALGUNOS DERIVADOS

A pesar de que muchos compuestos derivados de la ftalimida tienen diversas propiedades y aplicaciones, hay relativamente pocos estudios termoquímicos de éstos. En 1929 Kharasch y colaboradores, determinaron la entalpía de formación en fase cristalina de la ftalimida, obteniendo un valor de $-305.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ⁴¹ posteriormente Charlton y colaboradores, determinaron la misma propiedad obteniendo un valor de $-(318.2 \pm 2.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ⁴² ya más recientemente Ribeiro da Silva y colaboradores realizaron un estudio termoquímico más completo de la ftalimida.⁴³ En la Tabla 1.1 se muestran las propiedades obtenidas por estos últimos autores.

Tabla 1.1. Propiedades de la ftalimida obtenidas por Ribeiro y colaboradores.

$\frac{\Delta_c U_m^0(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_c H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
$-(3545.2 \pm 1.3)$	$-(3544.6 \pm 1.3)$	$-(318.0 \pm 1.7)$	(106.9 ± 1.2)	$-(211.1 \pm 2.1)$

En otros trabajos Ribeiro y colaboradores estudiaron derivados de la ftalimida, con sustituyentes en el átomo de nitrógeno, esto es, con sustituyentes alquílicos,⁴³ fenilo,⁴⁴ cloro y bromo.⁴⁵ Roux y colaboradores, por su parte, determinaron las propiedades de la N-metilftalimida.⁴⁶ Los derivados estudiados por los grupos de investigación ya mencionados, tienen los sustituyentes en el átomo de nitrógeno del grupo imida y en la revisión bibliográfica no se encontraron estudios termoquímicos de ftalimidias con sustituyentes en las posiciones 3 y 4. Además no se han realizado estudios termoquímicos de derivados con grupos hidroxilo, hidroximetil, hidroxietil o como en el caso de la FTG, con grupo carboxilo en la posición N.



En la Tabla 1.2 se muestran los resultados obtenidos por calorimetría de combustión de la ftalimida y sus derivados, en todos los casos se utilizó un calorímetro isoperibólico de bomba estática y de bomba rotatoria en el caso de los compuestos halogenados.

Tabla 1.2. Energías de combustión de la ftalimida y derivados.

Compuesto	Masa de compuesto a oxidar	$\frac{\Delta_c U_m^o}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}$	Fuente
Ftalimida	0.8 g	– (24095.3 ± 3.7)	
N-Etilftalimida	0.7 g	– (27795.1 ± 6.3)	43
N-propilftalimida	0.7 g	– (29174.9 ± 3.1)	
N-fenilftalimida	(0.6 – 0.7) g	–(29509.8 ± 5.4)	44
N-clorometilftalimida	0.9 g	– (20720.1 ± 4.5)	
N-(2-cloroetil)ftalimida	1.0 g	– (22479.3 ± 6.8)	45
N-(2-bromoetil)ftalimida	1.3 g	– (18501.6 ± 2.8)	
N-(3-bromopropil) ftalimida	1.1 g	– (19965.8 ± 5.4)	

Por otro lado, en la Tabla 1.3 se muestran los valores de la entalpía de sublimación de la ftalimida y de sus derivados, así como el método por el cual fueron obtenidos.

Tabla 1.3. Entalpías de sublimación y de formación de la ftalimida y derivados.

Compuesto	Método	$\frac{\Delta_{cr}^g H_m^o}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o(g)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	Fuente
Ftalimida		106.33 ± 1.33	–(211.1 ± 2.1)	
N-etilftalimida	Efusión de Knudsen	90.95 ± 1.16	–(259.1 ± 3.0)	43
N-propilftalimida		98.20 ± 1.37	–(279.1 ± 2.6)	
N-fenilftalimida	Sublimación por vacío	121.34 ± 0.99	–(84.7 ± 3.5)	44
N-(clorometil) ftalimida	Efusión de Knudsen	103.52 ± 1.08	–(266.8 ± 2.7)	
N-(2-cloroetil) ftalimida		98.41 ± 1.86	–(290.7 ± 3.6)	45
N-(2-bromoetil) ftalimida	Sublimación por vacío	108.69 ± 1.03	–(246.0 ± 2.5)	
N-(3-bromopropil) ftalimida		115.95 ± 0.98	–(264.8 ± 3.6)	



Con los valores de las entalpías de formación en fase gaseosa, Ribeiro y colaboradores⁴⁵ determinaron el incremento entálpico cuando es adicionado un grupo funcional a la estructura química base, como se muestra en Figura 1.10.

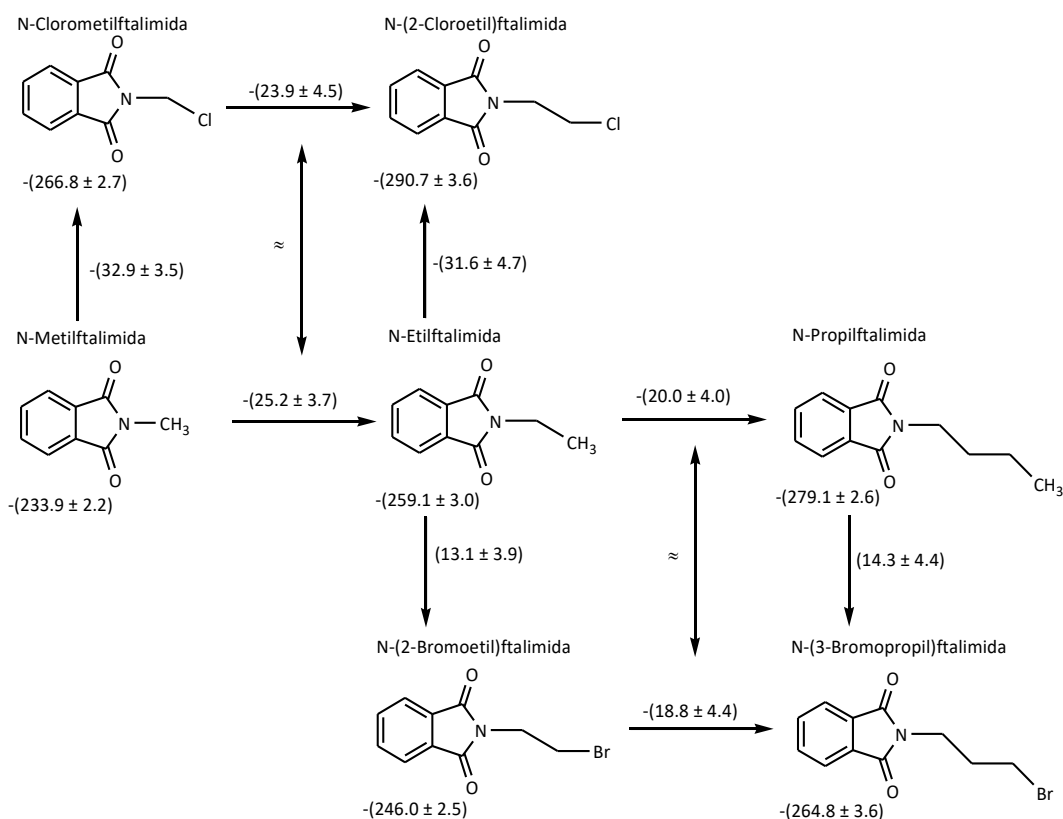


Figura 1.10. Incrementos entálpicos determinados a partir de las entalpías de formación para derivados de la ftalimida, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, obtenidos de referencia bibliográfica.⁴⁵

En conclusión, los resultados presentados por Ribeiro y colaboradores⁴⁵ muestran consistencia interna, dando confianza para estimar las entalpías de formación molares estándar de otros derivados de cloro y bromo de alquilftalimidias. Además observaron que tienen un incremento entálpico monótonico como en los n-alcános, lo que sugiere que tales incrementos moleculares no inducen efectos entálpicos específicos diferentes.

Como puede observarse, a partir de los valores de la entalpía de formación molar estándar, es posible determinar la contribución energética cuando se adiciona un grupo funcional a una estructura química base. En el caso particular de las ftalimidias estudiadas en el presente trabajo, se determinó la contribución de los grupos nitro en posición 3 y 4, para el grupo metilo en posición 4 y para el grupo carboxilo en la posición N.



1.4 CORRELACIÓN ENTRE LA FTALIMIDA, ANHÍDRIDO FTÁLICO Y DIÁCIDO FTÁLICO

Como ya se mencionó, no se han realizado estudios termoquímicos de compuestos derivados de la ftalimida con sustituyentes en posiciones diferentes a la posición N, es decir en posiciones 3 y 4. Por otro lado, ha surgido el interés de estudiar derivados con grupos funcionales tales como el grupo metilo y el grupo nitro, debido en primer lugar a sus aplicaciones potenciales y a que en nuestro grupo de investigación ya se han determinado propiedades termoquímicas de derivados del anhídrido ftálico y del diácido ftálico, con estos sustituyentes en las posiciones 3 y 4, cuyas estructuras químicas se muestran en la Figura 1.11.^{47,48}

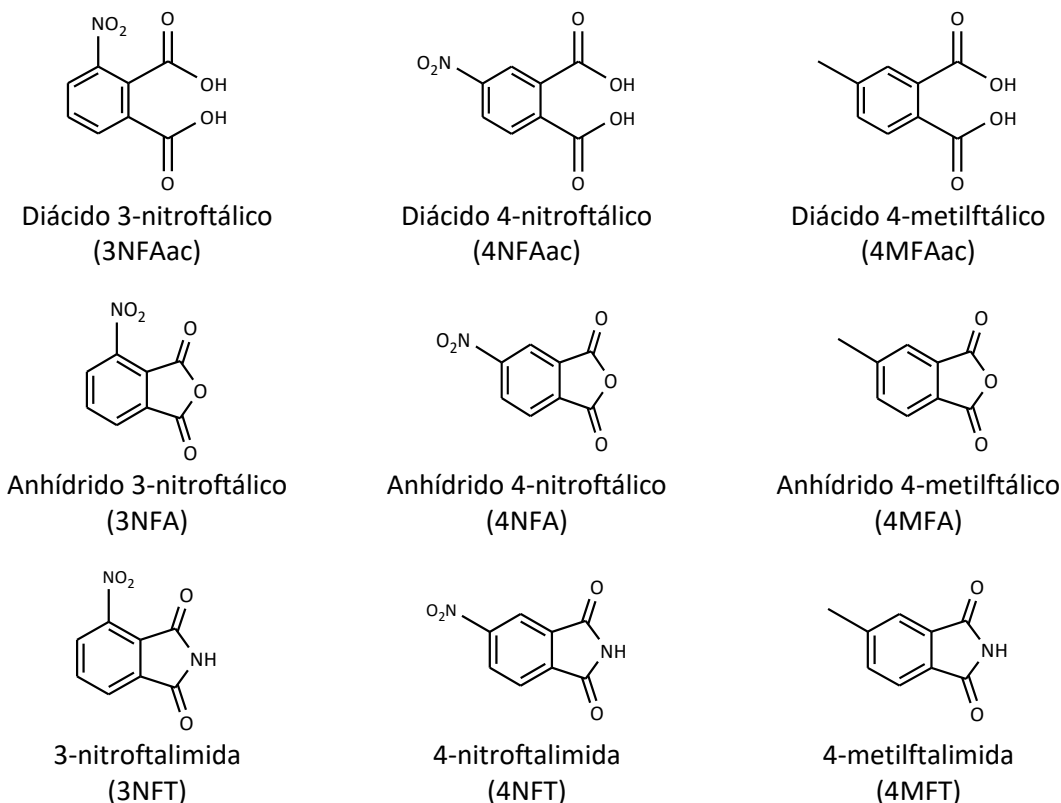


Figura 1.11. Estructura química de los derivados del diácido ftálico, del anhídrido ftálico y de la ftalimida.

Con el estudio termoquímico realizado a los derivados del anhídrido ftálico y del diácido ftálico, con los grupos nitro y metilo en las posiciones ya mencionadas, se determinó un promedio del incremento entálpico generado por la contribución del grupo anhídrido a partir del grupo diácido, obteniendo así un valor promedio es de (272.8 ± 10.9) kJ·mol⁻¹ en fase gaseosa.⁴⁸ En el presente trabajo, al determinar las entalpías de formación en fase gaseosa de los derivados de la ftalimida, fue posible determinar el incremento entálpico cuando se cambia el grupo anhídrido por el grupo imida, tal como se muestra en la Figura 1.12 (esto se presenta en el capítulo 6 de este trabajo).

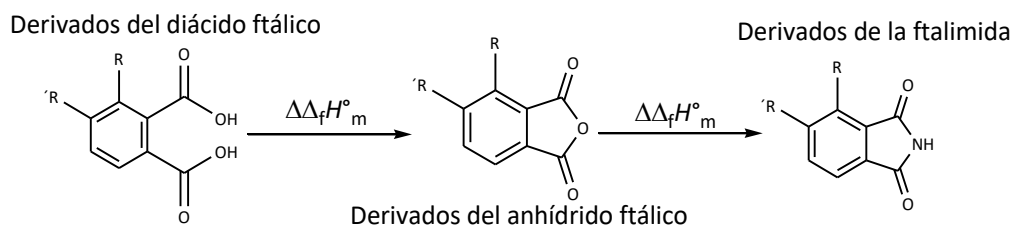


Figura 1.12. Ruta teórica para determinar el incremento entálpico al sustituir el grupo diácido por el grupo anhídrido y este último al ser sustituido por el grupo imida.

El proceso descrito en la Figura 1.12 es uno similar al propuesto por Howell y colaboradores, mostrado en la Figura 1.4, en el cual se parte de la ftalimida, posteriormente de ésta se obtiene la 4-nitroftalimida, seguido por el diácido 4-nitroftálico, luego se obtiene el anhídrido 4-nitroftálico y finalmente el N,N'-(1,3-fenilén)bis-4-nitroftalimida.

En 2007 Matos y colaboradores⁴⁹ hicieron un análisis similar, en el cual determinaron el incremento entálpico en fase gaseosa cuando se sustituye el grupo anhídrido por el grupo imida. Dicho análisis se realizó con las entalpías de formación del anhídrido succínico/succinimida,⁵⁰ anhídrido ftálico⁵¹/ftalimida⁴³ y anhídrido maleico⁵¹/maleimida; los incrementos entálpicos se muestran en la Figura 1.13.

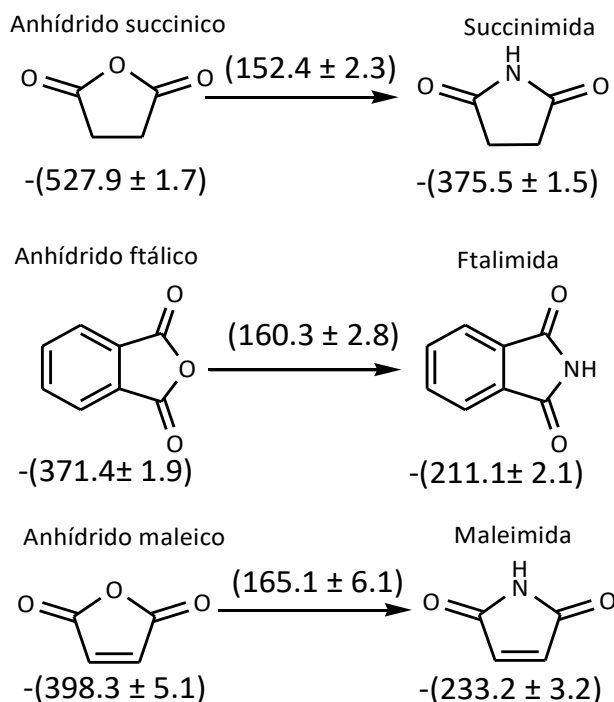


Figura 1.13. Incrementos entálpicos a partir de la entalpía de formación en fase gaseosa, ambos en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, al sustituir el grupo anhídrido por el grupo imida.



La entalpía de formación en fase gaseosa de la maleimida no se encuentra reportada, sin embargo, ésta fue determinada a partir de los valores reportados de la N-metilftalida⁴⁶ y la ftalimida de donde se determinó la contribución del grupo metilo en la posición N, posteriormente al valor de la N-metilmaleimida se le restó dicha contribución tal como se muestra en la Figura 1.14.

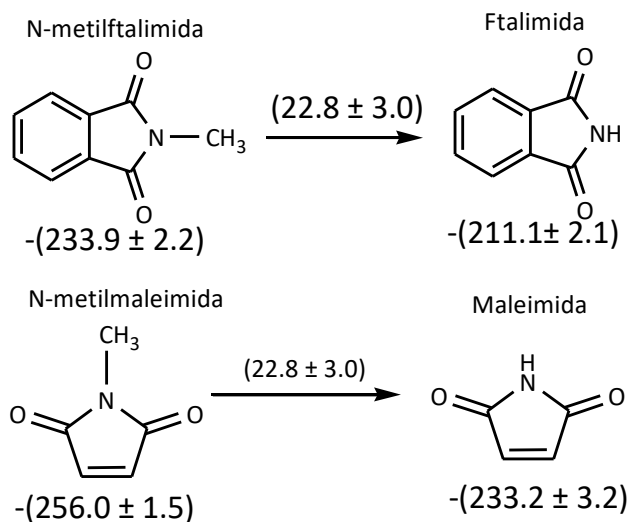
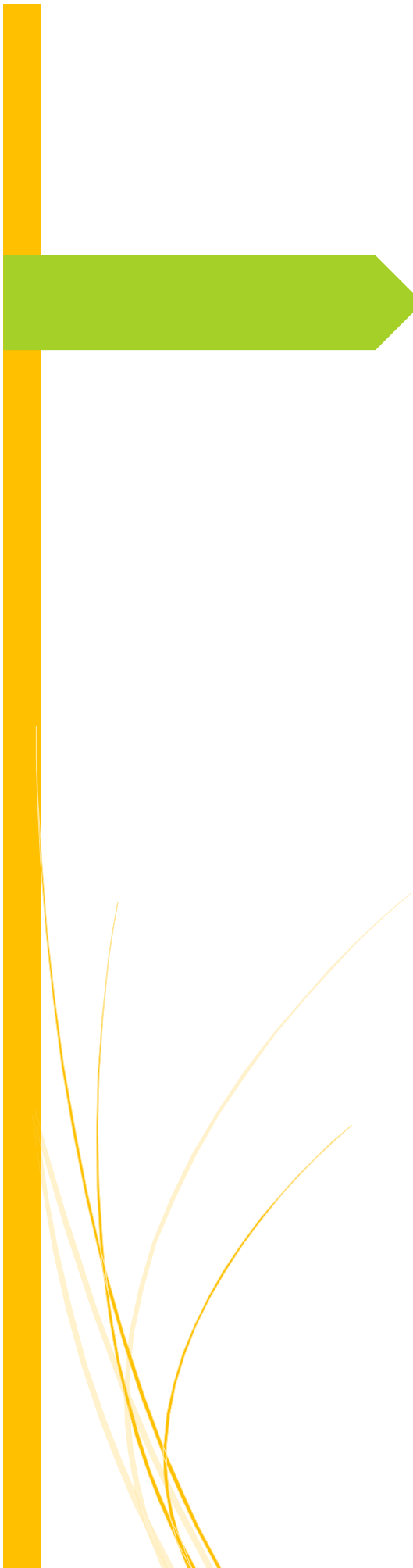


Figura 1.14. Determinación de la entalpía de formación de la maleimida a partir del valor de la N-metilmaleimida.



Capítulo 2

Capacidades caloríficas
y propiedades de
cambio de fase



Estudio termoquímico de
derivados de la ftalimida



2. CAPACIDADES CALORÍFICAS Y PROPIEDADES DE CAMBIO DE FASE

En este capítulo se abordarán los fundamentos de las dos técnicas de análisis térmico utilizadas en el presente trabajo, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y Termogravimetría (TG). Con estas técnicas se determinaron capacidades caloríficas y entalpías de cambio de fase.

En la técnica de DSC se mantiene una referencia y una muestra a una misma temperatura cuando éstas se someten a un régimen de calentamiento programado, graficando la variación de flujo de calor entre ambas, esta variación se lleva a cabo por la diferencia de sus capacidades caloríficas. Para hacer este tipo de análisis se utiliza un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).

El DSC es un instrumento que permite calentar una muestra y una referencia y medir la diferencia de energía necesaria para mantener ambas a la misma temperatura, independientemente de las transformaciones físicas o químicas que ocurran en la muestra.⁵²

Existe una clasificación de DSC de acuerdo a su principio de operación, la cual es: flujo de calor y de compensación de potencia. En el presente trabajo se utilizaron ambos tipos de equipo para la determinación de capacidades caloríficas y propiedades de cambio de fase.

La señal obtenida es la variación de calor por unidad de tiempo, además la señal en el termograma es proporcional a la capacidad calorífica del sistema como se muestra en la ecuación 2.1:

$$\frac{dq_p}{dt} = \frac{dH}{dt} = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \frac{dT}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \quad (2.1)$$

donde $(\delta H/\delta T)_p$ o C_p es la capacidad calorífica a presión constante del compuesto en estudio, (dT/dt) es la velocidad de calentamiento a la cual es sometida la muestra.

Por los fundamentos teóricos de esta técnica, ésta se utilizó para determinar purezas molares, capacidades caloríficas en función de la temperatura, temperaturas y entalpías de fusión de los compuestos en estudio.

Por otro lado la TG es una técnica de análisis térmico en la que se mide la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de su temperatura. El análisis termogravimétrico dinámico consiste en calentar la muestra en una atmósfera controlada con una rampa de calentamiento previamente fijada. La variación de la masa es monitoreada a través de una termobalanza de alta sensibilidad. Durante el análisis se utiliza un gas de purga, éste puede ser nitrógeno u oxígeno, dependiendo si se desea provocar un cambio de fase o una descomposición, respectivamente. Con esta técnica se determinó la entalpía de vaporización o sublimación a una temperatura media del intervalo experimental (T_m).



2.1 CAPACIDAD CALORÍFICA

Esta propiedad es de suma importancia a nivel industrial, ya que con ella se puede determinar la energía en forma de calor necesaria para llevar a un sistema a cualquier temperatura, ya sea por calentamiento o enfriamiento, facilitando así el diseño y la optimización de procesos químicos. En el área de termoquímica esta propiedad es usada en el cálculo de otras propiedades a la temperatura de 298.15 K.

La capacidad calorífica de un sistema cerrado se define como el cociente entre la cantidad de calor y el incremento de temperatura del sistema, se define por la ecuación 2.2:⁵³

$$C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_x = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (2.2)$$

donde δQ y δT son el calor transferido al sistema y la variación de la temperatura del mismo, durante el proceso.

Dado que el calor transferido va a depender de las condiciones a la cual se lleva este proceso, por ejemplo a volumen o presión constante, la capacidad calorífica a estas condiciones se pueden definir como:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{y} \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.3)$$

Esta propiedad se puede determinar experimentalmente por DSC, mediante dos métodos, los cuales se describen a continuación.⁵⁴

- Método absoluto de los dos pasos: en este método consiste en determinar el factor de calibración $K_\phi(T)$ mediante la capacidad calorífica del zafiro sintético. Cuando esta constante es conocida se procede a determinar la capacidad calorífica de cada uno de los compuestos. El primer paso es realizar un barrido llamada "línea base", este procedimiento consiste en realizar un calentamiento con la celda de referencia y de muestra con porta muestras de aluminio vacíos, con este procedimiento se registra ϕ_0 . El segundo paso consiste en realizar un barrido con la muestra de interés de masa m_s , en el cual se registra ϕ_s a una velocidad de calentamiento β y su capacidad calorífica se calcula con la ecuación 2.4.

$$C_s = \frac{K_\phi(T) \cdot (\phi_s - \phi_0)}{\beta \cdot m_s} \quad (2.4)$$

- Método de los tres pasos: en este método se realizan tres barridos de calentamiento. El primero de ellos se realiza solo con los porta muestras de aluminio vacíos y se denomina



la línea base ϕ_0 . El segundo calentamiento se realiza con zafiro de masa m_{ref} y cuya capacidad calorífica es conocida C_{ref} , de la cual se obtiene ϕ_{ref} . Finalmente el tercer calentamiento se realiza con la muestra en estudio de masa m_s , de la cual se obtiene ϕ_s , cuya capacidad calorífica se calcula con la ecuación 2.5.

$$C_s = \frac{\phi_s - \phi_0}{\phi_{ref} - \phi_0} \cdot \frac{m_{ref}}{m_s} \cdot C_{ref} \quad (2.5)$$

La temperatura a la cual se determine C_s va a depender de la temperatura a la cual se tomen los valores de ϕ_0 , ϕ_{ref} , ϕ_s y C_{ref} .

2.1.1 EQUIPO UTILIZADO

Para la determinación experimental de esta propiedad se utilizaron dos equipos: un DSC7 Perkin Elmer y un DSC Q2000 TA instruments (Figura 2.1), el primero de ellos se encuentra en departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), mientras que el segundo se encuentra en el laboratorio de termoquímica de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

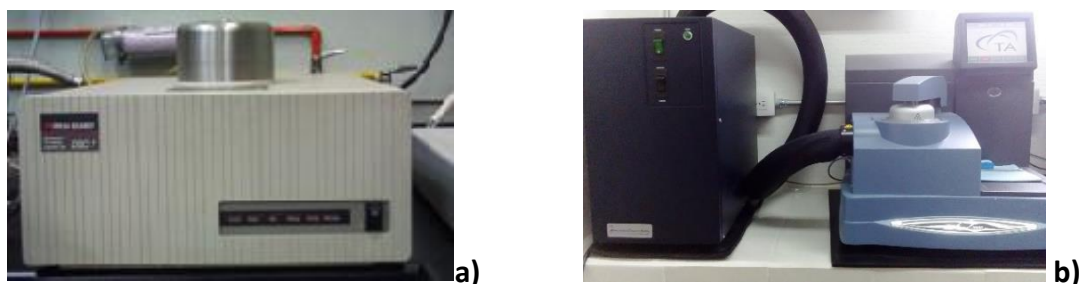


Figura 2.1. Calorímetro diferencial de barrido a) DSC7 Perkin Elmer b) DSC Q2000 TA Instruments.

Cada uno de los equipos se calibró con dos estándares primarios para garantizar que los valores obtenidos fueran exactos. Para la calibración en temperatura y flujo de calor se utilizó el estándar primario indio, el cual es un metal con una alta pureza, alrededor de 99.9% y cuyas propiedades son perfectamente conocidas, como son su temperatura y entalpía de fusión, de acuerdo a la bibliografía son $T_{fus}=429.75$ K y $\Delta_{cr}^l h = 28.6$ J·g⁻¹.⁵⁵ El segundo estándar primario que se utilizó fue zafiro sintético, cuya capacidad calorífica a 298.15 K es de 79.01 J·mol⁻¹·K⁻¹.⁵⁵ La calibración se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min⁻¹. Con lo que respecta a los flujos de nitrógeno se utilizó 20.0 cm³·min⁻¹ para el DSC7, para el DSC Q2000 fue de 50.0 cm³·min⁻¹.



2.1.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

En la Tabla 2.1 se muestran los intervalos de temperatura a la cual se determinaron las capacidades caloríficas de los compuestos en estudio. En esta tabla se incluye a la ftalimida, FT, cuya capacidad calorífica fue determinada, ya que de acuerdo a la investigación realizada, no está reportada. El intervalo de operación seleccionado dependió de la temperatura de fusión de cada compuesto, ya que se determinó su capacidad calorífica en fase cristalina. Además dependió de la estabilidad térmica de éstos, ya que es necesario que no pierda masa durante la medición de esta propiedad.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales utilizadas para determinar capacidades caloríficas por calorimetría diferencial de barrido.

Compuesto	Equipo	Intervalo de temperatura
		K
FT	DSC7	288.15–443.15
3NFT	Q2000	288.15–413.15
4NFT		288.15–443.15
4MFT	DSC7	283.15–468.15
FTG	Q2000	288.15–443.15
N,N'-(1,3-FBFT)		288.15–573.15

La metodología para capacidades caloríficas dependió de cada equipo, a continuación se describe cada uno de ellas:

- *DSC7 Perkin Elmer:* en este equipo se realizó una isoterma por el tiempo de un minuto a la $T_{inicial}$, seguido por una rampa de calentamiento de $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ y finalmente una isoterma a la T_{final} , durante un minuto.
- *DSC Q2000 TA instruments:* en este equipo fue necesario realizar una calibración por cada muestra que se analizó, ésta consiste en la determinación de una constante K , la cual es un cociente de la capacidad calorífica reportada entre la capacidad calorífica experimental. El experimento inicia con el valor de $K=1$, posteriormente se realiza un experimento con zafiro sintético y se determina la capacidad calorífica experimental, determinando así la nueva constante, ésta es introducida en el equipo. Para verificar que el equipo esté dando resultados confiables se corrobora el valor de capacidad calorífica con una muestra de zafiro. La velocidad de calentamiento fue la misma que la utilizada en el DSC7, con isotermas de cinco minutos.



2.2 ENTALPÍA Y TEMPERATURA DE FUSIÓN

La temperatura de fusión es una propiedad característica de cada compuesto por lo que es indispensable para identificar una sustancia, también sirve como referencia para determinar si un compuesto es o si sigue puro (para compuestos que tiendan a degradarse bajo ciertas condiciones ambientales), ya que el punto de fusión desciende conforme hay impurezas. Existen equipos para determinar la temperatura de fusión con equipos denominados “Puntos de fusión”, tomando en cuenta que la sensibilidad del equipo no es la adecuada, no se garantiza una temperatura de fusión confiable, además de que depende de la observación del operador, esto conlleva errores de medición, tal como error de paralaje. La entalpía de fusión es utilizada como una medida de las fuerzas intermoleculares presentes en un compuesto, ya que durante el proceso de fusión existe un debilitamiento de estas fuerzas. Además esta propiedad es utilizada para la determinación de la entalpía de sublimación si solo se cuenta con la entalpía de vaporización.

En el presente trabajo se determinaron estas dos propiedades usando la técnica de DSC. De acuerdo con la ecuación 2.1 si una muestra se calienta, ésta llegará a la temperatura de fusión y se formará un pico en el termograma. El área del pico del termograma, A_c , es proporcional a la entalpía de fusión, $\Delta_{cr}^l H$, y a la masa del compuesto, m , tal como se muestra en la ecuación 2.6:

$$m \cdot \Delta_{cr}^l H = k \cdot A_c \quad (2.6)$$

donde la constante de proporcionalidad k se le conoce como constante de calibración y ésta puede ser calculada a partir de un estándar primario, cuya de $\Delta_{cr}^l H$ y T_{fus} sean perfectamente conocidas.

2.2.1 DETERMINACIÓN DE PUREZA

Es necesario que los compuestos estudiados presenten una alta pureza (superior al 0.99 en fracción molar). Esto debido a que el valor de cada una de las propiedades depende de la estructura química del compuesto, tal que si éste está impuro, los valores determinados no serían confiables, ya que corresponderían al compuesto más las impurezas. Además las propiedades termoquímicas son extensivas, es decir depende de la cantidad de materia presente en el sistema, por lo que hay que asegurar que la masa medida en el experimento sólo corresponde al compuesto en estudio.

Esta determinación se basa en la propiedad coligativa “disminución de la temperatura de fusión”. Esto es, si el compuesto y su impureza no forman una disolución sólida, es decir, responden a un diagrama eutéctico simple, y además en fase líquida tienen un comportamiento ideal, entonces cumplen la ecuación 2.7.⁵⁶

Tomando en cuenta lo anterior, la fracción molar de la impureza puede determinarse por medio de la misma ecuación 2.7.



$$x_2 = \frac{\Delta_{cr}^l H_1}{R} \left[\frac{T_0 - T_f}{T_0 T_f} \right] \quad (2.7)$$

donde x_2 es la fracción molar de la impureza en el equilibrio a la temperatura T_f , $\Delta_{cr}^l H_1$ es la entalpía de fusión del compuesto puro, asumiendo que es independiente del intervalo de temperatura, R es la constante universal de los gases y T_0 es la temperatura de fusión del compuesto puro.

Si la disminución de la temperatura de fusión es pequeña, es decir, cuando la diferencia $T_0 - T_f$ es despreciable (esto es válido para soluciones diluidas ideales), entonces $T_0 T_f \approx T_0^2$ y por lo tanto, se simplificaría a la ecuación 2.8.

$$x_2 = \frac{\Delta_{cr}^l H_1}{R} \left[\frac{T_0 - T_f}{T_0^2} \right] \quad (2.8)$$

Por otro lado, la expresión que describe la fracción de muestra fundida en un determinado punto del pico de fusión en el termograma está descrita por la ecuación 2.9, misma que se puede despejar, obteniendo la ecuación 2.10.

$$F = \frac{T_0 - T_f}{T_0 - T} \quad (2.9)$$

$$T = T_0 - (T_0 - T_f) \frac{1}{F} \quad (2.10)$$

donde F es la fracción de muestra fundida y T es la temperatura en un determinado punto del pico de fusión en el termograma.

Finalmente, la expresión $T_0 - T_f$ es despejada de la ecuación 2.8 y sustituida en la ecuación 2.10, para obtener la ecuación de van't Hoff:

$$T = T_0 - \frac{R T_0^2 x_2}{\Delta_{cr}^l H} \frac{1}{F}, \quad (2.11)$$

de la cual se puede obtener la fracción de impureza (x_2), y por ende la fracción de pureza del compuesto de interés o mayoritario (x_1). Además es posible obtener la temperatura de fusión del compuesto puro a partir de la ordenada al origen (T_0).

2.2.2 POLIMORFISMO

El polimorfismo es la capacidad que tiene un compuesto para cristalizar en más de una forma, es decir, al cristalizar las moléculas pueden adoptar diferentes arreglos y/o conformaciones. Las propiedades de los diferentes polimorfos de un compuesto, son las mismas, tanto en fase líquida como fase gaseosa, no siendo así en fase sólida debido a su distinto arreglo de la red cristalina.⁵⁷ Los diversos polimorfos de una determinada sustancia pueden presentar



diferencia en propiedades como, densidad, dureza, comportamiento higroscópico, solubilidad, estabilidad térmica o color.⁵⁸ Con respecto a las propiedades termoquímicas, diferentes polimorfos de un compuesto presentan diferencias en las propiedades en fase cristalina, esto es, en la temperatura y entalpía de fusión, y en las entalpías estándar de combustión y de formación. Por ello, cuando hay posibilidad de que un compuesto pueda presentar polimorfismo, es importante asegurarse que en la muestra sólo presente una forma cristalina. Se han reportado algunos trabajos de estudios termoquímicos de sustancias que presentaron polimorfismo,⁵⁹⁻⁶¹ cabe mencionar que dichos estudios se realizaron cuando se aseguraron que estaba presente sólo una fase cristalina. Por ejemplo, Rocha y colaboradores, realizaron un estudio termoquímico de los isómeros de clorobenzonitrilo en las posiciones 2, 3 y 4. Éste último isómero presentó más de una fase cristalina (I, II y III).⁶⁰ Las formas I y III eran apreciables cuando el 4-clorobenzonitrilo era purificado por sublimación, las formas II y III estaban presentes cuando el compuesto era recristalizado en etanol y la forma III solo estaba presente cuando se realizaba un segundo calentamiento a ambas muestras, el termograma de estas transiciones se muestran en la Figura 2.2.

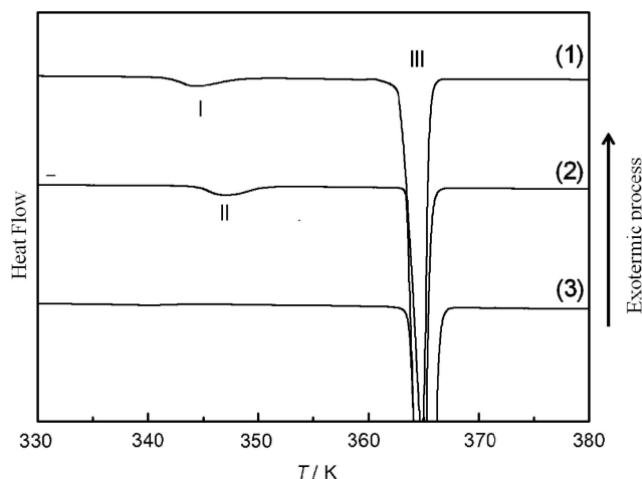


Figura 2.2. Termograma de DSC correspondiente al calentamiento del 4-clorobenzonitrilo: (1) sublimado, (2) recristalizado con etanol y (3) las dos muestras anteriores con un segundo calentamiento.

En el presente trabajo se detectó polimorfismo en el compuesto 3NFT, posteriormente se explicará el tratamiento que se le dio para obtener una sola fase cristalina.

2.2.3 EQUIPO UTILIZADO

Para la determinación experimental de estas propiedades se utilizaron dos equipos: un DSC7 y un DSC 8000 ambos de Perkin Elmer. Además se utilizó un DSC 1 Mettler Toledo para el seguimiento del proceso de purificación del N,N'-(1,3-FBFT) (Figura 2.3). Este último se encuentra

el laboratorio de membranas y materiales poliméricos de la facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP).



Figura 2.3. Calorímetro diferencial de barrido a) DSC 8000 Perkin Elmer b) DSC 1 Mettler Toledo.

Al igual que los otros equipos, éstos fueron calibrados adecuadamente con los estándares ya mencionados. La calibración se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de $1.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ para los equipos Perkin Elmer con un flujo de nitrógeno de $20.0 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Para el equipo DSC 1 se utilizó un velocidad de calentamiento de $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ con un flujo de nitrógeno de $30.0 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.4 CONDICIONES EXPERIMENTALES

En la Tabla 2.2 se muestran las condiciones experimentales utilizadas para determinar pureza, entalpía y temperatura de fusión. Cabe mencionar que antes de determinar el intervalo de temperatura fue necesario realizar un barrido desde temperatura ambiente hasta 10.0 K después de la temperatura de fusión de cada compuesto, esto con el objetivo de descartar alguna transición o impureza presente. De los compuestos estudiados, cuatro de ellos necesitaron un proceso de purificación.

Tabla 2.2. Condiciones experimentales utilizadas para determinar pureza, entalpía y temperatura de fusión por calorimetría diferencial de barrido.

Compuesto	Proceso de purificación	Equipo	Intervalo de temperatura
			K
FT	Secado en vacío	DSC7	503.15–518.15
3NFT	Tratamiento térmico	DSC 8000	423.15–503.15
4NFT	Ninguno		463.15–483.15
4MFT	Recristalización con acetonitrilo	DSC7	448.15–478.15



Continuación de Tabla 2.2.

Compuesto	Proceso de purificación	Equipo	Intervalo de temperatura
			K
FTG	Ninguno		453.15–473.15
N,N'-(1,3-FBFT)	Tratamiento térmico	DSC 8000	583.15–598.15

Al observar por medio de DSC que la fase cristalina minoritaria desaparecía al realizar un segundo calentamiento o al calentar hasta 473.15 K, se propuso un sistema donde se efectuaba un calentamiento progresivo con un flujo de nitrógeno controlado, con el fin de evitar que la muestra sufriera una oxidación. Se realizaron pruebas con flujos de (30.0, 50.0 y 100.0) cm³·min⁻¹ y a diferentes intervalos de temperatura desde (413.15 hasta 463.15) K. Después de tales experimentos se llegó a la siguiente metodología: un calentamiento gradual en atmósfera de nitrógeno (flujo de 30.0 cm³·min⁻¹) durante una hora hasta alcanzar la temperatura ≈ 463.15 K, temperatura que se mantuvo durante un periodo de 20 minutos. Una vez establecida la metodología se procedió a realizar el tratamiento en cantidades considerables (alrededor de 400 mg), posterior a cada tratamiento térmico se realizaban análisis por DSC para corroborar la presencia de una sola señal, correspondiente a la fase cristalina mayoritaria. Dicho tratamiento térmico debía realizarse cada vez que se iba a determinar propiedades, ya que si pasaban más de siete días, la fase cristalina minoritaria volvía aparecer.

2.3 ENTALPÍA DE VAPORIZACIÓN Y DE SUBLIMACIÓN

Estas propiedades, al igual que la entalpía de fusión, dependen de las energías intermoleculares presentes en el compuesto. Es importante mencionar que durante el proceso de sublimación los enlaces intermoleculares se rompen por completo y la magnitud de estos se refleja en el valor de la entalpía de sublimación, por lo que el interés de determinar la entalpía de este proceso, es con el fin de obtener la entalpía de formación en fase gaseosa, a partir de la entalpía de formación en fase cristalina. Por lo que el cálculo de $[\Delta_f H_m^\circ(g)]$ se determina con la ecuación 2.12.

$$\Delta_f H_m^\circ(g) = \Delta_f H_m^\circ(cr) + \Delta_{cr}^g H_m^\circ \quad (2.12)$$

Existen diversas técnicas para la determinación de la entalpía de sublimación de forma indirecta, mediante la determinación de las presiones de vapor. Karelin, Nesmeyanov y Priselkov realizaron una comparación de las metodologías utilizadas para medir la presión de vapor,^{62,63} así como sus intervalos de operación, dentro de estos métodos se destaca el de Efusión de Knudsen.⁶⁴ El proceso efusión se define como el escape de un gas, como flujo molecular, a través



de un orificio pequeño.⁵⁶ El método denominado *Efusión de Knudsen* se ha utilizado para determinar presiones de vapor bajas ejercidas por sólidos no volátiles. El principio de este método consiste en colocar la sustancia de estudio, en una cámara provista de un pequeño agujero por donde se pueda llevar a cabo la efusión, a temperatura constante y en una línea al alto vacío. Se considera que la presión en el interior de la cámara es la presión de equilibrio entre el vapor y el sólido. El valor de esta presión se determina experimentalmente midiendo la pérdida de masa de la muestra como consecuencia de la efusión hacia el exterior por el agujero de efusión.⁶⁵

Las desventajas de utilizar esta técnica son: la sensibilidad de la balanza que se use, ya que regularmente se pueden registrar en el orden de miligramos; el tiempo que requiere cada experimento es relativamente grande, éste puede estar en el intervalo desde 10,000 a 23,000 segundos por punto y por compuesto (ejemplo para los derivados de las ftalimidas); la cantidad de masa que es requerida para la medición, puede variar entre 0.7 g hasta 1.0 g, por celda y cabe mencionar que se pueden utilizar de tres a cuatro celdas. Sin embargo, a pesar éstas, la Efusión de Knudsen es técnica que da valores de presión de vapor exactos.

Por otro lado, Price y Hawkins en el año de 1998 demostraron que es posible usar los datos obtenidos por termogravimetría para estimar presiones de vapor usando la ecuación de Langmuir (ecuación 2.13), la cual se obtiene de la teoría cinética de los gases:

$$\frac{dm}{dt} \frac{1}{A} = p\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (2.13)$$

donde dm/dt es la variación de la masa con respecto al tiempo por unidad de área (A) de la muestra de interés, p es la presión de vapor, M es la masa molar del compuesto de interés, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y α es el coeficiente de vaporización (su valor es igual a la unidad cuando el cambio de fase se efectúa al vacío, es importante mencionar que, si el experimento se lleva a cabo en una corriente de gas y no al vacío, éste ya no puede suponerse la unidad).

Reordenando la ecuación 2.13, se tiene la ecuación 2.14:

$$p = ku \quad (2.14)$$

$$\text{donde } k = \sqrt{\frac{2\pi R}{\alpha}} \quad \text{y} \quad u = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} \sqrt{\frac{T}{M}} .$$

Para conocer el valor de la constante de vaporización k , es necesario determinarla con un estándar primario cuyas presiones de vapor sean perfectamente conocidas en el intervalo de temperatura de interés. Sin embargo, esta ecuación se puede utilizar en combinación de la ecuación de Clausius-Clapeyron, 2.15, para obtener la ecuación 2.16:



$$\ln p = B - \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H}{R} \frac{1}{T} \quad (2.15)$$

$$\ln v = C - \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H}{R} \frac{1}{T} \quad (2.16)$$

De la cual es posible determinar la entalpía de cambio de fase, a partir de la pérdida de masa en función del tiempo. El cambio de fase a determinar va a depender del intervalo en el cual se lleve a cabo la pérdida de masa, es decir, si la pérdida de masa se lleva a cabo antes de que el compuesto se funda, entonces se podrá determinar la entalpía de sublimación $[\Delta_{cr}^g H (T_m)]$ a una temperatura media o promedio del intervalo experimental. Si la pérdida de masa ocurre después de su punto de fusión, entonces será posible determinar la entalpía de vaporización a una temperatura promedio $[\Delta_l^g H (T_m)]$.

La termogravimetría tiene algunas ventajas extras comparada con la técnica de efusión de Knudsen: se puede analizar compuestos que son altamente higroscópicos o inestables en condiciones ambientales, ya que se puede controlar un flujo de gas inerte para evitar que sufran algún cambio en sus propiedades durante el experimento. Es viable utilizar esta técnica para compuestos que no pueden ser calentados prolongadamente y en ocasiones sucesivas; cuando se requiere analizar compuestos cuya síntesis, purificación o adquisición es difícil o costosa y solo se cuenta con poca cantidad de masa, ya que para cada experimento se requiere una masa de entre (10 y 15) mg.

En el caso particular de los derivados de las ftalimidas, los autores mencionados anteriormente (en la sección 1.3)⁴³⁻⁴⁵ utilizaron la efusión de Knudsen y la técnica llamada “sublimación por vacío”, la cual se lleva a cabo en un micro calorímetro Calvet,⁶⁶ pero no por termogravimetría. Con lo que respecta al porcentaje de incertidumbre de las técnicas usadas para la determinación de la entalpía de sublimación de las ftalimidas, se observó que utilizando la técnica de efusión de Knudsen se encuentra entre 1–2 %, para el caso de sublimación por vacío el porcentaje se encuentra entre un 0.8 – 0.95 %. El porcentaje de incertidumbre para trabajos reportados donde se ha determinado la entalpía de sublimación por termogravimetría, se encontró que está en un intervalo del (0.6–1.3) %.^{67,68} Como puede observarse, las tres técnicas muestran un porcentaje de error relativamente bajo, por lo que la elección de ésta va a depender de la disponibilidad de equipo, de la naturaleza y cantidad de la muestra.

2.3.1 EQUIPO UTILIZADO

En el presente trabajo se utilizaron dos equipos de análisis termogravimétrico, el primero de ellos fue un equipo TGA simultáneo DSC, éste se encuentra en el departamento de Química del CINVESTAV y el segundo en el laboratorio de termoquímica de la BUAP, ambos equipos se muestran en la Figura 2.4.

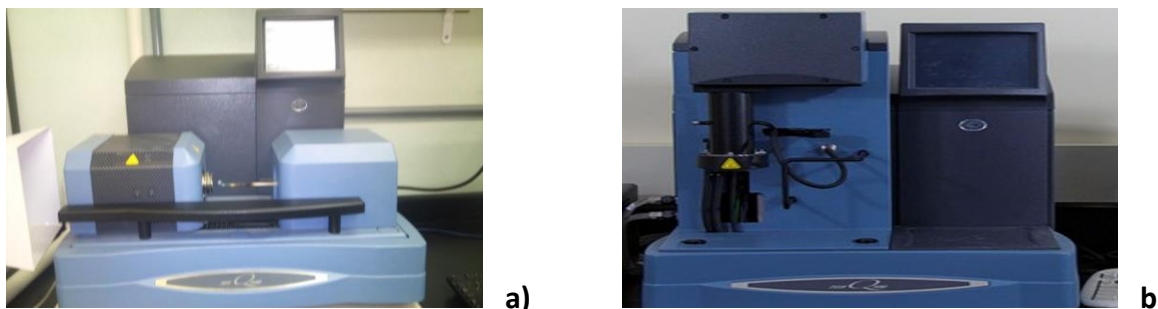
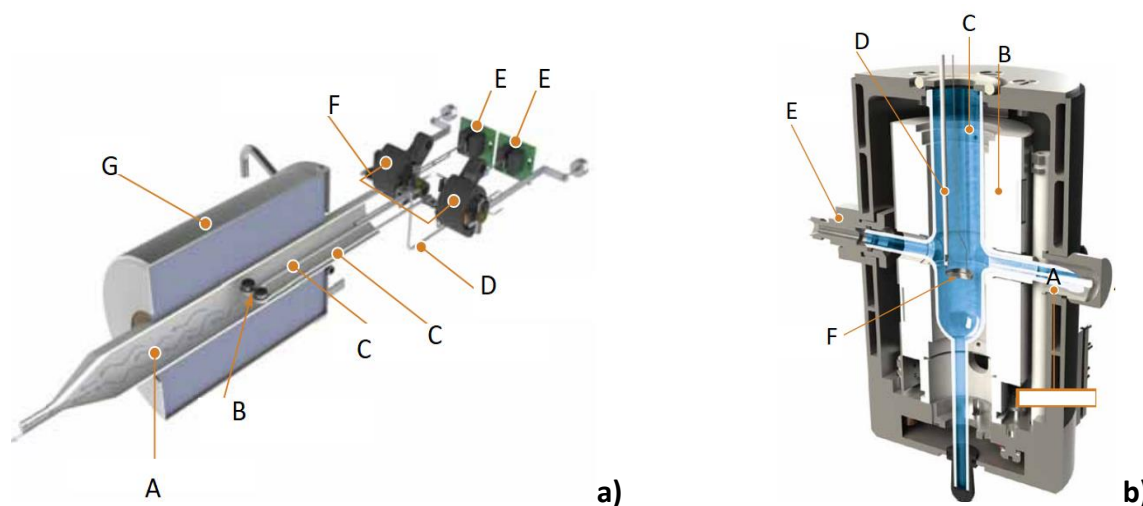


Figura 2.4. Equipo a) TG/DSC modelo SDT Q600 y b) TGA modelo Q500 ambos de TA Instruments.

La termobalanza de ambos equipos tienen una sensibilidad de 0.1 µg, con lo que permite censar la pérdida de masa con precisión. Para todos los experimentos se utilizó nitrógeno, con ello se evita que la muestra se oxide durante el calentamiento, además de que favorece el cambio de fase. Aunque el principio de operación es igual en ambos, el horno tiene diferente configuración. El horno del modelo SDT Q600 cuenta con un horno horizontal, encerrado en una caja de acero inoxidable perforado. El diseño del horno asegura operación precisa para trabajar desde temperatura ambiente hasta 1500 °C, además cuenta con una termobalanza de sistema de doble viga. Por otro lado, el modelo Q500 es químicamente inerte a los gases producidos a partir de la descomposición de la muestra, además es resistente a la adsorción de los productos de gas de escape, y su volumen interno reducido asegura una rápida salida de estos materiales de la cámara de muestra. En la Figura 2.5 se puede observar la configuración y las partes de cada uno de los equipos TGA.



A Flujo de gas de purga horizontal, **B** Crisol de muestra y referencia, **C** Vigas de balanza y termocuple, **D** Entrada de gas, **E** Fotodiodos y sensores, **F** Mecanismo de doble balance, **G** Horno.

A Entrada de gas, **B** Elemento calefactor del horno, **C** Liner de cuarzo, **D** Termocuple, **E** Puerto de gas, **F** Crisol de muestra

Figura 2.5. Configuración de los hornos a) SDT Q600 y b) Q500.



Al igual que el equipo de DSC, es de suma importancia la calibración del equipo para asegurar la exactitud de las mediciones termogravimétricas.

El equipo SDT Q600 se calibró en línea base, en masa, flujo de calor y en temperatura; la calibración en línea base se realiza con las vigas vacías, es decir sin crisoles; la calibración en masa se realiza un estándar en masa, que de acuerdo a la certificación del *National Institute of Standards and Technology* (NIST, USA) tiene una masa de (315.1620 ± 0.0048) mg; la calibración en energía se realizó con una muestra Indio de alta pureza cuyo valor certificado de entalpía es de $\Delta_{cr}^l h = (28.51 \pm 0.19)$ J·g⁻¹ y finalmente la calibración en temperatura se realizó con el mismo metal y cuyo valor certificado de temperatura de fusión es de (429.7485 ± 0.00034) K. Las condiciones experimentales a las cuales se llevaron a cabo las calibraciones se realizaron con un flujo de nitrógeno de $100.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y una rampa de calentamiento de $10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Los crisoles utilizados fueron de platino con un área transversal de $2.16 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

Para el caso del equipo Q500 la calibración se describe brevemente a continuación: la calibración en masa se realiza con una pesa de 100 mg y otra de 1 g, ambas pesas cumplen las normas de acuerdo a las normas ANSI/ASTM. Por lo que respecta a la calibración en temperatura, ésta se realizó determinando el punto de Curie del níquel, mediante un proceso iterativo. Finalmente ambas calibraciones se corroboraron con la deshidratación y descomposición de oxalato de calcio monohidratado y nuevamente con el níquel. Los crisoles utilizados fueron de platino con un área transversal de $7.33 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

2.3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Antes de iniciar los experimentos con los compuestos, fue necesario realizar algunos experimentos preliminares, con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para que el compuesto cambie de fase sin sufrir alguna descomposición. Finalmente el análisis termogravimétrico de los compuestos en estudio, se realizó bajo las siguientes condiciones experimentales: flujo de nitrógeno de $100.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y una rampa de calentamiento de $10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ en el equipo SDT Q600. En el equipo Q500 se utilizó la misma velocidad de calentamiento y un flujo de nitrógeno de $40.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para la balanza y de $60.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para la muestra, en este caso se utilizan dos flujos debido al diseño del equipo. En la Tabla 2.3 se enlistan los intervalos de temperatura, así como el equipo utilizado para cada compuesto y el proceso de cambio de fase que se determinó por esta técnica.



Tabla 2.3. Condiciones experimentales utilizadas para determinar entalpías de cambio de fase por termogravimetría.

Compuestos	Intervalo de	Equipo	Determinación de cambio de fase
	Temperatura		
	K		
3NFT			Vaporización
4NFT	303.15 – 623.15	SDT Q600	Vaporización
4MFT			Sublimación
FTG	303.15 – 570.15	Q500	Vaporización
N,N'-(1,3-FBFT)	303.15 – 593.15		Sublimación

Para el caso de los compuestos FTG y N,N'-(1,3-FBFT), fue necesario realizar un análisis posterior por DSC para garantizar que se llevó a cabo un cambio de fase y no una descomposición.

2.3.3 VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Una vez que se han calibrado el equipo se debe de corroborar la exactitud del equipo además de validar la metodología que se va a utilizar. Se utilizó un estándar secundario para la validación del método, para ambos equipos se utilizó el compuesto pireno, cuya entalpía de sublimación es perfectamente conocida, y cuyo valor recomendado es de $\Delta_{cr}^g H_m$ (298.15 K) = (100.3 ± 1.0) kJ·mol⁻¹.⁶⁹ Para el equipo TGA SDT Q600 se obtuvo un valor de $\Delta_{cr}^g H_m$ (298.15 K) = (101.1 ± 0.6) kJ·mol⁻¹ y para el TGA Q500 se obtuvo un valor de $\Delta_{cr}^g H_m$ (298.15 K) = (101.4 ± 0.9) kJ·mol⁻¹. Para ambos equipos los valores obtenidos de la entalpía de sublimación, están dentro de la incertidumbre del valor recomendado en la literatura.



Capítulo 3

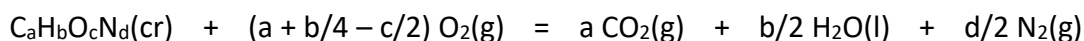
Calorimetría de combustión

Estudio termoquímico de
derivados de la ftalimida



3. CALORIMETRÍA DE COMBUSTIÓN

La calorimetría de combustión es una técnica calorimétrica para determinar con precisión energías de combustión molar en condiciones estándar ($\Delta_c U^\circ_m$) y a una temperatura de 298.15 K. A partir de ésta se puede derivar la entalpía de formación en fase cristalina a las mismas condiciones. Esta propiedad se calcula a partir del incremento de temperatura en el sistema debido a la oxidación completa de un compuesto orgánico. Si el compuesto en su estructura química contiene únicamente C, H, O y N, como es el caso de los compuestos estudiados, la reacción de oxidación idealizada corresponde a:



Cuando un compuesto contiene nitrógeno en su estructura química, o el oxígeno se encuentra contaminado con nitrógeno, durante el proceso de combustión se lleva a cabo una reacción secundaria, la formación de ácido nítrico, este proceso se describe en la siguiente reacción.



Por lo anterior es importante cuantificar por algún método analítico la cantidad de ácido nítrico formado para poder efectuar la corrección de energía debido a esta reacción secundaria.

3.1 TIPOS DE CALORIMETRÍA DE COMBUSTIÓN

En la calorimetría de combustión convencional, la masa que se utiliza en cada experimento es aproximadamente de 1 g, esta técnica es muy útil para compuestos cuyas presentaciones comerciales están disponibles con masas superiores a los 5 g.

Cuando se cuenta con poca cantidad de compuesto puro, o éste se encuentra con baja pureza y requiere un proceso de purificación en el cual su masa disminuye considerablemente, se puede utilizar una variante de esta técnica que requiere en cada combustión, masas del orden de 40 mg, llamada calorimetría de combustión semi-micro. Esta técnica es muy útil para compuestos cuya síntesis y/o purificación es muy difícil o costosa como es el caso del compuesto N,N'-(1,3-FBFT).

Por otro lado, se encuentra la calorimetría de micro combustión, la cual consiste en la oxidación de compuestos en el orden de (2.5 a 10) mg, a pesar de utilizar masas muy pequeñas se ha conseguido obtener valores exactos y con baja incertidumbre.⁶⁹⁻⁷²

En el presente trabajo se utilizaron las dos técnicas mencionadas.



3.2 ENERGÍA DE COMBUSTIÓN

Para calcular la energía de combustión a condiciones estándar a partir de la reacción experimental, se parte del hecho de que la energía es una función de estado, esto es, que el valor de la variación de energía al pasar de un estado a otro no depende de la trayectoria seguida. De esta manera la energía de la reacción idealizada se obtiene a partir de trayectorias teóricas que la relacionen con la reacción experimental, tal como se muestra en la Figura 3.1.

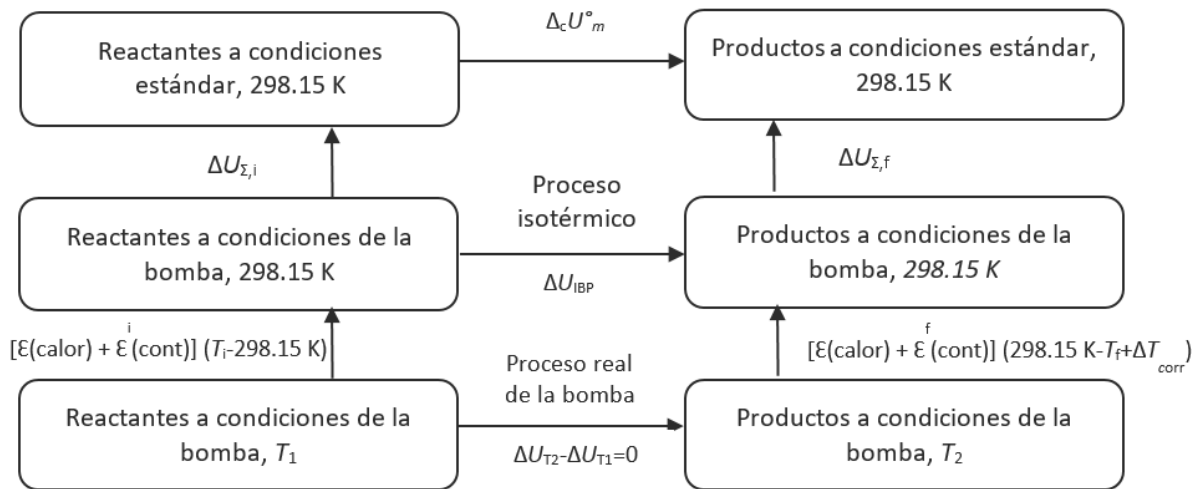


Figura 3.1. Rutas teóricas para determinar $\Delta_c U_m^\circ$.

A partir del valor experimental del incremento de la temperatura en el calorímetro, debido a la combustión, se calcula la energía del proceso en condiciones isotérmicas a $T=298.15\text{ K}$, ΔU_{IBP} , por la ecuación (3.1), la cual se obtiene al aplicar la Primera ley de la Termodinámica y considerando que el proceso es adiabático $\Delta U_{T2}-\Delta U_{T1}=0$, es decir, suponiendo que el intercambio de energía solo se realiza al interior del calorímetro, (esto no se cumple por ello se introduce una corrección en la temperatura por la no-adiabaticidad):

$$\Delta_{IBP} U = \epsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \epsilon^i(\text{cont})(T_i - 298.15) + \epsilon^f(\text{cont})(298.15 - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta_{\text{ign}} U \quad (3.1)$$

donde $\epsilon(\text{calor})$ es el equivalente calorimétrico (determinado previamente en la calibración), $\epsilon^i(\text{cont})$ y $\epsilon^f(\text{cont})$ son los equivalentes del contenido de la bomba en el estado inicial y final del proceso de combustión respectivamente; T_i y T_f son las temperaturas inicial y final del experimento de combustión, respectivamente; $\Delta_{\text{ign}} U$ es la energía eléctrica de ignición que se adiciona en el proceso y ΔT_{corr} es la corrección al incremento de temperatura por la no-adiabaticidad (incremento de la temperatura debido a la fuga térmica, agitación y al auto calentamiento del termistor).



Posteriormente, para calcular el valor de la energía de combustión estándar, $\Delta_c U^\circ_m$, de un compuesto se sigue la ruta mostrada en la Figura 3.1 y la ecuación a seguir es:

$$\Delta_c U^\circ_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{IBP}U + \Delta_\Sigma U \quad (3.2)$$

donde $\Delta_\Sigma U$ representa la suma de las correcciones en los estados inicial y final de la bomba. Al conjunto de correcciones que se realizan a los resultados experimentales se les conoce como “Correcciones de Washburn”.

3.2.1 INCREMENTO DE TEMPERATURA

En el proceso de combustión existe una ruptura y formación de enlaces, esto hace al proceso de combustión un proceso exotérmico, además de que las reacciones de combustión son reacciones en cadena, muy rápidas, en las cuales se forman compuestos más sencillos. La energía liberada durante este proceso se disipa a los alrededores y como consecuencia, hay un incremento de la temperatura del sistema calorimétrico. La energía de combustión se determina a partir de este incremento, esto es posible ya que se conoce perfectamente el equivalente en energía de los calorímetros.

El registro de la temperatura se lleva a cabo antes, durante y después del proceso de combustión. En la Figura 3.2 se muestran tres periodos de un experimento de combustión.

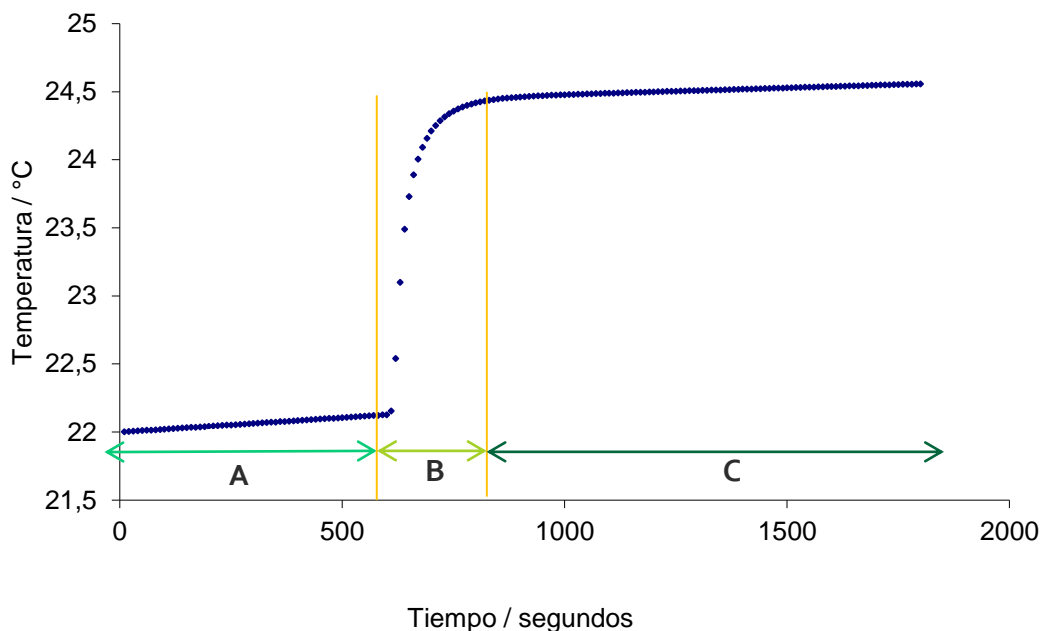


Figura 3.2. Termograma representativo de combustión.

El periodo principal representado por A, corresponde al periodo de estabilización, en el cual se puede ver un incremento de temperatura, el cual no se debe a la combustión sino a la



diferencia de temperatura entre la chaqueta y el interior del calorímetro, llamada fuga térmica, además existe un incremento de temperatura debido a la agitación y al auto calentamiento del termistor. Posteriormente está el periodo principal representado por B, donde el incremento de temperatura se debe en su mayoría a la reacción de combustión. Finalmente se encuentra el periodo final (letra C), el periodo final consiste en un periodo de estabilización, a diferencia del periodo inicial la pendiente no es tan pronunciada debido a que la diferencia de temperatura con la chaqueta es menor. Los periodos inicial y final son de suma importancia, ya que de sus respectivas pendientes es posible determinar la constante de fuga térmica. Finalmente, el incremento de temperatura que sólo se debe a la reacción de combustión se calcula con la ecuación 3.3:

$$\Delta T_c = T_f - T_i - \Delta T_{corr} \quad (3.3)$$

donde T_f es la temperatura final del proceso de combustión, T_i es la temperatura inicial de la combustión y el término ΔT_{corr} es una corrección en la temperatura por la no-adiabaticidad, fuga térmica, auto calentamiento del termistor y la agitación, la determinación de ΔT_{corr} se puede apreciar en el apéndice A de este trabajo.

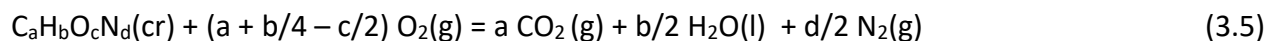
3.3 ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN Y DE FORMACIÓN

Una vez que se ha calculado $\Delta_c U^{\circ}_m$, es posible determinar las entalpías de combustión, $\Delta_c H^{\circ}_m$ de los compuestos a partir de la ecuación 3.4, en la cual se hace uso de la relación de la energía interna con la entalpía:

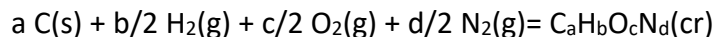
$$\Delta_c H^{\circ}_m = \Delta_c U^{\circ}_m + \Delta \nu RT \quad (3.4)$$

donde $\Delta \nu$ es la sumatoria de los coeficientes estequiométricos de los productos menos la sumatoria de los coeficientes estequiométricos de los reactivos, ambos en fase gaseosa, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura a la cual se quiere realizar el cálculo, que generalmente es 298.15 K.

A partir de la entalpía molar estándar de combustión se obtiene la entalpía molar estándar de formación de cada uno de los compuestos, tomando como base las siguientes reacciones idealizadas:



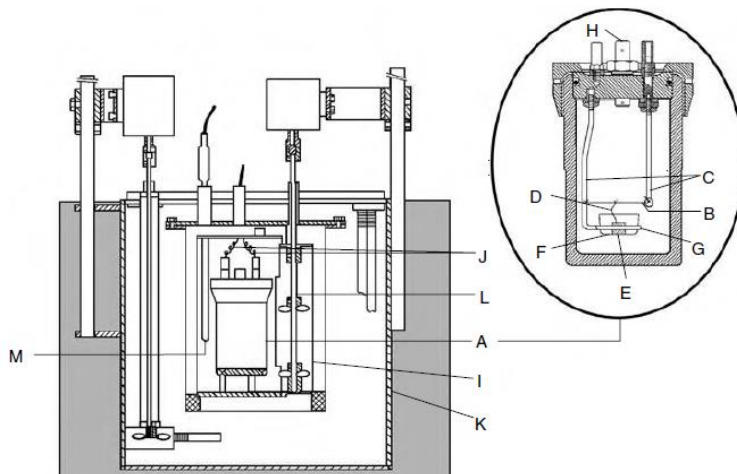
Si se suman las ecuaciones 3.6 y 3.7 y se resta la ecuación 3.5, se obtiene la reacción de formación del compuesto en estudio.



(3.8)

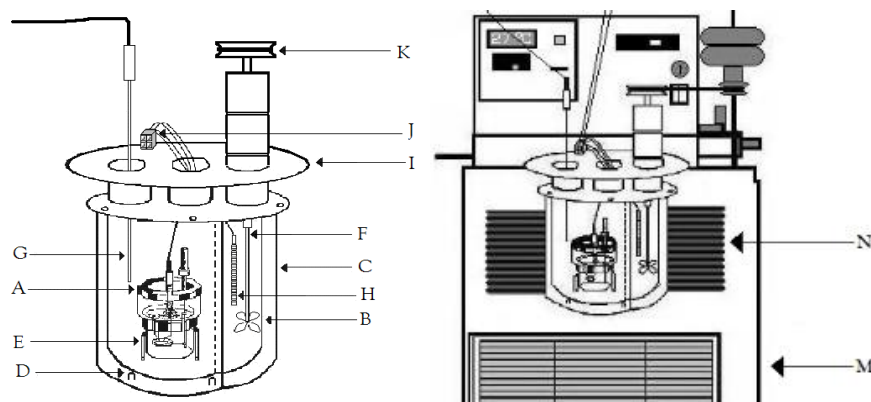
3.4 DESCRIPCIÓN Y FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPOS

En el presente trabajo se utilizaron dos calorímetros de tipo isoperibólico de bomba estática. En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran un diagrama de cada uno de los calorímetros.



A es la bomba calorimétrica, **B** es el cable de encendido de platino, **C** electrodos, **D** puente de hilo de algodón que une al platino y al compuesto **E**, **F** es el crisol de platino el cual es soportado por un aro metálico dentro de la bomba **G**, **H** es la válvula donde es llenada la bomba con oxígeno, **I** es la cubeta calorimétrica, **J** son los electrodos donde es conectada la unidad de ignición, **K** es la chaqueta con agua termostatazada, **L** es el sistema de agitación, **M** es el sistema donde se registra la temperatura.

Figura 3.3. Diagrama de calorímetro de combustión convencional.



A bomba de combustión, **B** cubeta calorimétrica, **C** chaqueta calorimétrica, **D** soportes de Nylamid, **E** soporte de la bomba, **F** agitador, **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, **M** recirculador, **N** serpentín.

Figura 3.4. Diagrama de calorímetro de combustión semi-micro.



En el primer calorímetro se quemó aproximadamente un gramo de compuesto, utilizando alrededor de 4 centímetros de platino y 4 centímetros de hilo de algodón como mecha. En el segundo calorímetro se oxidan aproximadamente 40 mg de compuesto, usando (1.5–2) centímetros de hilo de platino y (2–4) centímetros de hilo de algodón. La energía de combustión del algodón es $\Delta_c U^\circ$, $-(16945.2 \pm 4.2) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, con una composición de $\text{C}_{1.000}\text{H}_{1.742}\text{O}_{0.921}$. Todos los experimentos se llevaron a cabo a la presión de 3.04 MPa de oxígeno de alta pureza.

3.5 CALIBRACIÓN DE LOS CALORÍMETROS

Es de suma importancia conocer el equivalente en energía de cada uno de los calorímetros, ya que de éste depende el cálculo de la energía de combustión de los compuestos en estudio. La calibración se realiza a través de la medición exacta del incremento de temperatura de la reacción de combustión de un estándar primario cuya energía de combustión es perfectamente conocida. Ambos calorímetros fueron calibrados con el estándar calorimétrico ácido benzoico. Para el primer calorímetro se realizaron cinco experimentos con ácido benzoico NIST 39j, cuya energía de combustión en condiciones certificadas es de $-(26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, donde la incertidumbre corresponde a la desviación estándar de la media de acuerdo al proveedor.

El $\epsilon(\text{calor})$ se determinó con la ecuación 3.9:

$$\epsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta_{\text{BP}}U - \epsilon^i(\text{cont})\cdot(T_i - T_h) - \epsilon^f(\text{cont})\cdot(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta_{\text{ign}}U \quad (3.9)$$

donde $\epsilon^{i,f}$ es la capacidad calorífica del contenido de la bomba en el estado inicial y final; T_i , T_f y T_h son las temperaturas inicial, final y de referencia, respectivamente.

Para el primer calorímetro se obtuvo un equivalente en energía, $\epsilon(\text{calor}) = (10135.1 \pm 2.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (Tabla 3.1). Para la determinación del equivalente en energía del segundo calorímetro, se llevaron a cabo seis experimentos de combustión de ácido benzoico marca Fluka, cuya energía de combustión en condiciones estándar es de $-(26413.6 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,⁷⁴ obteniendo así un equivalente calorimétrico, $\epsilon(\text{calor}) = (1281.4 \pm 0.9) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (Tabla 3.2). La incertidumbre mostrada de ambos $\epsilon(\text{calor})$ corresponde a la incertidumbre expandida, con un nivel de confianza del 95%.



Tabla 3.1. Valores individuales de la calibración del calorímetro de combustión convencional.

Experimento	1	2	3	4	5
$m(\text{ac. benzoico}) / \text{g}$	1.00822	1.00469	1.00373	1.00324	1.00267
$m(\text{algodón}) / \text{g}$	0.00208	0.00181	0.00157	0.00178	0.00189
$m(\text{platino}) / \text{g}$	11.51357	11.51449	11.51363	11.51326	11.51335
$\Delta T_c / \text{K}$	2.6291	2.6195	2.6163	2.6158	2.6142
$\Delta_{\text{ign}}U / \text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\text{IBP}}U / \text{kJ}$	-26.6863	-26.5893	-26.5594	-26.55	-26.5404
$\Delta_{\Sigma}U / \text{kJ}$	0.0203	0.0202	0.0202	0.0202	0.0236
$\Delta_{\text{dec}}U (\text{HNO}_3) / \text{kJ}$	0.0034	0.0034	0.0034	0.0034	0.0034
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón}) / \text{kJ}$	0.0352	0.0307	0.0266	0.0302	0.0320
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{ac. benzoico}) / \text{kJ}$	-26.6274	-26.5350	-26.5092	-26.4962	-26.4815
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) / \text{kJ}$	-0.0448	-0.0446	-0.0446	-0.0445	-0.0445
$\epsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) / \text{kJ}$	-26.6457	-26.5489	-26.5190	-26.5097	-26.4952
$\epsilon(\text{calor}) / \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	10.1349	10.1351	10.1361	10.1344	10.1351
$\langle \epsilon(\text{calor}) \rangle = (10135.1 \pm 2.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$					


Tabla 3.2. Valores individuales de la calibración del calorímetro de combustión semi-micro.

Experimento	1	2	3	4	5	6
$m(\text{ac. benzoico}) / \text{g}$	0.040394	0.039708	0.040608	0.040861	0.041288	0.040712
$m(\text{algodón}) / \text{g}$	0.000818	0.000549	0.000589	0.000702	0.000629	0.000668
$m(\text{platino}) / \text{g}$	0.232109	0.230950	0.231226	0.231655	0.233503	0.231203
$\Delta T_c / \text{K}$	0.8461	0.8290	0.8486	0.8558	0.8617	0.8514
$\Delta_{\text{ign}}U / \text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\text{IBP}}U / \text{kJ}$	-1.0818	-1.0590	-1.0835	-1.0921	-1.1022	-1.0876
$\Delta_{\Sigma}U / \text{kJ}$	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón}) / \text{kJ}$	0.0140	0.0094	0.0101	0.0120	0.0108	0.0114
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{ac. benzoico}) / \text{kJ}$	1.0678	1.0496	1.0734	1.0801	1.0914	1.0762
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) / \text{kJ}$	-0.0010	-0.0010	-0.0010	-0.0010	-0.0010	-0.0010
$\epsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) / \text{kJ}$	-1.0850	-1.0622	-1.0867	-1.0953	-1.1053	-1.0908
$\epsilon(\text{calor}) / \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	1.2824	1.2814	1.2806	1.2799	1.2827	1.2813
$\langle \epsilon(\text{calor}) \rangle = (1281.4 \pm 0.9) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$						



Capítulo 4

Síntesis del N,N'-(1,3- fenilen)bisftalimida



Estudio termoquímico de
derivados de la ftalimida

4. SÍNTESIS DEL N,N'-(1,3-FENILEN)BISFTALIMIDA

El N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida y las bisftalimidas sustituidas, se pueden sintetizar a partir de anhídrido ftálico y diaminas, esto puede ser: utilizando un catalizador y en diferentes condiciones de reacción con disolventes orgánicos;⁷⁵ además se pueden obtener a partir de una reacción en fase sólida con microondas;⁷⁶ también se puede utilizar líquidos iónicos⁷⁷ como disolvente de reacción y además se pueden obtener a partir de una reacción en fase sólida libre de disolvente.⁷⁸ En el presente trabajo el N,N'-(1,3-FBFT) se sintetizó por este último método, utilizando como catalizador al 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO, por sus siglas en inglés), tal como se muestra en la Figura 4.1.

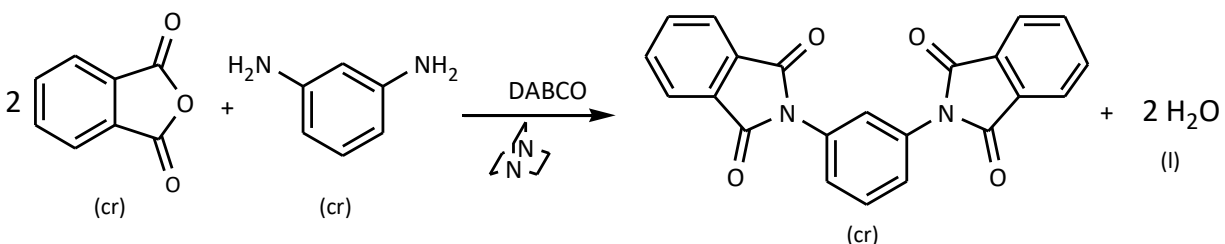


Figura 4.1. Reacción de síntesis de N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.

El mecanismo de reacción fue propuesto por Heravi y colaboradores,⁷⁸ el cual se describe en la Figura 4.2. De acuerdo a este mecanismo, el DABCO funciona como un catalizador nucleofílico, el cual reacciona con el anhídrido ftálico para generar un zwitterión. Éste es atacado, vía sustitución nucleofílica, por la arilamina para dar la correspondiente amida y el DABCO. Posteriormente se lleva a cabo la desprotonación del compuesto 3 por el DABCO, lo cual conducirá a la formación de un par de iones. Finalmente, este par de iones sufre una sustitución nucleofílica intramolecular para dar como producto la correspondiente N-arilftalimida, el DABCO y agua.

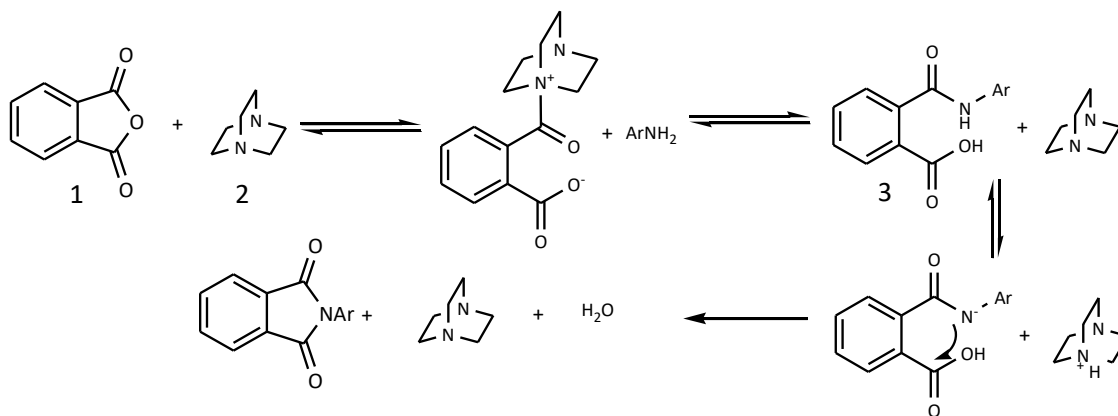


Figura 4.2. Mecanismo de reacción propuesto para las N-arilftalimidas sin disolvente.



4.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La síntesis se llevó a cabo mezclando y triturando 0.36 g de *m*-fenilendiamina (3.33 mmol) con 1 g de anhídrido ftálico (6.75 mmol) y 10 mmol % del catalizador DABCO (0.076 g, 0.68 mmol), en un mortero con pistilo, de acuerdo a lo recomendado por Heravy y colaboradores.⁷⁸ Según estos mismos autores la reacción es rápida y bastan 2 minutos para completarla y no es necesario calentar. Sin embargo, siguiendo este procedimiento el rendimiento de la reacción es muy bajo (menor al 10 %), incluso apenas se estaba iniciando la reacción, por lo que hubo que probar diferentes condiciones de reacción:

- *Materia prima*: en las pruebas preliminares la materia prima se tomó directo del frasco, sin embargo, la reacción tardaba más en llevarse a cabo, posteriormente antes de iniciar la reacción se trituró la materia prima, de esta forma las fases estaban más dispersas y hubo un mayor y mejor contacto.
- *Temperatura*: en las pruebas preliminares la reacción se realizó a temperatura ambiente, (20–25) °C. Posteriormente los experimentos se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de 70–80 °C.
- *Tiempo*: cuando la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, el tiempo de reacción se fue variando en 30, 60, 90 y 120 minutos, durante todo el tiempo se realizaba el proceso de triturado y mezclado. En el intervalo de temperatura de 70–80 °C el tiempo disminuyó a 30 minutos.

El procedimiento final consistió en triturar la materia prima, calentarla en la estufa durante 20 minutos (a excepción la *m*-fenilendiamina, cuyo punto de fusión es de 60 °C). Posteriormente, ya fuera de la estufa, se inicia la reacción mezclando y triturando toda la materia prima por un periodo de 5 minutos; posteriormente esta mezcla se vuelve a introducir a la estufa otros 5 minutos para promover la reacción por aumento de la temperatura. Este proceso se realizó dos veces más. El producto de reacción se lavó con agua desionizada, para eliminar la *m*-fenilendiamina. Por último la mezcla se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente, protegiéndola de la luz solar. A este producto final se le llamó producto crudo de reacción.

En el producto crudo de reacción aún se encontraba presente el catalizador y el anhídrido ftálico, por lo que se probaron diversas técnicas para la eliminación de éstos, como son lavados con diversos disolventes, recristalizaciones (también con varios disolventes), cromatografía en columna y sublimación. Sin embargo, al realizar las pruebas por calorimetría diferencial de barrido se encontró que aún permanecían el catalizador y/o anhídrido ftálico. Como se indicó en el apartado 2.2.3, el seguimiento de la pureza del N,N'-(1,3-FBFT) se llevó a cabo en el DSC 1 Mettler Toledo, por lo que al realizar análisis sucesivos del producto crudo en el equipo DSC se notó que al realizar un segundo calentamiento las señales de las impurezas ya no aparecían, sólo aparecía el pico de fusión del N,N'-(1,3-FBFT) y la masa de la muestra disminuía un 30 % aproximadamente.



Por otro lado, el producto crudo fue sometido a un estudio termogravimétrico en el equipo TG/DSC, en presencia de un flujo de nitrógeno de $100.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

En una prueba preliminar se realizó un análisis termogravimétrico antes del proceso de purificación, dicho análisis se realizó en el equipo TG acoplado a DSC. Se realizó un primer calentamiento (Figura 4.3 a), en el cual se aprecia una pérdida de masa antes del su punto de fusión, en el cual se puede observar que desde el inicio hay una pérdida de masa. Desde 400 K hasta 430 K se observa una pérdida de masa del 3%, lo que seguramente corresponde a la fusión y vaporización del anhídrido ftálico. La pérdida de masa se incrementa al 20 % hasta la temperatura de 480 K, que probablemente corresponda al DABCO [$T_{\text{fus}} = (430 \text{ a } 433) \text{ K}$]. A la temperatura de 480 K se deja de observar la pérdida de masa, la cual fue en total superior al 27%. Finalmente se registra el pico de fusión del N,N'-(1,3-FBFT) el cual corresponde a lo reportado en la literatura.

En el segundo calentamiento se puede notar que la pérdida total de masa del primer calentamiento fue superior al 40%, además se percibe que sólo está presente el compuesto N,N'-(1,3-FBFT), confirmado por su pico de fusión, este proceso se puede observar en el termograma de la Figura 4.3 b). Una última observación de este termograma, es la pérdida de masa antes del punto de fusión la cual se debe a la sublimación del mismo y no a su descomposición (confirmado por la señal de DSC y por el análisis de una muestra después del análisis termogravimétrico igualmente por DSC).

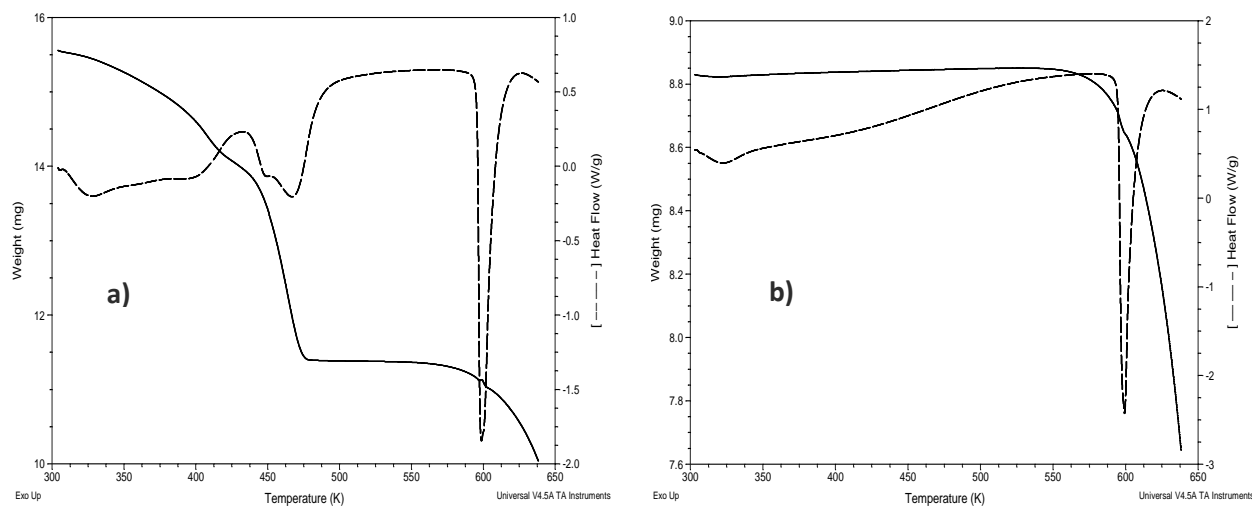


Figura 4.3. Termograma TG/DSC, a) primer calentamiento y b) segundo calentamiento del producto crudo de reacción.

Después de varias pruebas, el procedimiento final de purificación consistió en: someter al producto crudo a dos lavados con dimetileter, posteriormente efectuar un calentamiento progresivo, desde temperatura ambiente hasta 463.15 K, manteniendo esta temperatura por



treinta minutos (En el apéndice B de este trabajo se puede observar los termogramas obtenidos por DSC de acuerdo a los procesos de purificación propuestos). El calentamiento se realizó en presencia de un flujo de nitrógeno de $100.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. En la figura 4.4 se muestran dos termogramas de fusión, obtenidos por DSC, representativos del N,N'-(1,3-FBFT) antes y después del proceso de purificación. Este análisis se realizó en el DSC 1 Mettler Toledo a una velocidad de calentamiento de $10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, un flujo de nitrógeno de $50.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y en un intervalo de (303.15—633.15) K.

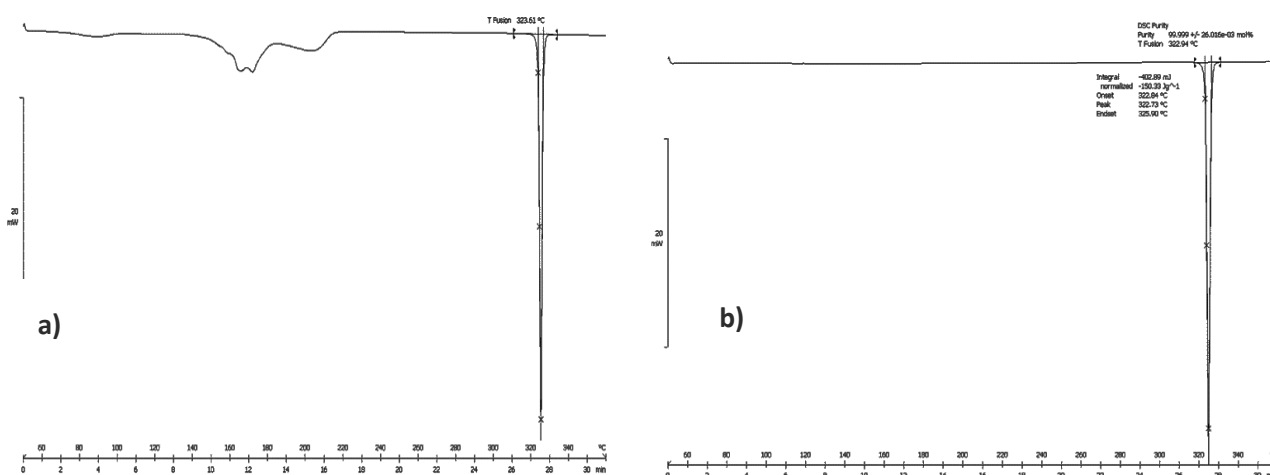


Figura 4.4. a) Termograma de fusión del producto crudo y b) del producto purificado.

La pureza de este compuesto se corroboró a través de termogramas obtenidos con un calorímetro DSC 8000 Perkin Elmer, mismo que se utilizó para determinar con exactitud su entalpía y su temperatura de fusión. Con respecto a la temperatura de fusión, del N,N'-(1,3-FBFT), su valor se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura, (585.15—591.15) K.^{79,80}

4.2 CARACTERIZACIÓN

Antes de iniciar con cualquier experimento para la determinación de propiedades termoquímicas del N,N'-(1,3-FBFT), fue necesario conocer con precisión su composición, para garantizar que las propiedades corresponden al compuesto puro.

4.2.1 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJO

El análisis espectroscópico se llevó a cabo en un ATR-FT-IR Spectrum one Optica de Perkin Elmer, (este equipo está ubicado en la Facultad de Ingeniería Química de la BUAP). En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran un espectro representativo del producto crudo y del producto purificado.

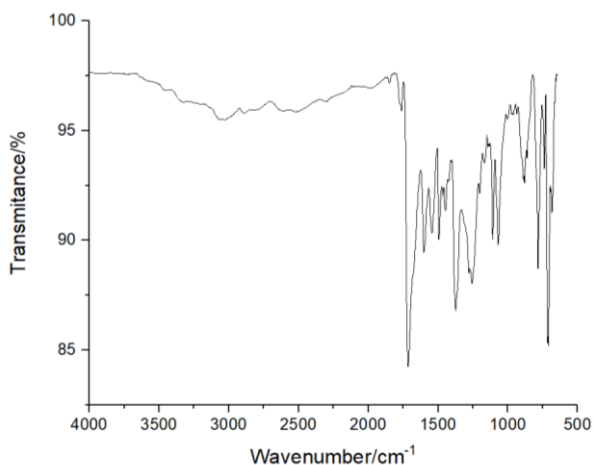


Figura 4.5. Espectro de infrarrojo del producto crudo del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.

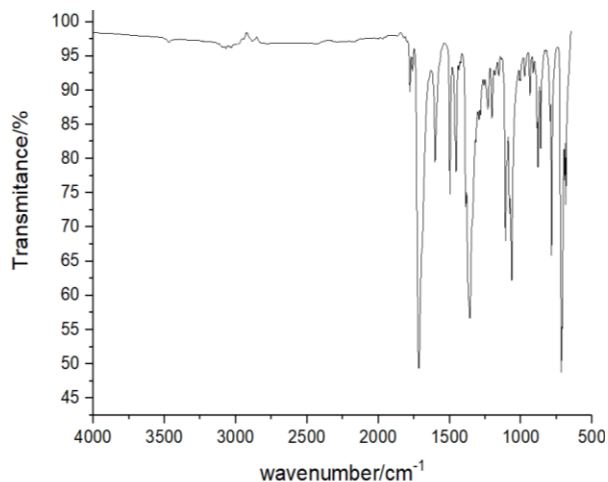


Figura 4.6. Espectro de infrarrojo del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida purificado.

En el espectro del producto purificado, se pueden observar las bandas de absorción debido a los diferentes modos de vibración de los grupos funcionales presentes en el monómero. **FTIR (cm⁻¹):** 1760 (ν_{as} C = O, estiramiento asimétrico), 1716 (ν_s C = O, estiramiento simétrico), 1602 (δ_s C-H, bending simétrico), 1358 (ν C-N, tensión), 1108 (ν C-N-C, tensión), 1037 (ν C-H, flexión).⁸¹ Además en el espectro se puede observar que no se encuentra presente la frecuencia del anhídrido que se reporta de 1830 cm⁻¹ (ν C-O-C).

4.2.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Para determinar la masa molar del N,N'-(1,3-FBFT) se realizó un análisis espectrométrico de masas. Este análisis se llevó a cabo en un espectrómetro modelo MStation JMS-700 de JEOL el cual opera con un modo de ionización de impacto Electrónico (EI) y Bombardeo Rápido de Átomos (FAB). El espectro fue analizado con el software *HPGL Viewer* (el equipo está ubicado en el Instituto de Ciencias de esta institución). En la Figura 4.7 se muestra el espectro de masas. Donde se puede apreciar la masa del monómero ($m/z=368.17$), con una abundancia del 100%.

MS (m/z , % de la base): 368.17 (C₂₂H₁₂N₂O₄, 100), 184.10 (C₁₁H₆O₂N⁺, 28), 104.05 (C₇H₄O⁺, 74), 76.05 (C₆H₄⁺, 43). En la Tabla 4.1 se muestran los principales fragmentos y su respectiva abundancia.

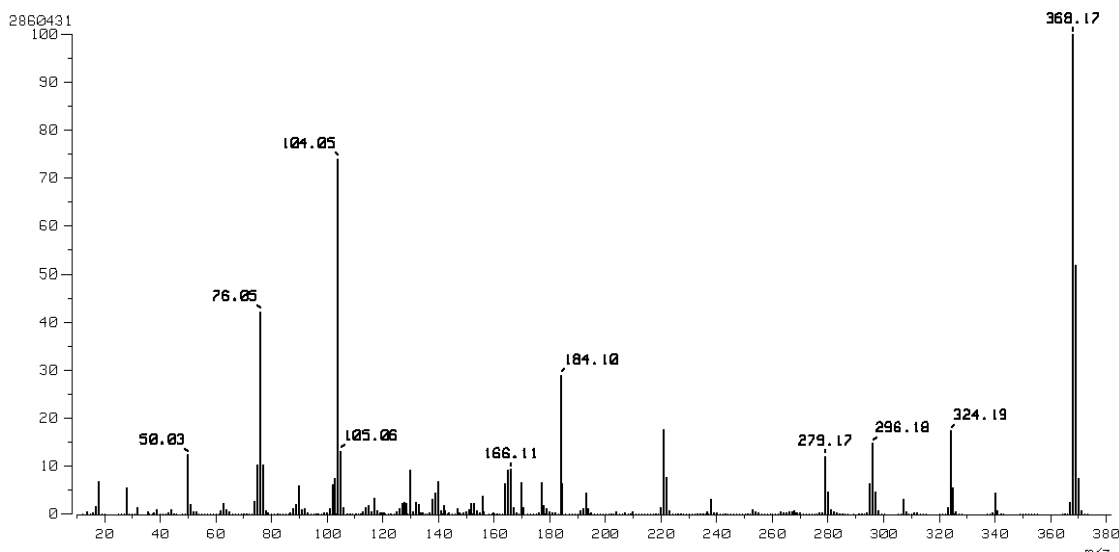


Figura 4.7. Espectro de masas del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.

Tabla 4.1. Fragmentos más representativos del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.

<i>m/z</i>	368.17	185.10	184.10	104.05	76.05
Abundancia relativa	100	6	28	74	43
Fragmento					

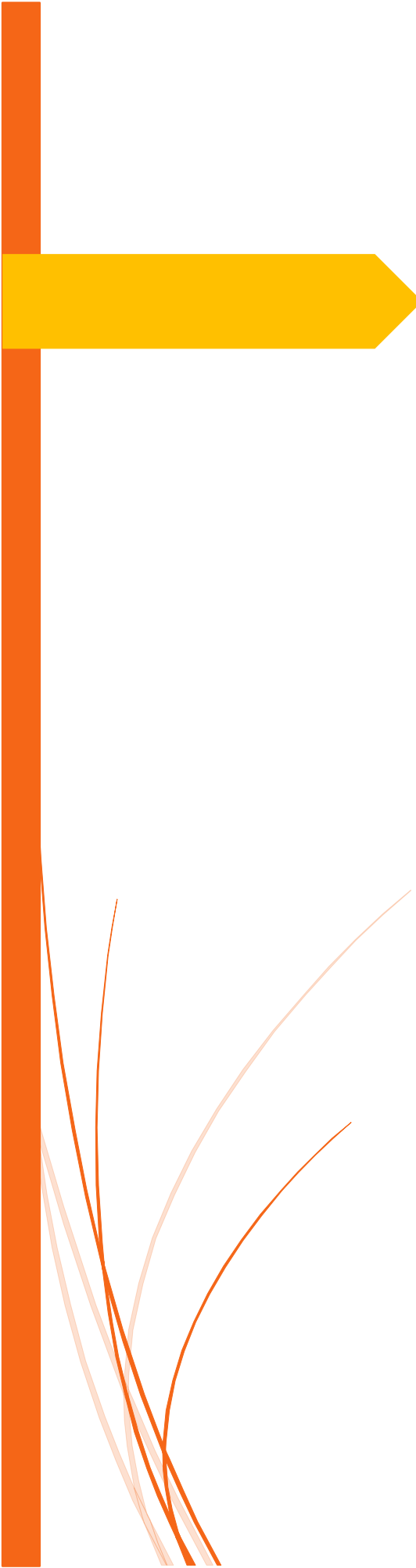
4.2.3 ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental es una herramienta que se utiliza para determinar la composición química de una sustancia, a partir de la combustión de la misma y la cuantificación de los productos tales como CO₂ (g) y H₂O (g). En el presente trabajo se utilizó un analizador elemental Perkin Elmer modelo 2499 C, H, N serie II (este equipo está ubicado en el laboratorio de polímeros del área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo). El análisis elemental dio los siguientes resultados: C₂₂H₁₂N₂O₄ (calculado) experimental: %C (71.74) 71.60, %H (3.26) 3.31, %O (17.39) 17.67 y %N (7.61) 7.42.



Capítulo 5

Química
computacional



Estudio termoquímico de
derivados de la ftalimida



5. QUÍMICA COMPUTACIONAL

El término *química teórica* puede ser definida como la descripción matemática de la química. Por otro lado, el término *química computacional* es generalmente usado cuando un método matemático es suficientemente bueno y puede ser automatizado para la ejecución en una computadora.⁸²

En los últimos años la química computacional ha sido muy utilizada como una herramienta alterna y complementaria en termoquímica, ya que con ella se pueden calcular y predecir propiedades termoquímicas con exactitud. La química computacional no requiere materiales con una alta pureza, además de que no es destructiva.⁸³

La química computacional es una herramienta complementaria de la termoquímica experimental. Actualmente tanto valores experimentales como teóricos deben de tener soporte uno del otro, además de que con la química computacional se pueden obtener propiedades que experimentalmente serían complicado obtener, debido a una difícil síntesis o purificación, elevados costos de los compuestos de interés.

Los métodos que se utilizan en química computacional, estos métodos pueden ser semiempíricos y *ab initio*. Los métodos semiempíricos usan parámetros experimentales y son recomendados para el estudio de grandes sistemas. Una gran limitación en los métodos semiempíricos es que sólo pueden ser utilizados para sistemas cuyos parámetros han sido desarrollados para todos los átomos que lo componen. En el caso de los cálculos *ab initio*, no hacen uso de parámetros experimentales y son recomendados para sistemas pequeños. La limitación de estos cálculos es que son costosos computacionalmente.

5.1 TEORÍAS GAUSSIAN-N

Las teorías Gaussian-n son técnicas compuestas, en las que se realiza una secuencia de cálculos de orbitales moleculares llamados *ab initio*, los cuales están bien definidos para llegar a una energía total de una especie molecular dada. Estas técnicas fueron diseñadas para predecir estructuras y energías moleculares, dentro de estas teorías se encuentran Gaussian-1 (G1),⁸⁴ Gaussian-2 (G2),⁸⁵ Gaussian-3 (G3),⁸⁶ Gaussian-4 (G4)⁸⁷ con sus variaciones MP2. Los métodos Gaussian surgieron de la observación de que ciertos métodos *ab initio* tendían a mostrar un error sistemático para predecir las energías de los estados fundamentales de las moléculas orgánicas. De esta observación, resultó en una ecuación de corrección la cual utiliza las energías de diferentes cálculos *ab initio* para extrapolar a un resultado con mayor precisión.⁸² El objetivo general de los métodos G-n es obtener la energía de la molécula a 0 K (a partir de la energía electrónica, la cual es determinada con una metodología específica), y se expresa por la ecuación 5.1:

$$E_0 (Gn) = E_e + \Delta E (ZPE) \quad (5.1)$$



donde E_0 es la energía total de la molécula a 0 K y como se observa es la suma de la energía electrónica del sistema (E_e), que corresponde a la energía que el sistema tendría si los núcleos se mantuvieran fijos en posiciones correspondientes al potencial mínimo, y $\Delta E(ZPE)$ es la corrección del punto cero y es la energía del estado vibracional más bajo de la molécula y se determina por las frecuencias armónicas.

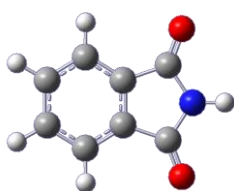
Con el fin de dar soporte y complementar los valores obtenidos experimentalmente en el presente trabajo, éstos fueron comparados con las propiedades derivadas de los niveles de teoría G2, G3 y G4.

5.1.1 EXACTITUD DE LAS TEORÍAS G-N

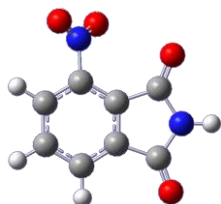
Con lo que respecta a la teoría G2, se reporta que existe una exactitud de $\pm 8.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (valor comparado con valores experimentales),⁸⁵ dicho valor corresponde a una vez la desviación estándar de la media, para obtener un nivel de 95 %de confianza se debe de multiplicar por el factor $k=2$, por lo que la exactitud sería de $\pm 16.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para los niveles de teoría G3 y G4, la exactitud es de $\pm 8.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁸⁶ y $\pm 6.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁸⁷ respectivamente, ambos con un nivel de confianza de aproximadamente el 95%. Estas incertidumbres fueron obtenidas por Curtiss y colaboradores⁸⁵⁻⁸⁷ a partir de un análisis estadístico comparando más de 300 valores experimentales y teóricos. Como se puede observar, entre más correcciones tiene el nivel de teoría, menor incertidumbre tiene el mismo.

5.2 CONSTRUCCIÓN DE MOLECULAS Y OPTIMIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA

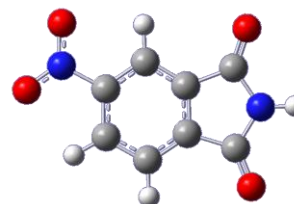
En este trabajo se utilizó el programa *GaussView 3.0* de *Gaussian, Inc* para la construcción de las moléculas. Una vez construidas, se procedió a optimizar de la geometría de la molécula; esta optimización se llevó a cabo a nivel MP2(Full), con la base 6-311++G(3df,3pd) (Figura 5.1), esto con el fin de determinar el mínimo de energía electrónica y además constatar que no se trata de un proceso de transición, es decir que no se presenten frecuencias imaginarias. Para el N,N'-(1,3-FBFT) sólo se realizó el cálculo de la capacidad calorífica.



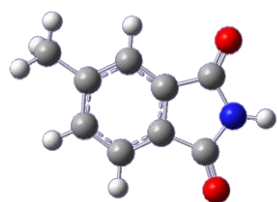
Ftalimida
(FT)



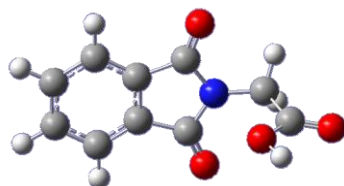
3-nitroftalimida
(3NFT)



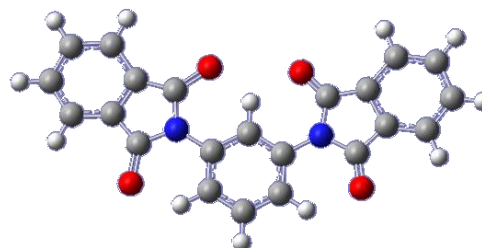
4-nitroftalimida
(4NFT)



4-metilftalimida
(4MFT)



N-ftaloilglicina
(FTG)



N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida
(N,N'-(1,3-FBFT))

Figura 5.1. Geometrías optimizadas de la ftalimida y de sus derivados estudiados.

5.3 ENTALPÍA DE FORMACIÓN EN FASE GASEOSA

Basándose en el hecho que la entalpía es una función de estado, se pueden utilizar diversos tipos de reacción para determinar la entalpía de formación en fase gaseosa de diversos compuestos, a partir de los métodos *ab initio*. En este trabajo se utilizaron reacciones de atomización e isodésmicas.

5.3.1 REACCION DE ATOMIZACIÓN

La reacción de atomización se define como el rompimiento completo de los enlaces de un compuesto o molécula en fase gaseosa, para producir átomos individuales en su estado fundamental igualmente en fase gaseosa, tal como se muestra en la reacción 5.2.



La entalpía de atomización se puede determinar con valores teóricos y valores experimentales, utilizando la ley de Hess. Para cada uno de los casos se representa el cálculo de la entalpía de atomización ($\Delta_{\text{atm}} H_m^\circ$).⁸³

$$\Delta_{\text{atm}} H_m^\circ = m G_n [C(g), 0 K] + n G_n [H(g), 0 K] - G_n [C_m H_n(g), 0 K] \quad (5.3)$$

$$\Delta_{\text{atm}} H_m^\circ = m \Delta_f H_{m,\text{exp}}^\circ [C(g), 0 K] + n \Delta_f H_{m,\text{exp}}^\circ [H(g), 0 K] - \Delta_f H_{m,\text{exp}}^\circ [C_m H_n(g), 0 K] \quad (5.4)$$

Por lo que la entalpía de formación de $C_m H_n(g)$ a 0 K está dada por:

$$\Delta_f H_{m,\text{exp}}^\circ [C_m H_n(g), 0 K] = G_n [C_m H_n(g), 0 K] - m G_n [C(g), 0 K] - n G_n [H(g), 0 K] + m \Delta_f H_{m,\text{exp}}^\circ [C(g), 0 K] + n \Delta_f H_{m,\text{exp}}^\circ [H(g), 0 K] \quad (5.5)$$

donde $G_n(0K)$ es la energía a 0 K y está representada por E_0 , la cual se obtuvo de acuerdo a lo reportado en la referencias bibliográficas para cada nivel de teoría.⁸⁵⁻⁸⁷ Por otro lado $\Delta_f H_{m,\text{exp}}^\circ (0 K)$ representa la entalpía de formación en fase gaseosa experimental a la temperatura señalada, dichos valores se toman del NIST-JANAF.⁸⁸



Este procedimiento se puede apreciar de una forma gráfica en la Figura 5.2, donde la entalpía al ser una función de estado, es posible determinar la $\Delta_f H^\circ_m (C_m H_n, 0 \text{ K})$ (ruta anaranjada) a partir de la entalpía de atomización (ruta azul) y de la energía necesaria para pasar del estado estándar a átomos libres (ruta verde).

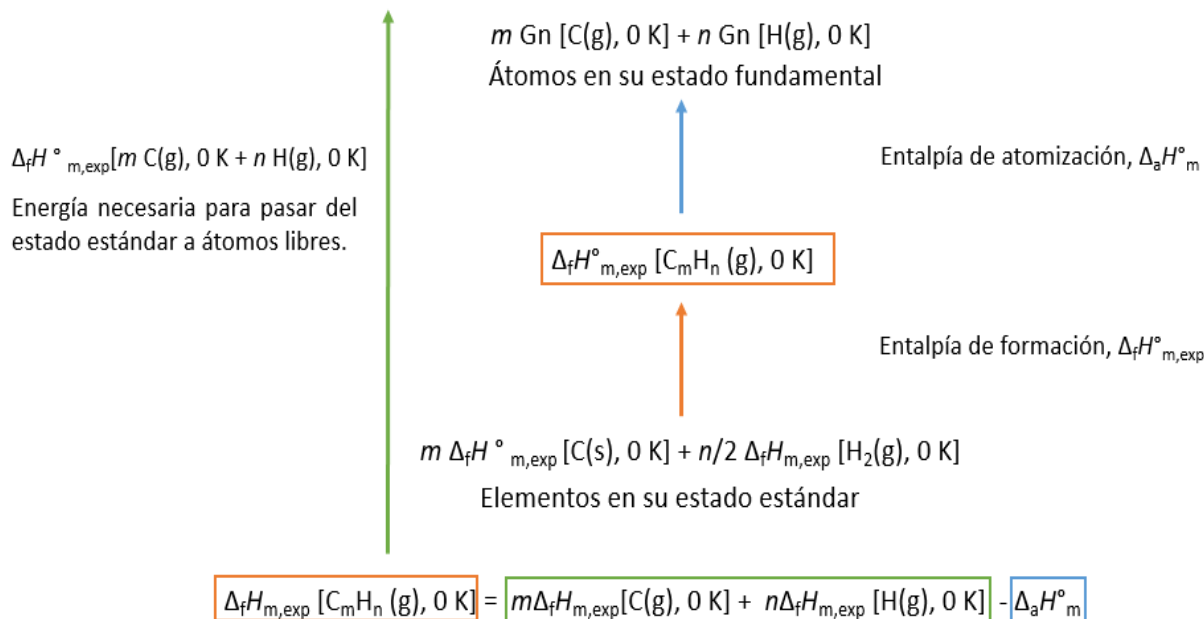


Figura 5.2. Ruta teórica para la determinación de la entalpía de formación en fase gaseosa a 0 K.

Finalmente, es necesario realizar la corrección de $\Delta_f H_{m,exp} (C_m H_n, 0 \text{ K})$, a la temperatura de 298.15 K.⁸⁹

$$\Delta_f H^\circ_m (C_m H_n, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ_m (C_m H_n, 0 \text{ K}) + \Delta H_T^{\text{calc}} (C_m H_n) - m \Delta H_T^{\text{exp}} [C(s)] - n/2 \Delta H_T^{\text{exp}} [H_2(g)] \quad (5.6)$$

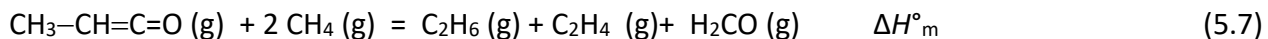
donde $\Delta H_T^{\text{calc}} (C_m H_n)$ es la diferencia de entalpía a la temperatura T (298 K) y 0 K de $(C_m H_n)$ y ΔH_T^{exp} es la diferencia de entalpía a la temperatura T (298 K) y 0 K de los elementos a las condiciones estándar. Con la corrección correspondiente, la cual consiste en tratar las rotaciones internas, con frecuencias inferiores a 260 cm^{-1} , como rotores libres en lugar de como osciladores armónicos, donde cada modo normal de vibración aporta $1/2 RT$.⁹⁰

La diferencia de H_{298} y H_0 se toman de literatura,⁸⁹ para el C(s) se reporta un valor de $1.050 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para $H_2(g)$ de $8.468 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para $N_2(g)$ de $8.669 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y para $O_2(g)$ de $8.680 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



5.3.2 REACCIONES ISODÉSMICAS

Una reacción isodésmica es un proceso químico hipotético, en la cual el número y tipo de enlaces, sigue siendo el mismo en cada lado de la ecuación.⁹¹



Al igual que en las reacciones de atomización, se utiliza la ley de Hess para determinar la entalpía de reacción de forma teórica y experimental:

$$\Delta H^\circ_m = G_n(\text{C}_2\text{H}_6, 298 \text{ K}) + G_n(\text{C}_2\text{H}_4, 298 \text{ K}) + G_n(\text{H}_2\text{CO}, 298 \text{ K}) - G_n(\text{CH}_3\text{-CH=C=O}, 298 \text{ K}) - 2G_n(\text{CH}_4, 298 \text{ K}) \quad (5.8)$$

$$\Delta H^\circ_m = \Delta_f H^\circ_{m,\text{exp}}(\text{C}_2\text{H}_6, 298 \text{ K}) + \Delta_f H^\circ_{m,\text{exp}}(\text{C}_2\text{H}_4, 298 \text{ K}) + \Delta_f H^\circ_{m,\text{exp}}(\text{H}_2\text{CO}, 298 \text{ K}) - \Delta_f H^\circ_{m,\text{exp}}(\text{CH}_3\text{-CH=C=O}, 298 \text{ K}) - 2 \Delta_f H^\circ_{m,\text{exp}}(\text{CH}_4, 298 \text{ K}) \quad (5.9)$$

Se igualan las ecuaciones 5.27 y 5.28, se despeja $\Delta_f H^\circ_{m,\text{exp}}(\text{CH}_3\text{-CH=C=O}, 298 \text{ K})$. Los valores de $\Delta_f H^\circ_{m,\text{exp}}$ de los compuestos involucrados en la reacción isodésmica, son tomados de literatura.

5.4 ESTIMACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA

Como ya se mencionó la capacidad calorífica puede determinarse de forma experimental, sin embargo tienen sus limitaciones: esta propiedad puede ser determinada en fase líquida siempre y cuando exista estabilidad térmica, para el caso de la fase gaseosa es necesario utilizar técnicas diferentes a la de análisis térmico, tal como la micro calorimetría Calvet,⁹² es por ello que se hace uso de la termodinámica estadística, para estimarla a partir de sus frecuencias vibracionales utilizando la ecuación 5.29,⁹³ éstas a su vez se determinan utilizando métodos teóricos. Para el nivel de teoría G2 las frecuencias se determinan con el método Hartree Fock con base 6-31 G*, a nivel de teoría G3 las frecuencias se calculan con el método Hartree Fock con base 6-31G(d) y para el nivel de teoría G4 se utiliza el método B3LYP con base 6-31G(2df, p), en el presente trabajo se utilizaron las determinadas a nivel de teoría G4.

$$C_v(\text{g}) = 3R + R \sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1\right]^2} \quad (5.10)$$

donde R es la constante universal de los gases, h es la constante de Plank, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura y ν_i es la frecuencia de vibración del enésimo modo normal de la molécula. Ver apéndice C. Posteriormente para calcular C_p , se utiliza la relación de C_p y C_v de un gas ideal monoatómico: $C_p - C_v = R$. Los valores de $C_{p,m}$ para cada compuesto se muestran en la Tabla 5.1, además se determinó la dependencia de la misma en función de la temperatura, tal como se muestra en la Figura 5.3.

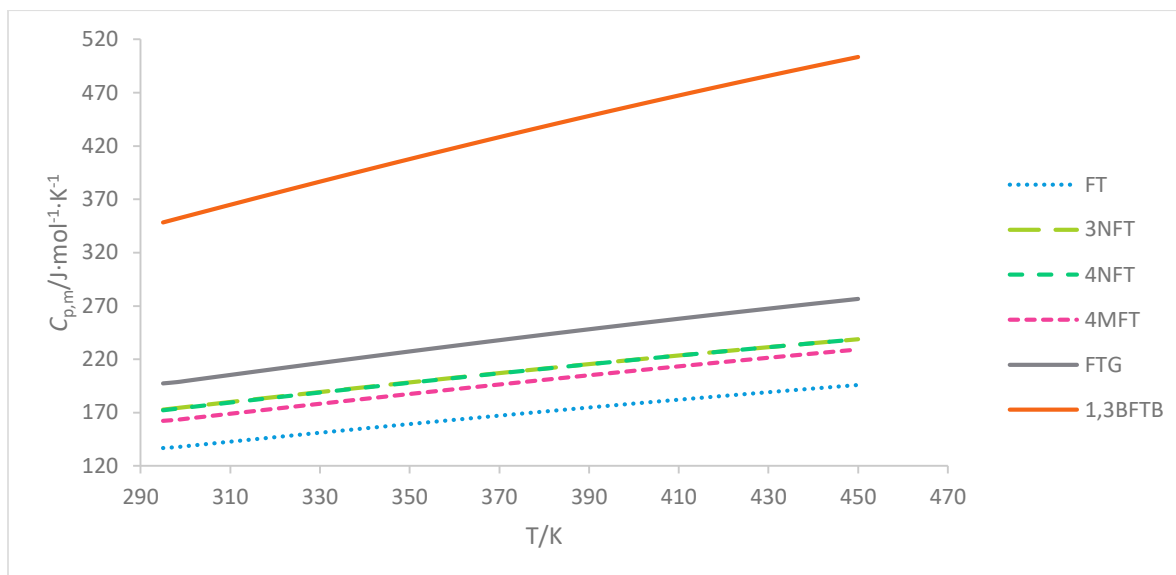


Figura 5.3. Curvas de capacidad calorífica en fase gaseosa en función de la temperatura para la ftalimida y derivados estudiados.

Tabla 5.1. Capacidad calorífica en fase gaseosa de la ftalimida y de sus derivados.

$\frac{T}{K}$	$C_{p,m}$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$					
	FT	3NFT	4NFT	4MFT	FTG	N,N'-(1,3-FBFT)
295	136.62	172.77	172.04	162.15	197.34	348.22
298.15	137.55	174.29	173.57	163.18	198.56	351.72
300	138.35	175.17	174.47	164.06	199.61	353.77
305	140.49	177.56	176.89	166.44	202.45	359.29
310	142.62	179.93	179.29	168.82	205.27	364.79
315	144.74	182.28	181.67	171.18	208.08	370.27
320	146.85	184.62	184.03	173.53	210.87	375.71
325	148.95	186.94	186.39	175.87	213.65	381.13
330	151.03	189.24	188.72	178.19	216.41	386.52
335	153.10	191.53	191.03	180.50	219.15	391.87
340	155.15	193.80	193.32	182.80	221.88	397.18
345	157.19	196.06	195.60	185.09	224.58	402.46
350	159.21	198.29	197.85	187.36	227.27	407.71
355	161.22	200.50	200.09	189.62	229.94	412.91
360	163.21	202.70	202.31	191.86	232.59	418.08
365	165.18	204.87	204.51	194.08	235.22	423.20
370	167.14	207.03	206.68	196.29	237.82	428.29



Continuación de Tabla 5.1.

$\frac{T}{K}$	$C_{p,m}$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$					
	FT	3NFT	4NFT	4MFT	FTG	N,N'-(1,3-FBFT)
375	169.08	209.17	208.84	198.48	240.41	433.33
380	171.00	211.28	210.98	200.65	242.98	438.33
385	172.90	213.38	213.09	202.81	245.52	443.28
390	174.79	215.46	215.18	204.95	248.04	448.19
395	176.66	217.51	217.26	207.07	250.54	453.06
400	178.51	219.55	219.31	209.17	253.01	457.88
405	180.34	221.56	221.34	211.26	255.46	462.65
410	182.15	223.56	223.35	213.32	257.89	467.38
415	183.95	225.54	225.34	215.37	260.30	472.07
420	185.73	227.49	227.31	217.40	262.68	476.70
425	187.48	229.42	229.26	219.41	265.04	481.29
430	189.22	231.33	231.18	221.40	267.38	485.83
435	190.95	233.23	233.08	223.37	269.69	490.33
440	192.65	235.10	234.97	225.33	271.98	494.78
445	194.33	236.95	236.83	227.26	274.25	499.18
450	196.00	238.78	238.67	229.18	276.49	503.53

Las ecuaciones correspondientes de la dependencia de la capacidad calorífica en función de la temperatura se muestran en las ecuaciones 5.30 a 5.34, recordando que para el N,N'-(1,3-FBFT) no fue posible realizar su cálculo teórico a los niveles de teoría G2-G4.

$$C_{p,m}(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = -3.3413 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{K}\right)^3 + 3.7174 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 4.9926 \times 10^{-1} \left(\frac{T}{K}\right) - 5.7596 \quad (r^2=0.9999) \quad (5.11)$$

$$C_{p,m}(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = -2.5749 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{K}\right)^3 - 9.9756 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 6.0890 \times 10^{-1} \left(\frac{T}{K}\right) + 8.4308 \quad (r^2=0.9999) \quad (5.12)$$

$$C_{p,m}(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = -2.3876 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{K}\right)^3 - 1.3479 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 6.3111 \times 10^{-1} \left(\frac{T}{K}\right) + 3.7126 \quad (r^2=0.9999) \quad (5.13)$$

$$C_{p,m}(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = -4.4510 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{K}\right)^3 + 1.7011 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 4.9674 \times 10^{-1} \left(\frac{T}{K}\right) + 1.1145 \times 10^1 \quad (r^2=0.9999) \quad (5.14)$$

$$C_{p,m}(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = -4.9086 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{K}\right)^3 + 1.3275 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 6.2272 \times 10^{-1} \left(\frac{T}{K}\right) + 1.4102 \times 10^1 \quad (r^2=0.9999) \quad (5.15)$$



$$C_{p,m}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -1.0678 \times 10^{-6} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 + 3.6915 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 1.1779 \times 10^0 \left(\frac{T}{\text{K}}\right) - 3.9979 \times 10^0 \quad (r^2=0.9999) \quad (5.16)$$

5.5 INFRAESTRUCTURA COMPUTACIONAL

El cálculo de la energía a 0 K (E_0) y de la entalpía a 298.15 K (H_{298}) de las moléculas de la ftalimida y de sus derivados estudiados en el presente trabajo se realizaron en el laboratorio de química teórica de Ciencias Químicas de la BUAP a cargo del Dr. Francisco Javier Meléndez Bustamante en un Cluster heterogéneo bajo LINUX (Red Hat 5.19.1) formado por 32 Nodos, de los cuales 9 tienen procesador AMD duales con 2 cores por procesador, 4 GB en RAM y un HD de 240 GB. Los 23 restantes contienen procesador Intel con 8 cores por procesador, 20 GB en RAM y un HD de 500 GB por nodo. En la Tabla 5.2 se muestran los valores de E_0 y H_{298} a los tres diferentes niveles de teoría de la ftalimida y de sus derivados estudiados en el presente trabajo. En cada uno de los cálculos se utilizó el software *Gaussian 09*.

Tabla 5.2. Energías a 0 K y a 298.15 K determinados a los niveles de teoría G2, G3 y G4 de la ftalimida y derivados estudiados.

Compuesto	G2		G3		G4	
	$\frac{E_0}{E_h}$	$\frac{H_{298}}{E_h}$	$\frac{E_0}{E_h}$	$\frac{H_{298}}{E_h}$	$\frac{E_0}{E_h}$	$\frac{H_{298}}{E_h}$
FT	-512.274471	-512.265477	-512.775029	-512.766035	-512.866572	-512.857716
3NFT	-716.539622	-716.527986	-717.180407	-717.168771	-717.310338	-717.298805
4NFT	-716.548456	-716.536874	-717.188894	-717.177315	-717.318988	-717.307563
4MFT	-551.505816	-551.494805	-552.052073	-552.041062	-552.150654	-552.139839
FTG	-739.846425	-739.833074	-740.531758	-740.518407	-740.664814	-740.651576

$E_h = \text{Hartree} = 2625.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

El cálculo de las energías de las moléculas restantes se llevaron a cabo en equipo con un procesador Intel Core i7-2770, con una memoria RAM de 8.00 GB, con un sistema operativo de 64 bits, la cual se encuentra en el laboratorio de Termoquímica de la BUAP.

Por un lado se tienen los valores utilizados en las reacciones de atomización, es decir las energías de los elementos, dichos valores se muestran en la Tabla 5.3. Para los elementos C, H, O y N se ha calculado su energía en su estado fundamental, es decir para el C un triplete, para el H un doblete, para el oxígeno un triplete y finalmente para el N un cuádruple, misma que se calculó determinando su multiplicidad ($2s + 1$, donde s es el número de spin). Por otro lado, se tienen las energías determinadas para las demás moléculas involucradas en las reacciones isodésmicas, dichos valores se muestran en la Tabla 5.4.



Tabla 5.3. Energías a 0 K y entalpías a 298.15 K experimentales y determinadas a los niveles de teoría G2, G3 y G4 de los elementos involucrados en las reacciones de atomización.

Elemento	$\Delta_f H_m^0(g)^a$ (0 K) kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^0(g)^a$ (298.15 K) kJ·mol ⁻¹	G2		G3		G4	
			$\frac{E_0}{E_h}$	$\frac{H_{298}}{E_h}$	$\frac{E_0}{E_h}$	$\frac{H_{298}}{E_h}$	$\frac{E_0}{E_h}$	$\frac{H_{298}}{E_h}$
C	711.185 ± 0.460	716.670 ± 0.460	-37.784301	-37.78194	-37.827717	-37.825356	-37.834168	-37.831808
H	216.035 ± 0.006	217.999 ± 0.006	-0.500000	-0.497639	-0.501003	-0.498642	-0.501420	-0.499060
O	246.79 ± 0.10	249.17 ± 0.10	-74.982030	-74.979669	-75.030991	-75.028630	-75.045501	-75.043141
N	470.82 ± 0.10	472.68 ± 0.10	-54.517960	-54.515599	-54.564343	-54.561982	-54.573666	-54.571306

^a Valores obtenidos de la bibliografía. E_h = Hartree=2625.46 kJ·mol⁻¹.

Tabla 5.4. Energías a 0 K y entalpías a 298.15 K determinadas a los niveles de teoría G2, G3 y G4 de los compuestos involucrados en las reacciones isodésmicas, y valores de entalpía de formación experimental.

Compuesto	$\Delta_f H_m^0(g)^a$ (298.15 K) kJ·mol ⁻¹	G2		G3		G4	
		$\frac{E_0}{E_h}$	$\frac{H_{298}}{E_h}$	$\frac{E_0}{E_h}$	$\frac{H_{298}}{E_h}$	$\frac{E_0}{E_h}$	$\frac{H_{298}}{E_h}$
Etano	-83.8 ± 0.3	-79.630883	-79.626397	-79.723397	-79.718911	-79.738111	-79.733661
Nitrobenceno	67.5 ± 0.5	-436.060001	-436.052128	-436.471141	-436.463268	-436.551639	-436.543850
Succinimida	-362.2 ± 9.3 ^b	-360.116891	-360.109882	-360.437954	-360.430945	-360.503434	-360.496480
Dimetileter	-184.1 ± 0.5	-154.746674	-154.741333	-154.885918	-154.880576	-154.915522	-154.910235
Eteno	52.5 ± 0.3	-78.415931	-78.411928	-78.507414	-78.503424	-78.521873	-78.517874
Metano	-74.4 ± 0.4	-40.410891	-40.407075	-40.457626	-40.453810	-40.465299	-40.461483
Benceno	82.6 ± 0.7	-231.780531	-231.775082	-232.052179	-232.046735	-232.093978	-232.088577
Anhídrido Maleico	-398.3 ± 5.1	-378.765973	-378.759784	-379.086856	-379.080667	-379.155839	-379.149686
Dimetilamina	-18.8 ± 1.5	-134.882802	-134.877373	-135.021124	-135.015696	-135.046735	-135.041352
Nitrometano	-74.3 ± 0.6	-244.679116	-244.673815	-244.865591	-244.860287	-244.913007	-244.907681
Dióxido de carbono	-393.5 ± 0.1	-188.361319	-188.357751	-188.500297	-188.496729	-188.535267	-188.531709
Propano	-104.7 ± 0.5	-118.855807	-118.850225	-118.993897	-118.988319	-119.015782	-119.010253
Tolueno	50.5 ± 0.5	-271.011269	-271.003891	-271.328353	-271.321034	-271.377381	-271.370153
Glicina	-392.1 ± 0.6	-284.015450	-284.008845	-284.248165	-284.241561	-284.299337	-284.292768
Amoniaco	-45.94 ± 0.35	-56.458649	-56.454840	-56.507025	-56.503217	-56.517613	-56.513805

^a valores de referencia bibliográfica ⁵¹ ^b valores de referencia bibliográfica ⁹⁴ E_h = Hartree=2625.46 kJ·mol⁻¹.



Capítulo 6

Análisis y discusión de resultados



Estudio termoquímico de
derivados de la ftalimida



6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de forma experimental y teórica de los compuestos estudiados. Además se realizan comparaciones con compuestos ya estudiados por nuestro y otros grupos de investigación (derivados del anhídrido ftálico y derivados de la ftalimida con sustituyentes en la posición N).

6.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Por medio de esta técnica se corroboró en primer lugar la alta pureza de los compuestos estudiados termoquímicamente y se obtuvieron los valores de las entalpías y temperatura de fusión, así como de las capacidades caloríficas en fase cristalina, en un intervalo de temperatura determinado.

6.1.1 DETERMINACIÓN DE PUREZA

Como ya se mencionó, en el caso del compuesto 3NFT se detectó la presencia de polimorfismo. Al realizar los primeros análisis en DSC para la determinación de la pureza, los termogramas mostraban dos picos endotérmicos, uno a 180 °C y otro a 220 °C. Inicialmente se pensó que se trataba de una impureza, sin embargo al hacer un segundo calentamiento a una misma muestra, se observó que la primera endoterma desaparecía, además de que la masa no cambiaba (la muestra se pesó antes y después del calentamiento). Se realizaron recristalizaciones del compuesto utilizando como disolventes acetonitrilo y metanol, para descartar que fuera una impureza, sin embargo seguía teniendo el mismo comportamiento, es decir en el primer calentamiento aparecían dos picos y en el segundo el pico a 190 °C ya no se detectaba.

Revisando en la literatura acerca de este comportamiento, se encontró que podría existir más de una forma cristalina en el compuesto, es decir que podía presentar polimorfismo. Debido a ello, se decidió realizar un experimento donde se registrara el calentamiento y enfriamiento del mismo, tal como se muestra en la Figura 6.1. En él se aprecian los dos procesos endotérmicos, durante el calentamiento y sólo un proceso exotérmico en el enfriamiento, el cual corresponde a la cristalización de la fase cristalina mayoritaria.

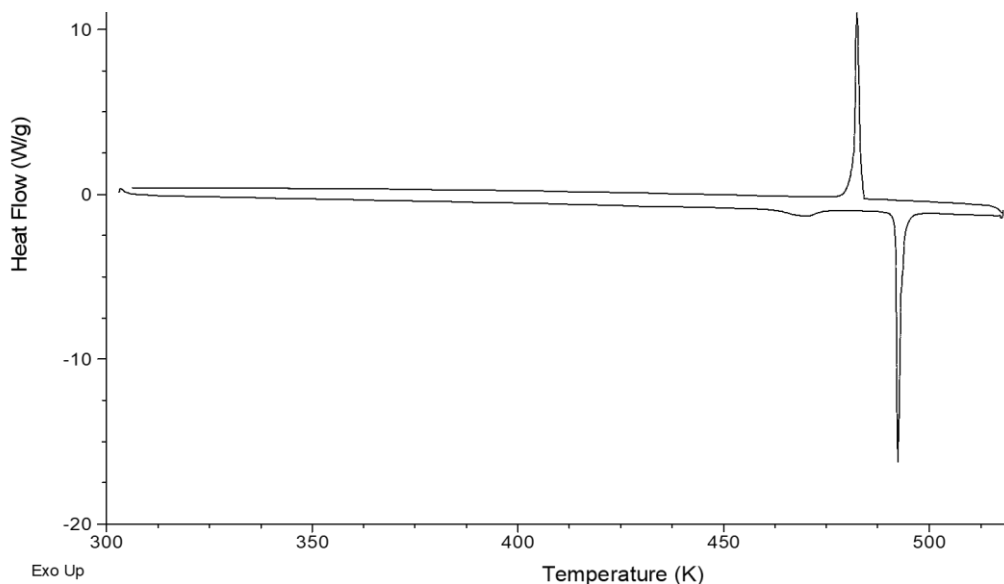


Figura 6.1. Termograma de calentamiento/enfriamiento de la 3-nitroftalimida.

Por otro lado se determinó la transición de la fase cristalina I→II, mediante un primer calentamiento, en la Figura 6.2 se muestra un termograma representativo de este procedimiento.

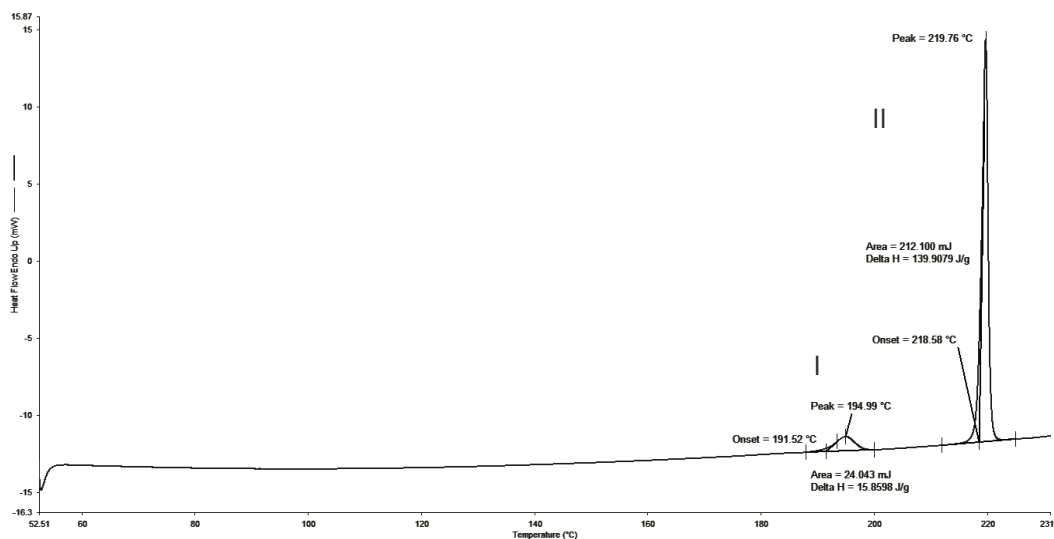


Figura 6.2. Termograma de la 3-nitroftalimida primer calentamiento, DSC 8000.

En la Tabla 6.1 se muestran los valores cada una de las entalpías determinadas (transición y fusión) y se obtuvo que la transición de la fase I→II ocurre a $T_{\text{trans}}(\text{I} \rightarrow \text{II}) = (464.48 \pm 0.06)$ K con un valor de $\Delta_{\text{trans}}H(\text{I} \rightarrow \text{II}) = (3.12 \pm 0.05)$ kJ·mol⁻¹, el mismo termograma se obtuvo una $T_{\text{fus}}(\text{II}) = (491.59 \pm 0.05)$ K con un valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{I}}H(\text{II}) = (26.86 \pm 0.07)$ kJ·mol⁻¹.



Tabla 6.1. Resultados obtenidos por DSC de la transición y la fusión de la 3-nitroftalimida.

Experimento	Endoterma	$T_{\text{on set}}$ K	$\Delta_{\text{trans}}H_m$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	I	464.30	3.26
	II	491.51	27.15
2	I	464.45	3.16
	II	491.71	26.82
3	I	464.60	2.97
	II	491.54	26.72
4	I	464.67	3.05
	II	491.73	26.88
5	I	464.39	3.18
	II	491.48	26.70

Para determinar la entalpía de fusión de la fase cristalina mayoritaria se realizó un tratamiento térmico preliminar. A continuación en la Figura 6.3 se muestra un termograma representativo del 3NFT con tratamiento térmico.



Figura 6.3. Termograma de la 3-nitroftalimida segundo calentamiento, DSC 8000.

Para garantizar que se están determinando las propiedades termoquímicas de la fase cristalina única del 3NFT, se realizó un estudio de difracción de rayos X antes y después del



tratamiento térmico (éste se llevó a cabo hasta 473.15 K). La difracción de rayos X se llevó a cabo en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología de la BUAP, en un difractómetro de rayos-X Bruker D8 Discover. El difractograma de la muestra antes del tratamiento térmico, fue comparado con el difractograma de difracción de polvo calculado ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) basado en el refinamiento monocristal para 3-nitroftalimida publicado por Glidewell.⁹⁵ Mismo que ha sido extraído del CSD con el código de referencia MAJTEX. El espectro se obtuvo mediante una simulación en el programa *Mercury*.⁹⁶ Los difractogramas se muestran en la Figura 6.4.

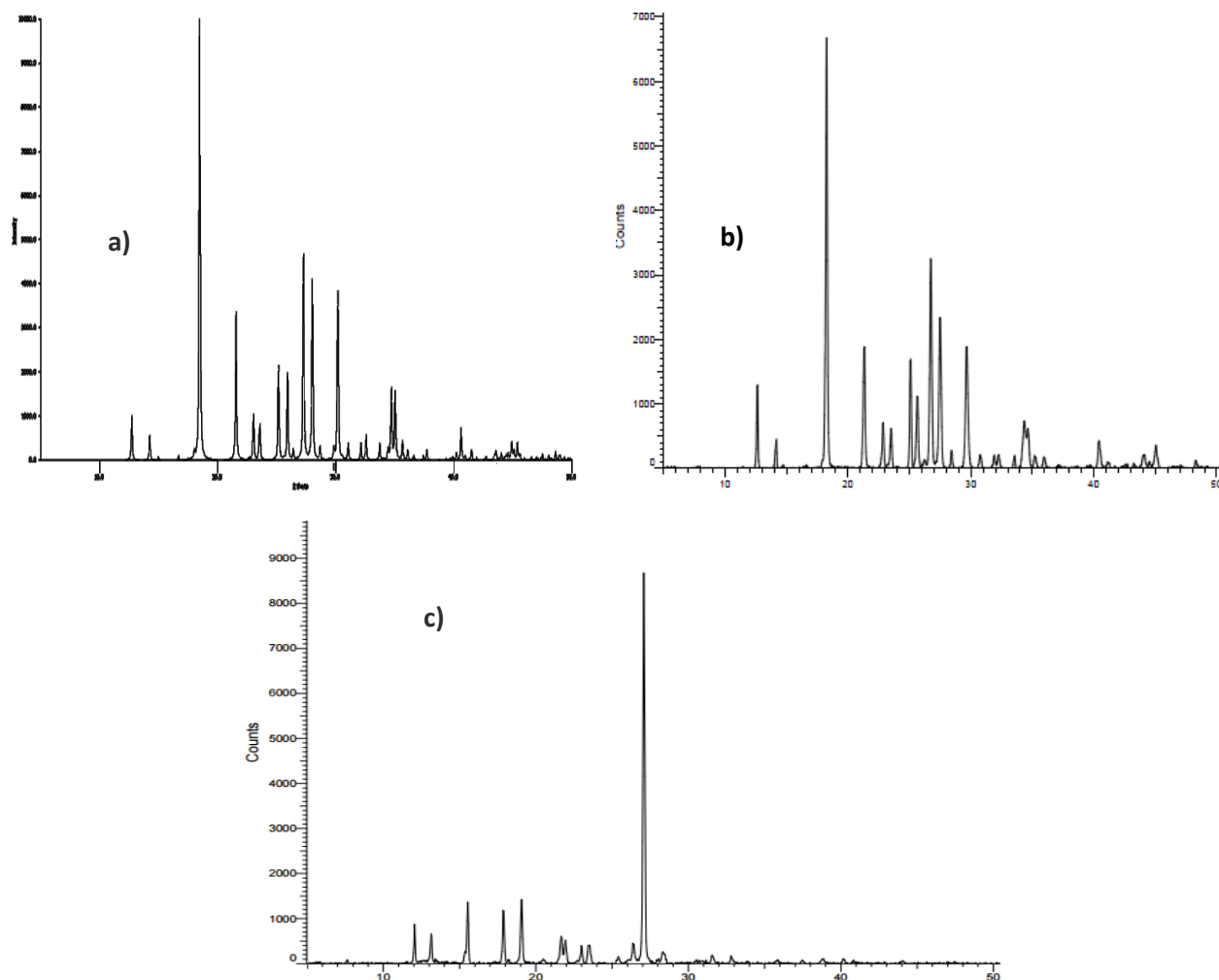


Figura 6.4. Difractograma a) calculado mediante Mercury, b) obtenido experimentalmente de la muestra comercial y c) de la muestra a la que se le ha realizado el tratamiento térmico.

Como se puede observar los difractogramas de la muestra comercial y el simulado corresponden a ambas fases cristalinas (I y II). Con lo que respecta al difratograma obtenido después del tratamiento térmico se puede observar una disminución del número de señales, lo cual corresponde a un arreglo cristalino más simétrico.



Para el caso de la 4NFT, además se realizó el análisis de pureza por una segunda técnica, cromatografía de líquidos (HPLC). Dicho análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución con un detector de arreglo de diodos Agilent 1260, en una columna Zorbax SB-C18, 2.1 x 50 mm, 1.8 μm , con una fase móvil ACN/agua 10-90% con un flujo volumétrico de 0.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Éste se realizó en el laboratorio de Adsorción y Cromatografía del Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. En la Figura 6.5 se muestra el cromatograma y el espectro correspondiente a la 4NFT, obteniendo un máximo a los 4.15 min. El cromatograma mostrado se obtuvo a $\lambda = 220 \text{ nm}$, pero el análisis se realizó desde 200 nm hasta 300 nm y no se detectó otro pico. También se realizó un análisis de pureza de pico para corroborar la no-coelución.

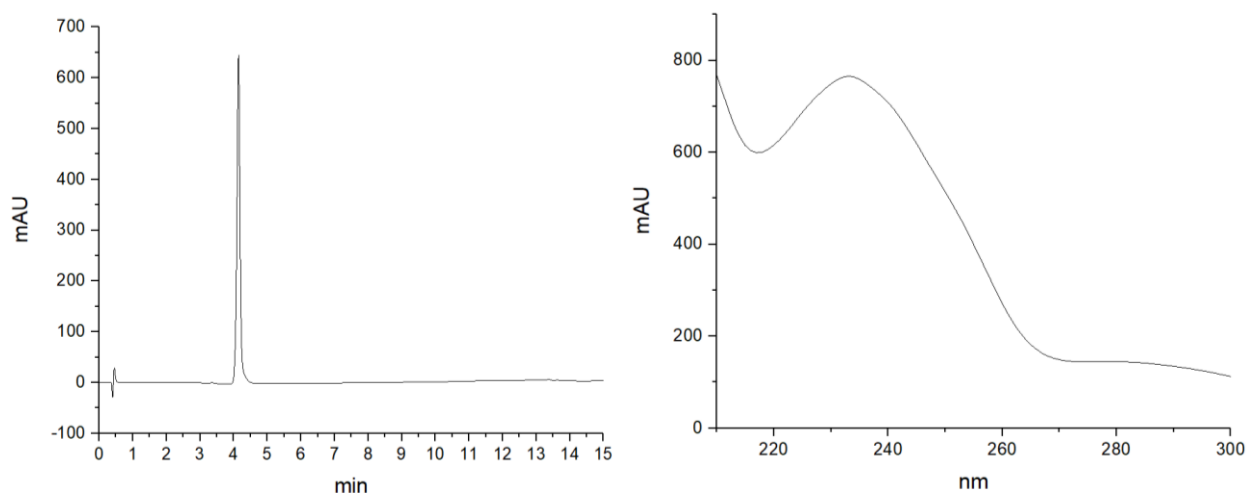


Figura 6.5. Cromatograma de HPLC y espectro de la 4-nitroftalimida.

6.1.2 RESULTADOS DE PUREZA, ENTALPÍA Y TEMPERATURA DE FUSIÓN

Una vez que se garantizó que el equipo DSC estaba perfectamente calibrado y que la fracción molar del compuesto era superior a 0.99, se procedió a realizar experimentos sucesivos e independientes para determinar las propiedades ya mencionadas, en la Tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos de cada uno de los compuestos en estudio.

La incertidumbre de los resultados mostrados corresponde a la incertidumbre expandida con el factor $k=2$ (95 % de confianza) y además se obtuvo de cinco experimentos reproducibles, es decir corresponde a experimentos realizados en dos diferentes equipos de DSC.

Comparando los valores de entalpía y temperatura de fusión de la ftalimida con los valores reportados por otros autores, se puede observar que ambas propiedades caen dentro de lo reportado $T_{\text{fus}} = 511.15 \text{ K}^{97}$ y $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H = 29.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.⁹⁸

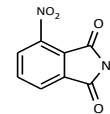
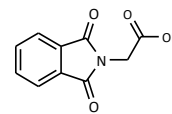
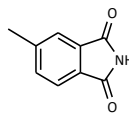
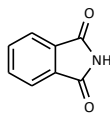
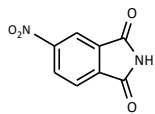
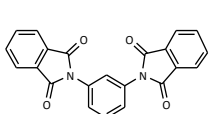


Tabla 6.2. Resultados de los parámetros de fusión de la ftalimida y sus derivados, obtenidos por DSC.

	FT	3NFT	4NFT	4MFT	FTG	N,N'-(1,3-FBFT)
Proceso de purificación	Secado con vacío	Tratamiento térmico	Ninguno	Recristalización	Ninguno	Tratamiento térmico
Pureza x	0.9999	0.9999	0.9967	-	0.9991	0.9997
	0.9995	0.9999	0.9994	0.9976	0.9993	0.9994
	0.9991	0.9999	0.9992	0.9990	0.9994	0.9998
	0.9986	0.9999	0.9994	0.9985	0.9990	0.9996
	0.9974	0.9999	0.9992	0.9993	0.9991	0.9991
	0.9989 ± 0.0008	0.9999 ± 0.0001	0.9988 ± 0.0005	0.9986 ± 0.0008	0.9992 ± 0.0002	0.9995 ± 0.0002
	T_{fus} K	510.47	491.03	473.30	-	-
511.32		490.92	473.81	472.04	467.55	595.29
510.66		491.09	473.89	471.48	467.52	595.30
511.02		491.00	473.94	471.92	467.52	595.27
510.75		490.98	473.70	471.26	467.60	595.25
510.84 ± 0.41		491.00 ± 0.32	473.73 ± 0.37	472.68 ± 0.45	467.55 ± 0.31	595.27 ± 0.31
$\Delta_{cr}^l H$ kJ·mol ⁻¹	28.95	25.62	28.56	-	27.55	48.36
	28.81	25.56	28.16	28.28	27.98	48.16
	28.79	25.04	28.16	28.10	27.74	48.42
	27.75	25.87	28.84	28.45	27.81	49.79
	28.34	25.18	29.16	28.36	27.61	49.39
	28.53 ± 0.42	25.45 ± 0.31	28.58 ± 0.38	28.30 ± 0.21	27.74 ± 0.21	48.82 ± 0.60

La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida con el factor $k=2$, para obtener un 95 % de confianza, incluyendo la incertidumbre de calibración y $u(T)=0.1$ K.

Por otro lado, analizando la tendencia observada en la entalpía de fusión es la siguiente:



N,N'-(1,3-FBFT) > 4NFT > FT > 4MFT > FTG > 3NFT

Se puede observar que la entalpía de fusión de los compuestos estudiados (excepto para el N,N'-(1,3-FBFT)) son muy próximos entre sí, (incluso si se compara con el N-2-



hidroxietilftalimida, $\Delta_{cr}^l H = (27.84 \pm 0.21)$, dado que la entalpía de fusión es una propiedad que depende de los enlaces intermoleculares que se forman en la fase condensada. Como en el proceso de fusión solo hay un debilitamiento de los enlaces, el análisis de la intensidad de las fuerzas intermoleculares se llevó a cabo utilizando las entalpías de sublimación, ya que durante este proceso éstas se rompen por completo.

Por otro lado, comparando los valores obtenidos de los compuestos FT, 3NFT, 4NFT y 4MFT, con los valores ya reportados de los compuestos derivados del anhídrido ftálico, tal como se muestra en la Figura 6.6, se observa que los valores de $\Delta_{cr}^l H$ y T_{fus} para los derivados de la ftalimida son mayores que los derivados del anhídrido ftálico, esto es de esperarse, por la formación de enlaces de hidrógeno a través del N-H de la ftalimida. Se obtuvo en promedio, un incremento de $\Delta_{cr}^l H = (6.48 \pm 1.01) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, el valor reportado por bibliografía del enlace de hidrogeno tipo N-H...O=C oscila desde $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ hasta $33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por lo que respecta a la temperatura de fusión, al comparar los valores de los derivados de los anhídridos con los de las ftalimidias, se observa que hay un incremento para las ftalimidias que va desde 56.56 K hasta 109.32 K, este incremento es considerable teniendo en cuenta solo el cambio de heteroátomo. Si esta comparación se realiza para otras estructuras químicas base, donde el cambio de heteroátomo es el mismo, como sucede por ejemplo, al pasar de: anhídrido succinico ($T_{fus} = 392.6 \text{ K}$)⁹⁹ a succinimida ($T_{fus} = 400 \text{ K}$)¹⁰⁰ el incremento es de 7.4 K; y en el caso de anhídrido maleico ($T_{fus} = 325.3$)¹⁰¹ a maleimida ($T_{fus} = 366.6 \text{ K}$)¹⁰² el incremento es de 41.3 K. Por tanto la diferencia de temperatura de fusión, entre los anhídridos y las ftalimidias, se puede deber no solo al cambio del heteroátomo, sino también a una alteración en la aromaticidad que provoca el mismo cambio del heteroátomo y que favorece interacciones intermoleculares más fuertes en el caso de las ftalimidias.¹⁰³

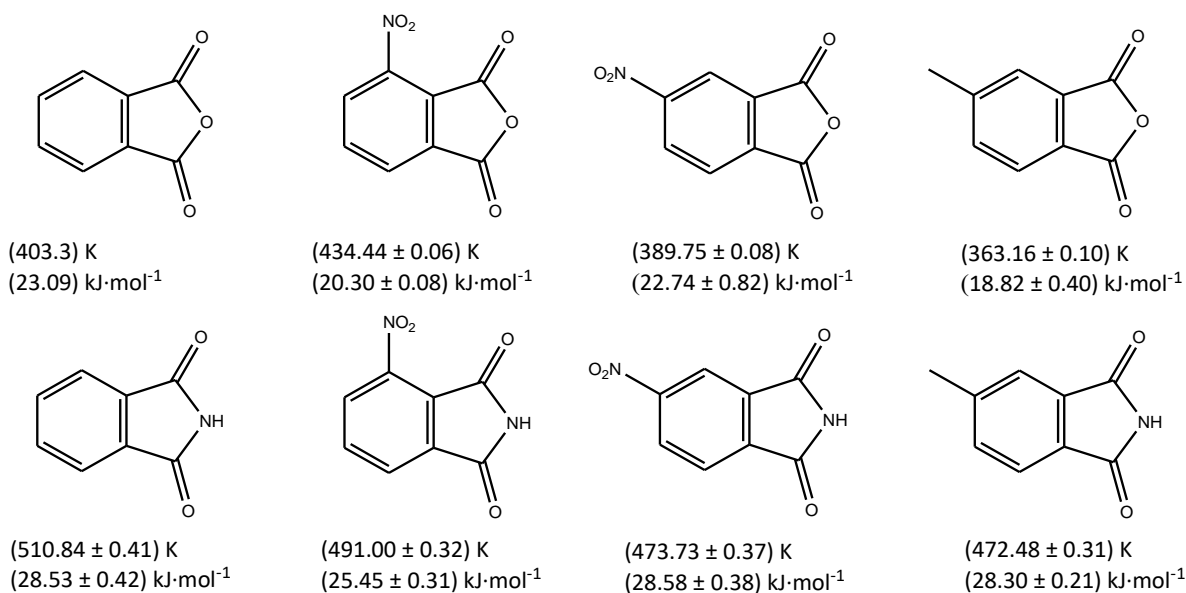


Figura 6.6. Comparación de temperaturas y entalpías de fusión por pares de derivados del anhídrido ftálico y ftalimida.



6.1.3 RESULTADOS DE CAPACIDAD CALORÍFICA EN FASE CRISTALINA

Se determinó la capacidad calorífica molar promedio de cada uno de los compuestos en estudio, tal como se muestra en la Tabla 6.3, donde a partir de los valores obtenidos fue posible obtener las ecuaciones de la dependencia de capacidad calorífica en función de la temperatura en fase sólida (Figura 6.7).

Tabla 6.3. Capacidad calorífica en fase cristalina de la ftalimida y de sus derivados.

\bar{T} K	$C_{p,m}$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹						\bar{T} K	N,N'-(1,3- FBFT)
	FT	3NFT	4NFT	4MFT	FTG	N,N'-(1,3- FBFT)		
298.15	160.43	222.24	199.70	180.72	220.50	389.24	440.15	553.78
300.15	161.36	223.84	200.47	180.62	222.00	392.19	445.15	558.07
305.15	163.96	227.36	202.64	181.80	226.04	398.69	450.15	562.86
310.15	166.12	230.95	204.50	183.03	230.07	405.69	455.15	567.53
315.15	168.52	234.41	206.36	183.19	233.90	412.08	460.15	572.69
320.15	170.83	237.80	208.34	184.11	237.46	418.46	465.15	577.84
325.15	173.18	241.33	210.33	184.22	240.68	425.09	470.15	582.76
330.15	175.54	244.53	212.51	184.54	243.62	431.60	475.15	588.04
335.15	177.94	247.99	214.49	185.50	247.17	437.99	480.15	593.56
340.15	180.05	251.06	215.96	186.04	250.93	444.50	485.15	598.84
345.15	182.36	254.20	217.76	187.01	254.76	450.88	490.15	604.49
350.15	184.32	257.15	219.36	188.30	258.32	457.39	495.15	610.26
355.15	186.48	260.28	220.96	189.91	262.29	463.28	500.15	615.91
360.15	188.73	263.29	222.49	191.36	266.19	469.54	505.15	621.56
365.15	191.18	266.37	223.97	193.03	270.02	474.46	510.15	627.33
370.15	193.34	269.51	225.51	195.82	273.57	479.74	515.15	633.22
375.15	195.60	272.39	227.37	198.34	277.27	485.14	520.15	639.12
380.15	198.10	275.59	229.67	200.98	281.44	489.07	525.15	644.40
385.15	200.31	278.67	231.72	202.59	285.20	494.72	530.15	649.80
390.15	202.81	282.32	234.35	205.54	288.96	500.49	535.15	654.96
395.15	205.36	285.58	236.52	208.87	292.93	506.26	540.15	660.36
400.15	208.06	288.46	238.57	210.70	296.83	511.54	545.15	666.62
405.15	210.90	291.86	241.07	213.23	300.59	517.19	550.15	672.76
410.15	214.38	294.93	242.67	216.23	304.69	522.47	555.15	679.88
415.15	217.42	298.14	244.27	219.62	308.86	528.24	560.15	688.11
420.15	221.00	301.02	245.81	223.65	313.38	533.64	565.15	696.46
425.15	223.60	304.22	247.41	229.13	318.03	539.04		
430.15	228.02	307.49	249.14	235.41	322.82	544.08		
435.15	233.66	310.88	251.00	242.02	328.29	548.99		

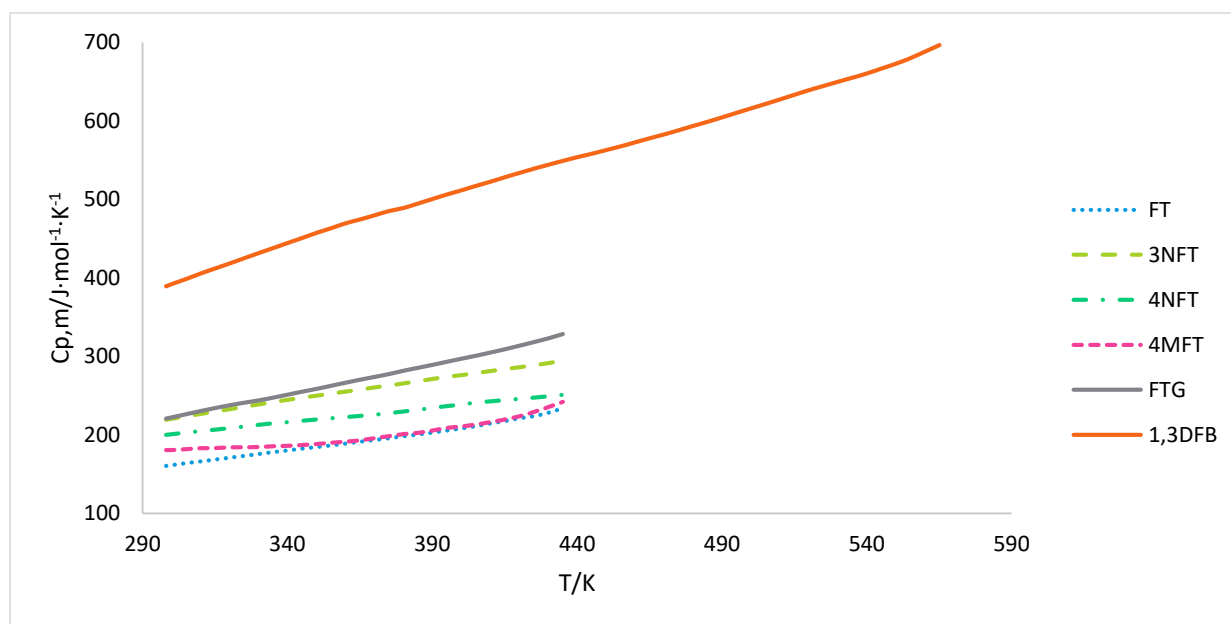


Figura 6.7. Curvas de capacidad calorífica en fase cristalina en función de la temperatura para la ftalimida y de sus derivados estudiados.

La dependencia de la capacidad calorífica en función de la temperatura, se da en las ecuaciones 6.1 a 6.6 para la FT, 3NFT, 4NFT, 4MFT, FTG y N,N'-(1,3-FBFT), respectivamente:

$$C_{p,m}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 1.7453 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 - 1.8183 \times 10^{-2} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 6.7413 \left(\frac{T}{\text{K}}\right) - 6.9608 \times 10^2 \quad (r^2=0.9997) \quad (6.1)$$

$$C_{p,m}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 5.6101 \times 10^{-6} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 - 6.3452 \times 10^{-3} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 3.0107 \left(\frac{T}{\text{K}}\right) - 2.5984 \times 10^2 \quad (r^2=0.9999) \quad (6.2)$$

$$C_{p,m}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 9.0850 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 - 8.9178 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 0.6595 \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + 5.8633 \times 10^1 \quad (r^2=0.9986) \quad (6.3)$$

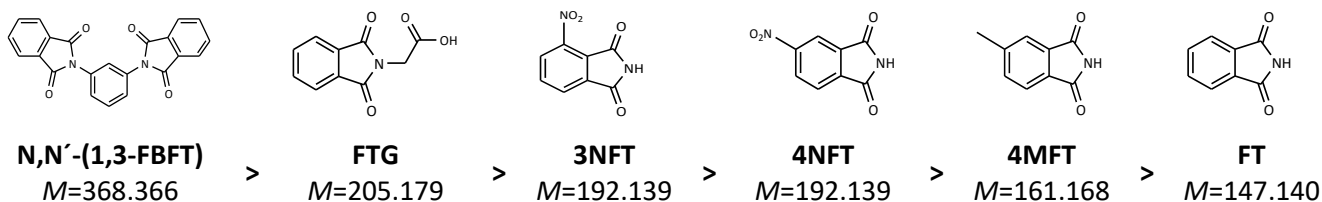
$$C_{p,m}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 1.6382 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 - 1.4520 \times 10^{-2} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 4.3951 \left(\frac{T}{\text{K}}\right) - 2.7302 \times 10^2 \quad (r^2=0.9971) \quad (6.4)$$

$$C_{p,m}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 7.7743 \times 10^{-6} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 - 7.8343 \times 10^{-3} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 3.3528 \left(\frac{T}{\text{K}}\right) - 2.8855 \times 10^2 \quad (r^2=0.9999) \quad (6.5)$$

$$C_{p,m}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 7.2227 \times 10^{-6} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 - 9.5182 \times 10^{-3} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 5.1949 \left(\frac{T}{\text{K}}\right) - 5.0544 \times 10^2 \quad (r^2=0.9999) \quad (6.6)$$



La tendencia de la capacidad calorífica es la siguiente:



Se puede observar que la tendencia va relacionada con las masas molares de los compuestos en estudio. Por otro lado, la capacidad calorífica principalmente depende de la energía vibracional, es decir, en la mayoría de los sólidos la principal forma con la que se absorbe la energía térmica es mediante el aumento de la energía vibracional de los átomos. Los átomos en los sólidos están vibrando constantemente a frecuencias altas y éstas no son independientes unas de otras, sino que las vibraciones de átomos adyacentes están acopladas en virtud del enlace químico.¹⁰⁴ El número de modos normales de vibración se pueden determinar con la ecuación $(3n-5)$ para moléculas lineales y $(3n-6)$ para moléculas no lineales, donde n es el número de átomos. Comparando la capacidad calorífica con los modos normales de vibración de cada compuesto, se puede observar que, para el caso de la FT, FTG y N,N'-(1,3-FBFT) se cumple que, entre mayor número de modos normales de vibración, mayor es su capacidad calorífica, como se observa en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Número de modos normales de vibración y capacidad calorífica de los compuestos estudiados.

Compuesto	FT	3NFT	4NFT	4MFT	FTG	N,N'-(1,3-FBFT)
Número de átomos	16	18	18	19	22	40
Modos normales de vibración	42	48	48	51	60	114
$C_{p,m}$ (cr) a 298.15 K/ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	160.43	222.24	199.70	180.72	220.50	389.24
$C_{p,m}$ (g) a 298.15 K/ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	136.62	172.77	172.04	162.15	197.34	348.22

Por otro lado, a pesar de que el 4MFT presenta un número mayor de modos normales de vibración, comparada con los derivados con el sustituyente del grupo nitro, se puede observar que su capacidad calorífica es menor que la de los isómeros con el grupo nitro, este comportamiento es el mismo para los derivados del anhídrido ftálico, como se observa en la Figura 6.8. Además esta tendencia se mantiene al comparar la capacidad calorífica en fase gaseosa: $C_{p,m}(g)$ 3NFT= $174.29 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $C_{p,m}(g)$ 4NFT= $173.57 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ y $C_{p,m}(g)$ 4MFT= $163.18 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

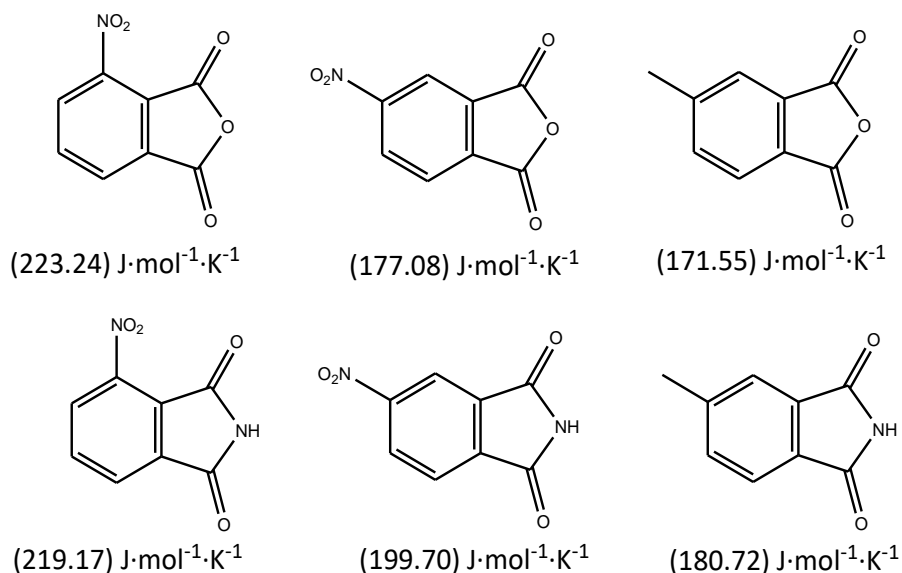


Figura 6.8. Comparación de $C_{p,m}$ (cr) a $T=298.15$ K por pares de derivados del anhídrido ftálico y ftalimida.

La capacidad calorífica de la FTG se comparó con la capacidad calorífica de derivados de la ftalimida con sustituyentes en la posición N: N-hidroxiftalimida, N-hidroximetilftalimida y N-2-hidroxietilftalimida.¹⁰⁵ (Figura 6.9) Se puede observar que en ambas fases la capacidad calorífica de la FTG es menor que el N-2-hidroxietilftalimida, esto se puede deber a que posee 63 modos normales de vibración y mientras que la FTG tiene 60.

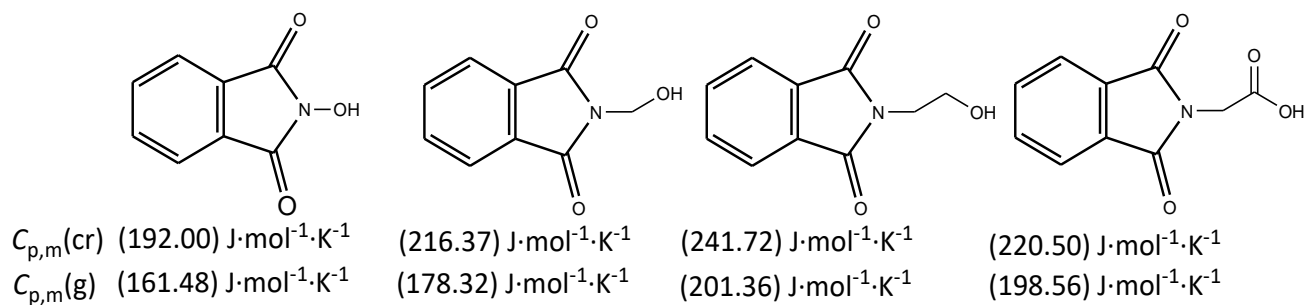


Figura 6.9. Comparación de capacidades caloríficas de derivados de la ftalimida con sustituyentes en la posición N.

6.2 ENERGÍA DE COMBUSTIÓN

Para determinar la energía de combustión en condiciones estándar, es necesario conocer con precisión algunas propiedades físicas de los compuestos en estudio, estas propiedades se muestran en la Tabla 6.5.

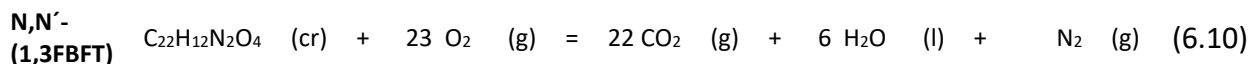
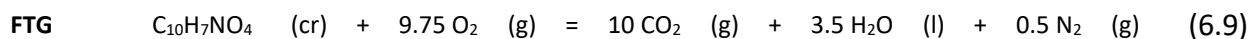
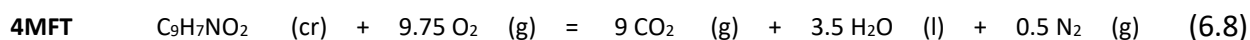
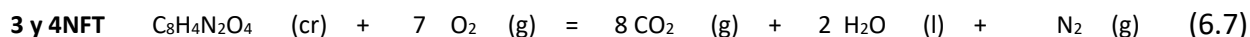


Tabla 6.5. Propiedades físicas de los compuestos usados en el presente trabajo.

Compuesto	CAS	M^a $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	ρ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$(\delta u/\delta p)_T$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$
3NFT	603-62-3	192.139	1.705 ^c	0.2
4NFT	89-40-7	192.139	1.716 ^c	0.2
4MFT	40314-06-5	161.168	1.301 ^d	0.2
FTG	4702-13-0	205.179	1.522 ^d	0.2
N,N'-(1,3-FBFT)	19065-88-4	368.366	1.508 ^d	0.2
Ácido benzoico	65-85-0	122.129	1.32 ^e	0.115 ^e
Algodón	-	28.504	1.50 ^e	0.289 ^e

^a masas molares de acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC 2011. ^b valor obtenido bibliografía (DRX). ¹⁰⁶ ^c valor obtenido bibliografía (DRX).⁹⁵ ^d valor calculado usando el Software de Desarrollo Avanzado de Química (ACD / Labs) V11.02. ^e valor de referencia bibliográfica.¹⁰⁷ ^f valor de referencia bibliográfica.¹⁰⁸

Como ya se ha descrito anteriormente, por medio de la técnica de calorimetría de combustión, se determinó experimentalmente la energía liberada durante el proceso de oxidación completa de la ftalimida y los derivados estudiados. Las reacciones idealizadas se muestran en las ecuaciones 6.7 a 6.10.



Para compuestos que contienen nitrógeno en su estructura química (tal como es el caso de los compuestos estudiados), se lleva a cabo una reacción secundaria, la formación del ácido nítrico acuoso HNO_3 (aq), dado que se requiere la descomposición de éste, se toma en cuenta la reacción de descomposición del ácido, la cual corresponde a la reacción 6.11.¹⁰⁹



La determinación de la cantidad de ácido nítrico se llevó a cabo mediante volumetría, con la neutralización del ácido con una solución de hidróxido de sodio previamente estandarizada. Experimentalmente se obtuvo entre el 8 % y el 12% de la formación del ácido nítrico teórico. Cabe mencionar que el 3NFT antes de su combustión fue sometido al tratamiento térmico



descrito anteriormente. Posterior a cada tratamiento térmico se realizaban análisis por DSC para corroborar la presencia de una sola señal, correspondiente a la fase cristalina mayoritaria.

En la Tabla 6.6 se muestra una combustión representativa de los compuestos estudiados. Las tablas con todos los datos derivados de las combustiones se encuentran en el apéndice D.

El valor de la energía de combustión ($\Delta_c u^\circ$) se determinó utilizando la ecuación 6.11:

$$\Delta_c u^\circ(\text{compuesto}) = \frac{\Delta_{IBP}U + \Delta_{dec}U(\text{HNO}_3) + \Delta_{\Sigma}U - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón}) - m\Delta_c u^\circ(\text{auxiliar})}{m(\text{compuesto})} \quad (6.12)$$

Tabla 6.6. Experimentos de combustión representativos a $T=298.15$ K y $p=0.1$ MPa.

Experimento	3NFT	4NFT	4MFT	FTG	1,3DFTB
m (compuesto)/g	0.046440	1.10300	0.041430	0.038085	0.038498
m (algodón)/g	0.000537	0.00190	0.000592	0.001189	0.000875
m (platino)/g	0.230959	11.50974	0.231415	0.23376	0.233118
ΔT_c /K	0.6546	1.9245	0.8529	0.6324	0.8277
$\epsilon(\text{calor}) (-\Delta T_c)$ /kJ	-0.8388	-19.5051	-1.0929	-0.8103	-1.0605
$\epsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c)$ /kJ	-0.0008	-0.0284	-0.0010	-0.0007	-0.0010
$\Delta_{ign}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{IBP}U$ /kJ	-0.8354	-19.5293	-1.0897	-0.8068	-1.0573
$\Delta_{dec}U(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.0029	0.0525	0.0017	0.0014	0.0040
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0008	0.0088	0.0006	0.0006	0.0007
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón) /kJ	0.0092	0.0325	0.0102	0.0204	0.0150
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (compuesto) /kJ	0.8225	19.4355	1.0772	0.7845	1.0376
$\Delta_c u^\circ$ (compuesto) /kJ·g ⁻¹	-17.7110	-17.6206	-26.0005	-20.5960	-26.9520

En la Tabla 6.7 se puede observar cada uno de los experimentos realizados para los derivados de la ftalimida estudiados en el presente trabajo.

Tabla 6.7. Resultados de $\Delta_c u^\circ$ para los derivados de la ftalimida.

$\Delta_c u^\circ / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$				
3NFT	4NFT	4MFT	FTG	N,N'-(1,3-FBFT)
-17.7110	-17.6206	-26.0005	-20.5960	-26.9520
-17.7163	-17.6267	-26.0171	-20.5856	-26.8948
-17.6692	-17.6274	-25.9848	-20.5742	-26.8421
-17.7000	-17.6239	-25.9976	-20.5906	-26.8809
-17.7016	-17.6241	-26.0026	-20.5668	-26.9139
-17.6977	-17.6041	-26.0480	-20.5704	-26.9115
-17.6671	-17.6238	-25.9695		-26.9222
-17.6676		-26.0236		-26.9090



Continuación de Tabla 6.6

$\langle \Delta_c u^\circ \rangle / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$				
$-(17.6913 \pm 0.0143)$	$-(17.6215 \pm 0.0060)$	$-(26.0055 \pm 0.0171)$	$-(20.5806 \pm 0.0096)$	$-(26.9033 \pm 0.0228)$

La incertidumbre corresponde a dos veces la desviación estándar para obtener un nivel de confianza del 95%.

6.3 ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN Y DE FORMACIÓN EN FASE CRISTALINA

A partir de la energía de combustión específica ($\Delta_c u^\circ$) y con el peso molecular correspondiente de cada compuesto, fue posible determinar la energía molar estándar ($\Delta_c U^\circ_m$), cuyos valores se pueden observar en la Tabla 6.8. Una vez que se obtuvo la energía de combustión, fue posible derivar la entalpía de combustión utilizando la ecuación que relaciona la entalpía y la energía. La entalpía de formación se obtuvo utilizando la metodología descrita en la sección 3.3, a continuación se muestran las ecuaciones utilizadas para los derivados de la ftalimida estudiados en el presente trabajo:

- 3-nitroftalimida y 4-nitroftalimida.

$$\Delta_f H^\circ_m [\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4(\text{cr})] = 8 \Delta_f H^\circ_m [\text{CO}_2(\text{g})] + 2 \Delta_f H^\circ_m [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ_m [\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2(\text{cr})] \quad (6.13)$$

- 4-metilftalimida.

$$\Delta_f H^\circ_m [\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2(\text{cr})] = 9 \Delta_f H^\circ_m [\text{CO}_2(\text{g})] + 3.5 \Delta_f H^\circ_m [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ_m [\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2(\text{cr})] \quad (6.14)$$

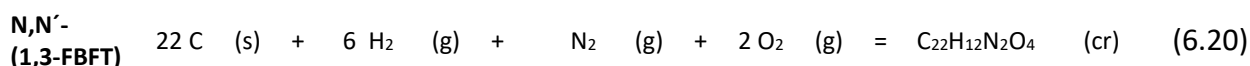
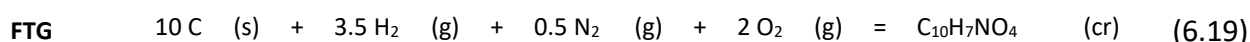
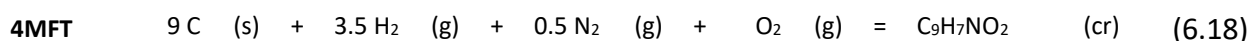
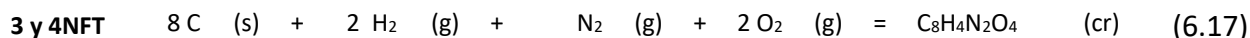
- N-ftaloilglicina.

$$\Delta_f H^\circ_m [\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_4(\text{cr})] = 10 \Delta_f H^\circ_m [\text{CO}_2(\text{g})] + 3.5 \Delta_f H^\circ_m [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ_m [\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_4(\text{cr})] \quad (6.15)$$

- N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.

$$\Delta_f H^\circ_m [\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4(\text{cr})] = 22 \Delta_f H^\circ_m [\text{CO}_2(\text{g})] + 6 \Delta_f H^\circ_m [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ_m [\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_4(\text{cr})] \quad (6.16)$$

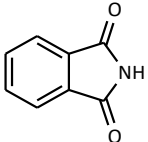
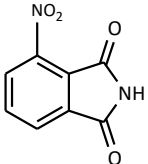
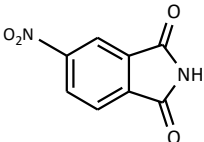
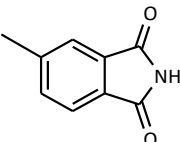
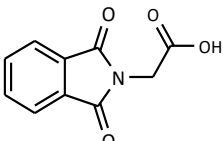
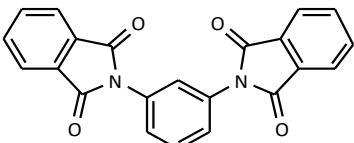
Además, a partir de las ecuaciones anteriores, fue posible determinar las reacciones de formación en fase cristalina de cada uno de los compuestos estudiados:





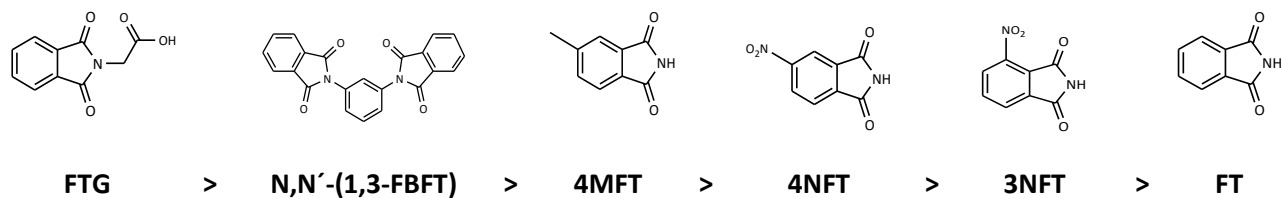
En la Tabla 6.8 se muestran los valores de las entalpías estándar de combustión y formación de todos los compuestos estudiados. Como ya se mencionó anteriormente, de todos ellos, sólo la ftalimida ya ha sido estudiada por otros grupos de investigación.

Tabla 6.8. Resultados de energía y entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar en fase cristalina $T=298.15$ K.

Compuesto	Estructura	$\frac{\Delta_c U_m^0(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_c H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
FT		-3545.2 ± 1.3^a	-3544.6 ± 1.3^a	-318.0 ± 1.7^a
3NFT		-3399.2 ± 5.6	-3394.2 ± 5.6	-325.5 ± 6.0
4NFT		-3385.8 ± 1.6	-3380.8 ± 1.6	-338.9 ± 2.6
4MFT		-4191.3 ± 6.7	-4191.9 ± 6.7	-350.1 ± 6.8
FTG		-4222.7 ± 6.5	-4220.8 ± 6.5	-714.7 ± 6.6
N,N'-(1,3-FBFT)		-9910.3 ± 16.7	-9910.3 ± 16.7	-461.9 ± 16.9

^a Valor de referencia bibliográfica.⁴³ Las incertidumbres corresponden a la incertidumbre expandida con el nivel de confianza del 95 %, incluyendo las contribuciones del ácido benzoico, energía de combustión del algodón. Para $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$, incluye las incertidumbres de la entalpía de formación del agua y del dióxido de carbono.

La tendencia observada en valores negativos de la entalpía de formación en fase cristalina es la siguiente:



Como se puede observar, el compuesto que presenta una entalpía de formación más negativa es para la FTG y el compuesto con un valor más positivo de la misma propiedad, es para la estructura química base. Para realizar el análisis de cómo influye el grupo en la estructura química base, se realizó el análisis con esta propiedad pero en fase gaseosa.

Por otro lado, comparando el anhídrido ftálico⁵¹ y la ftalimida⁴³ así como sus derivados con sustituyentes con grupo nitro y metilo en las posiciones ya mencionadas, tal como se muestra en la Figura 6.10, se puede observar que tienen la misma tendencia, es decir es más negativo al tener el grupo metilo en la posición 4, seguido por el grupo nitro en la posición 4, posteriormente por el sustituido con el grupo nitro en posición 3 y finalmente la estructura química base.⁴⁸

Desde otro punto de vista, al comparar los pares de derivados con el mismo sustituyente, esto con el fin de determinar la contribución energética cuando se sustituye el grupo anhídrido (CO-O-CO) por el grupo imida (CO-NH-CO), se obtuvo un incremento promedio de (158.5 ± 9.9) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, el valor del incremento entálpico entre la ftalimida y el anhídrido ftálico no se encuentra dentro de este promedio.

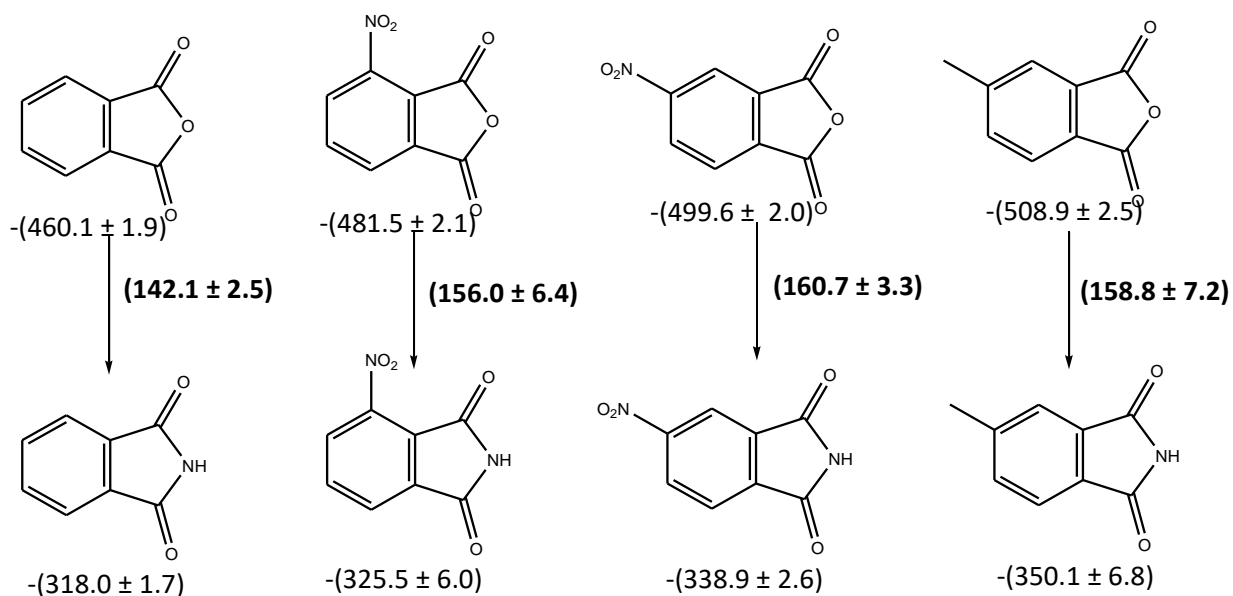


Figura 6.10. Incrementos entálpicos en fase cristalina por pares de derivados de ftalimida y anhídrido ftálico, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



6.4 ENTALPÍA DE SUBLIMACIÓN

Las entalpías de cambio de fase, vaporización y sublimación, se determinaron usando termogravimetría. Como los compuestos 4MFT y N,N'-(1,3-FBFT) subliman lo suficiente, se determinaron sus entalpías de sublimación a la temperatura media del experimento, $\Delta_{cr}^g H (T_m)$. Además para el 4MFT, también se determinó su entalpía de vaporización, $\Delta_1^g H (T_m)$. Para el caso de los compuestos 3NFT, 4NFT y FTG sólo se determinaron sus $\Delta_1^g H (T_m)$, porque prácticamente no sublimaron en las condiciones manejadas en el análisis termogravimétrico. En las Figuras 6.11-6.15 se muestra un termograma representativo para cada uno de los compuestos estudiados. La línea continua (—) representa la pérdida de masa, la línea segmentada (- - - -) representa el flujo de calor y la línea discontinua (- · - · -) la derivada de la masa respecto al tiempo. Por otro lado en las tablas del apéndice E se muestran los valores derivados de la termogravimetría.

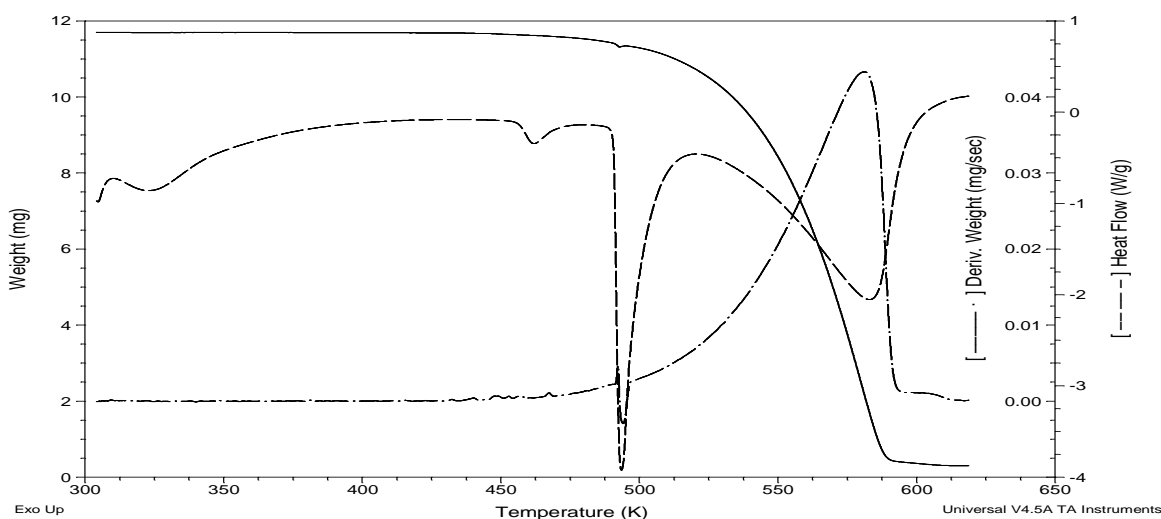


Figura 6.11. Termograma representativo de TG/DSC de la 3-nitroftalimida.

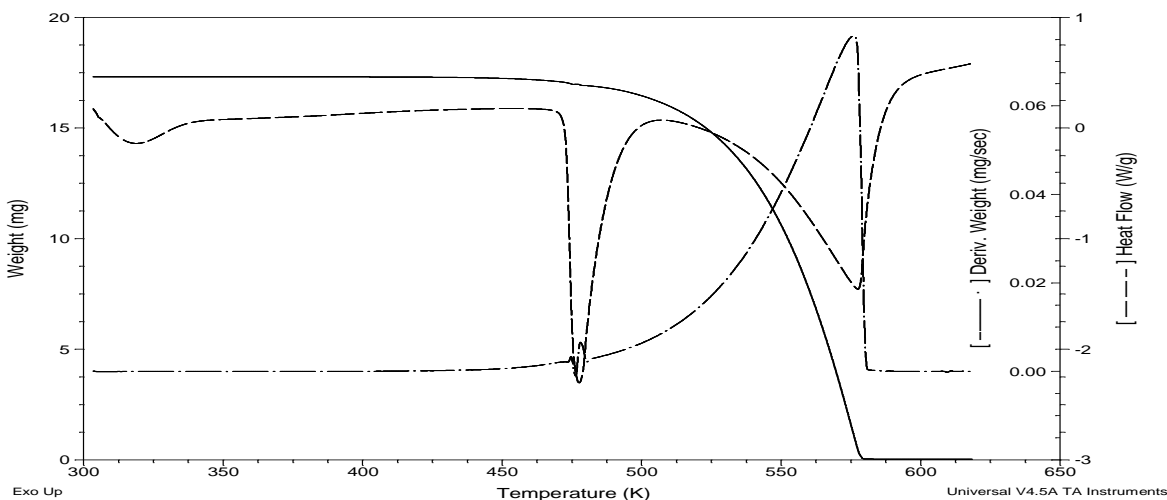


Figura 6.12. Termograma representativo de TG/DSC de la 4-nitroftalimida.

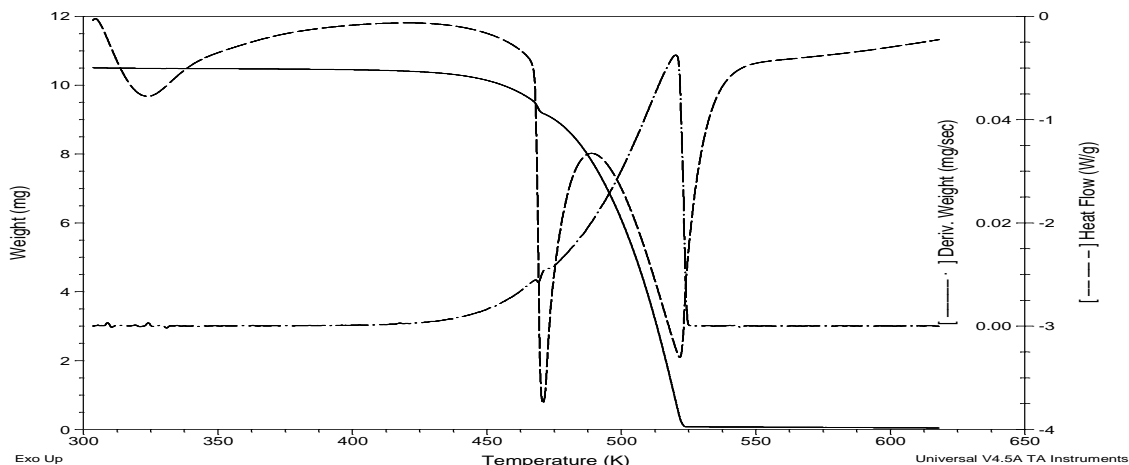


Figura 6.13. Termograma representativo de TG/DSC de la 4-metilftalimida.

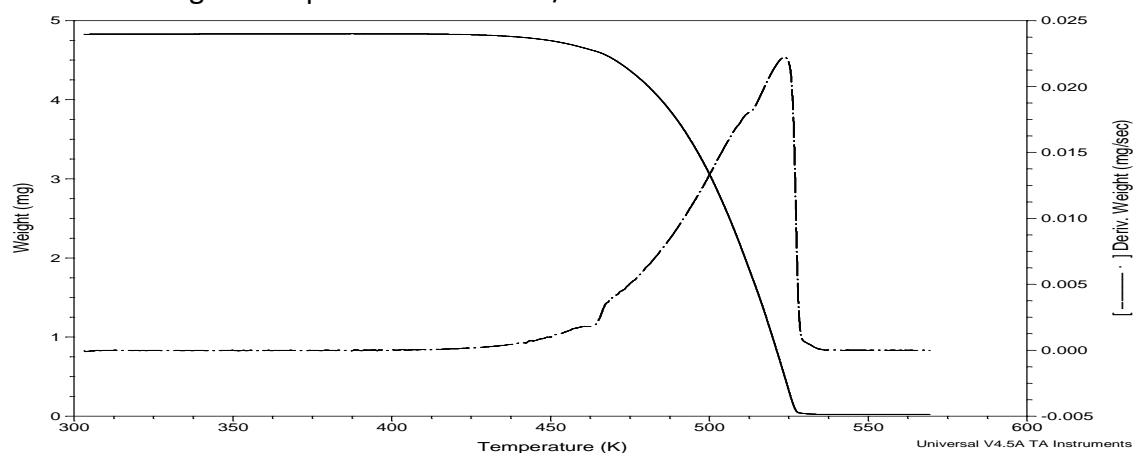


Figura 6.14. Termograma representativo de TG de la N-ftaloilglicina.

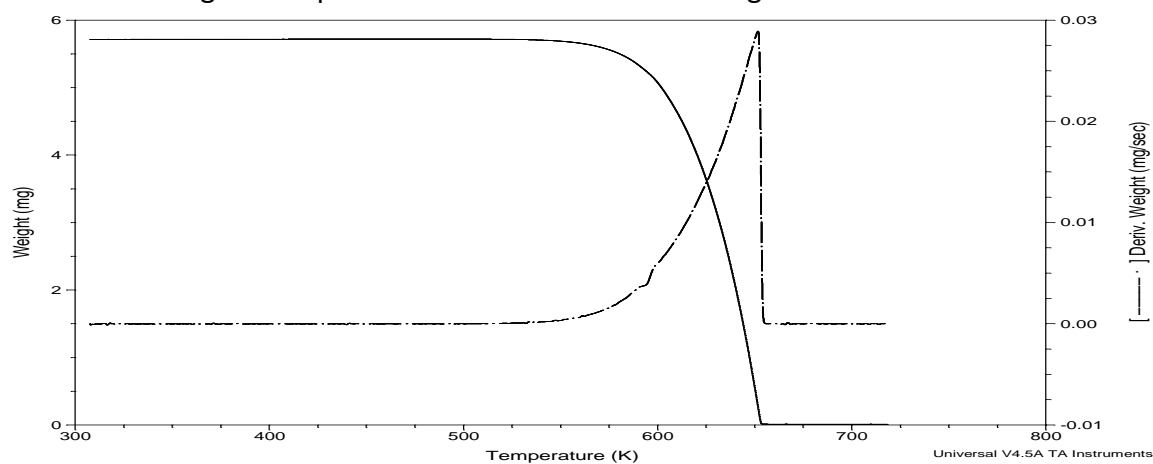


Figura 6.15. Termograma representativo de TG del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.

Dado que el equipo Q500 no está acoplado a DSC, fue necesario realizar experimentos de DSC para la FTG y la N,N'-(1,3-FBFT), para garantizar que solo se esté llevando a cabo un cambio de fase y no una descomposición.



En la Tabla 6.9 se muestran las ecuaciones con sus respectivas incertidumbres, de las cuales se obtuvieron los valores de entalpía de cambio de fase a temperatura media (T_m), recordando que ésta es la temperatura promedio a la cual se hace la determinación de la entalpía de cambio de fase.

Tabla 6.9. Entalpías de cambio de fase, con sus respectivas ecuaciones e incertidumbres.

compuesto	serie	Ecuación	r^2	σ_m	σ_b	$\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
3NFT	1	$\text{Ln } \nu = 16.26 - 10,580.94/T$	0.9977	168.94	0.33	88.0 ± 1.4
	2	$\text{Ln } \nu = 16.66 - 10,802.06/T$	0.9985	139.16	0.27	89.8 ± 1.2
	3	$\text{Ln } \nu = 17.09 - 11,017.57/T$	0.9992	104.93	0.20	91.6 ± 0.9
	4	$\text{Ln } \nu = 16.66 - 10,889.32/T$	0.9987	130.69	0.25	90.5 ± 1.1
$\langle \Delta_{\gamma}^{\beta} H_m(515 \text{ K}) \rangle = 90.4 \pm 2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
4NFT	1	$\text{Ln } \nu = 16.87 - 10,544.71/T$	0.9994	86.25	0.17	87.7 ± 0.7
	2	$\text{Ln } \nu = 16.87 - 10,526.88/T$	0.9996	73.49	0.14	87.5 ± 0.6
	3	$\text{Ln } \nu = 17.12 - 10,653.72/T$	0.9989	117.80	0.23	88.6 ± 1.0
$\langle \Delta_{\gamma}^{\beta} H_m(515 \text{ K}) \rangle = 87.8 \pm 1.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
4MFT	1	$\text{Ln } \nu = 23.49 - 12,712.76/T$	0.9921	429.11	0.95	105.7 ± 1.3
	2	$\text{Ln } \nu = 22.37 - 12,225.09/T$	0.9997	75.33	0.17	101.6 ± 0.6
	3	$\text{Ln } \nu = 22.79 - 12,424.33/T$	0.9999	33.33	0.07	103.3 ± 0.3
$\langle \Delta_{\text{cr}}^{\beta} H_m(452 \text{ K}) \rangle = 103.1 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
FTG	1	$\text{Ln } \nu = 15.85 - 9,662.70/T$	0.9996	64.11	0.13	80.9 ± 0.4
	2	$\text{Ln } \nu = 16.43 - 9,933.34/T$	0.9996	22.34	0.05	82.6 ± 0.2
	3	$\text{Ln } \nu = 16.54 - 9,988.48/T$	0.9985	116.22	0.24	82.6 ± 0.2
$\langle \Delta_{\gamma}^{\beta} H_m(475 \text{ K}) \rangle = 82.3 \pm 0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
N,N'-(1,3-FBFT)	1	$\text{Ln } \nu = 25.57 - 18,755.84/T$	0.9996	134.75	0.23	155.9 ± 1.2
	2	$\text{Ln } \nu = 25.82 - 18,937.59/T$	0.9998	83.37	0.14	157.4 ± 0.7
	3	$\text{Ln } \nu = 25.97 - 19,021.87/T$	0.9998	83.37	0.14	158.1 ± 0.7
$\langle \Delta_{\text{cr}}^{\beta} H_m(579 \text{ K}) \rangle = 157.4 \pm 1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

donde σ_m y σ_b representa la desviación estándar de la pendiente y del intercepto, respectivamente. La incertidumbre asociada a la entalpía de cambio de fase corresponde a $\sigma_i = \sigma_m \cdot R$, donde R es la constante universal de los gases.



Una vez que se han obtenido los valores a una temperatura promedio experimental, es necesario realizar las correcciones correspondientes para obtener la entalpía de sublimación a la $T=298.15$ K. El procedimiento realizado para obtener la $\Delta_l^g H$ (298.15 K) es el siguiente:

- El valor de entalpía de $\Delta_l^g H (T_m)$ es corregido a la temperatura de fusión (T_{fus}), utilizando la ecuación 6.21, la cual proviene de la ecuación de Kirchoff:

$$\Delta_l^g H_m (T_{fus}) = \Delta_l^g H_m (T_m) - \int_{T_{fus}}^{T_m} [C_{p,m}(g) - C_{p,m}(l)] dT \quad (6.21)$$

Debido a que no se conoce la capacidad calorífica fase líquida de los isómeros de la FTG, se hizo uso de la ecuación propuesta por Chickos S. J. y colaboradores,¹¹⁰ donde la diferencia $[C_{p,m}(g) - C_{p,m}(l)]$ es aproximadamente $-64.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

- Una vez obtenida la entalpía de vaporización a la temperatura de fusión, la entalpía de sublimación a la temperatura de fusión se calcula haciendo uso de la ecuación 6.22:

$$\Delta_{cr}^g H (T_{fus}) = \Delta_l^g H (T_{fus}) + \Delta_{cr}^l H (T_{fus}) \quad (6.22)$$

- A partir del valor de $\Delta_{cr}^g H (T_{fus})$, se calcula su respectivo valor a $T=298.15$ K, mediante la ecuación 6.23:

$$\Delta_{cr}^g H_m (298.15 \text{ K}) = \Delta_{cr}^g H_m (T_{fus}) - \int_{298.15 \text{ K}}^{T_{fus}} [C_{p,m}(g) - C_{p,m}(cr)] dT \quad (6.23)$$

Para el caso de los compuestos cuya entalpía de sublimación, $\Delta_{cr}^g H (T_m)$, fue determinada, solo fue necesario calcular el valor respectivo a la temperatura de 298.15 K, utilizando la ecuación 6.24:

$$\Delta_{cr}^g H_m (298.15 \text{ K}) = \Delta_{cr}^g H_m (T_m) - \int_{298.15 \text{ K}}^{T_m} [C_{p,m}(g) - C_{p,m}(cr)] dT \quad (6.24)$$

El valor de $[C_{p,m}(g) - C_{p,m}(cr)]$, se pudo calcular a partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo. Esto debido a que se determinaron las ecuaciones de dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura, tanto en fase cristalina y como en fase gaseosa. Las primeras se obtuvieron experimentalmente y están descritas por las ecuaciones 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 y 6.6 para la 3NFT, 4NFT, 4MFT, FTG y N,N'-(1,3-FBFT), respectivamente. Las correspondientes a la fase gaseosa se obtuvieron por cálculos teóricos, las cuales están descritas por las ecuaciones 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 y 5.16 para la 3NFT, 4NFT, 4MFT, FTG y N,N'-(1,3-FBFT) respectivamente.

El cálculo de $\Delta_{cr}^g H_m (298.15 \text{ K})$ también se realizó utilizando el valor propuesto por Chickos S. J. y colaboradores,¹¹⁰ donde la diferencia $[C_{p,m}(g) - C_{p,m}(cr)]$ es aproximadamente de $-32.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, esto con fines comparativos y para determinar el error cuando se utiliza esta relación de capacidades caloríficas en esta familia de compuestos.

Los valores entalpía de cambio de fase de los derivados de la ftalimida a T_m , T_{fus} y a 298.15 K, se muestran en la Tabla 6.10.



Tabla 6.10. Entalpías de sublimación a 298.15 K de la ftalimida y de sus derivados.

Compuesto	$\Delta_l^g H_m(T_{fus})$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g H_m(T_{fus})$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g H_m(298.15\text{ K})^a$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g H_m(298.15\text{ K})^b$ kJ·mol ⁻¹
FT	-	-	106.9 ± 1.2 ^c	-
3NFT	91.9 ± 2.2	117.3 ± 2.4	130.5 ± 2.9	123.4 ± 2.9
4NFT	90.4 ± 1.4	119.0 ± 1.6	122.6 ± 2.4	124.6 ± 2.4
4MFT	-	-	104.2 ± 2.1	108.7 ± 2.1
FTG	82.8 ± 0.6	110.5 ± 0.7	118.3 ± 2.3	115.9 ± 2.3
N,N'-(1,3-FBFT)	-	-	175.5 ± 3.2	166.4 ± 3.2

^a valor obtenido a partir de las capacidades caloríficas experimentales y teóricas. ^b valor obtenido utilizando ecuación propuesta por Chickos. ^c valor obtenido de referencia bibliográfica (Efussion de Knudsen).⁴³ La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida para obtener el 95 % de confianza, incluyendo las contribuciones de $u(\Delta_{cr}^l H)$ y la incertidumbre de la validación del método.

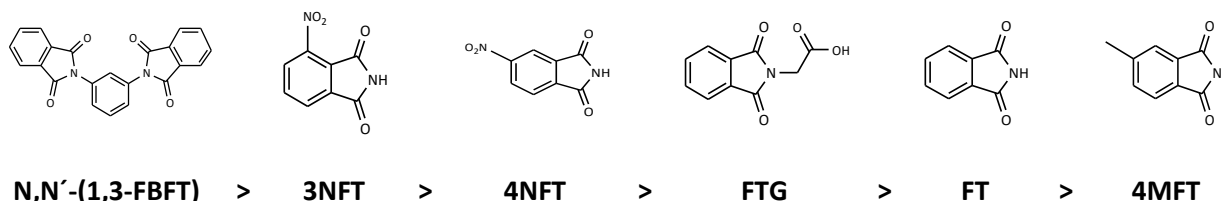
Con el fin de conocer el porcentaje de error aproximado que se obtienen al utilizar la ecuación propuesta por Chickos, se realizó una comparación de los valores determinados a partir de las ecuaciones de $C_{p,m}(T)$ y los calculados con las ecuaciones propuestas por Chickos. Se puede observar que se obtuvieron los errores del 5.4 %, 1.6 %, 4.3%, 2% y 5.2%, para la 3NFT, 4NFT, 4MFT, FTG y N,N'-(1,3-FBFT), respectivamente. En promedio para estos compuestos, el error al calcular la entalpía de fusión por las ecuaciones de Chickos, es del 3.7%.

Para el compuesto 4MFT se observó una pérdida de masa después de su punto de fusión, por lo que también se pudo obtener su entalpía de vaporización a partir de los mismos experimentos de TG. En el termograma correspondiente se puede observar, que hay pérdida de masa (aproximadamente el 10 %) antes de la fusión, pero también hay una pérdida considerable de masa dada por la vaporización (aproximadamente del 30 %) sin descomponerse. Razón por la cual fue posible determinar su entalpía de vaporización en el intervalo de temperatura de 480 K a 500 K tal como se muestra en el apéndice E. El cálculo de su entalpía de sublimación se realizó usando las ecuaciones, 6.23 a 6.25. Siguiendo este procedimiento se obtuvo un valor de $\Delta_{cr}^g H(298.15\text{ K}) = (106.7 \pm 1.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se puede observar que comparando con el valor obtenido directamente de la sublimación, hay una diferencia de $2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta diferencia puede deberse a la relación usada de $[C_{p,m}(g) - C_{p,m}(l)]$. Para el N,N'-(1,3-FBFT) se observó el mismo comportamiento del 4MFT, es decir, se observó una pérdida de masa después del punto de fusión, por lo que se determinó su entalpía de sublimación utilizando la entalpía de vaporización y fusión. Para este compuesto se realizó un solo experimento, la entalpía de vaporización se determinó en el intervalo de temperatura (600-610) K, los valores se muestran en apéndice E. Se obtuvo un



valor de $\Delta_{cr}^g H$ (298.15 K) = (178.8 ± 1.0) kJ·mol⁻¹, se puede observar que hay una diferencia de 3.3 kJ·mol⁻¹. Este valor está dentro de la incertidumbre reportada, por lo cual se puede confirmar que la pérdida de masa corresponde al cambio de fase y al menos hasta la temperatura de 610 K no hay descomposición.

La magnitud de la entalpía de sublimación de un compuesto depende de la intensidad de sus interacciones intermoleculares en fase cristalina, la cual depende a su vez de su estructura molecular. Comparando las entalpías de sublimación a 298.15 K para todos los compuestos estudiados, se puede observar que la tendencia de la entalpía de sublimación es la siguiente:



Esta tendencia se explica en función de las interacciones intermoleculares que se presentan por enlaces de hidrógeno, ya que tanto la ftalimida, como sus derivados estudiados, tienen grupos funcionales con la capacidad de formar este tipo de enlaces intermoleculares. El compuesto que presenta una mayor entalpía de sublimación es el N,N'-(1,3-FBFT), para este compuesto no existen reportes cristalográficos, sin embargo se puede inferir que forma enlaces de hidrógeno C-H•••O=C. Para el caso de los isómeros con el grupo nitro sí se encuentran reportados estudios de difracción de rayos X realizados por Glidewell y colaboradores.⁹⁵ En los estudios realizados se puede observar que las moléculas de 3NFT forman una especie de lámina, al presentarse tres tipos de enlaces de hidrógeno intermoleculares: N-H•••O=C, C-H•••O (del grupo nitro) y C-H•••O (de un carbonilo); también encontraron que esta especie de láminas se unen por pares a través de enlaces π - π .

En el caso del 4NFT, también se forma una "lámina" al unirse las moléculas por un enlace de hidrógeno bifurcado, N-H•••(O)₂ y dos enlaces independientes C-H•••O, uno con el oxígeno del grupo nitro y otro con el de un grupo carbonilo. El hecho de que la $\Delta_{cr}^g H$, sea mayor para el isómero 3NFT, en comparación con el 4NFT, puede deberse a la presencia del enlace de hidrógeno bifurcado, que muy probablemente sea de menor fuerza.

Para el caso de la FTG, sí se encontraron reportes de su estudio por difracción de rayos X,¹¹¹ en el cual se pueden observar que solo existen dímeros entre los grupos -COOH.

En la FT¹⁰⁶ sí se puede observar que se forman enlaces de hidrógeno, donde participan el hidrógeno de la imida, e hidrógenos del anillo aromático: N-H•••O=C y C-H•••O=C con distancias desde 2.20 Å hasta de 2.56 Å, esta distancia es mayor que los que se forman isómeros con los grupos nitro (desde 1.99 Å hasta 2.14 Å), los cuales podrían influir en que se necesite menor energía para romperlos.

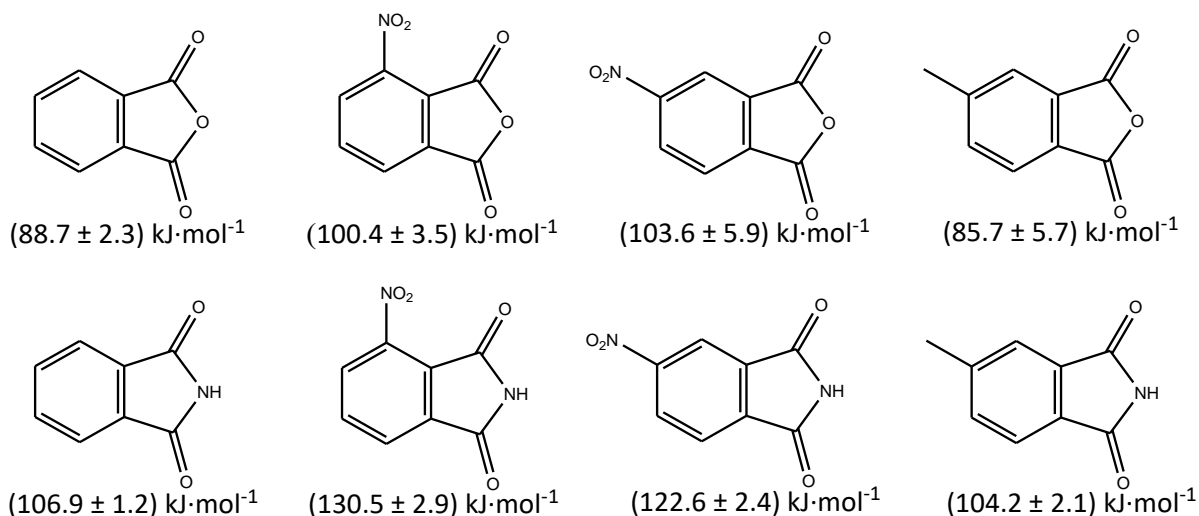


Figura 6.17. Comparación de entalpías de sublimación por pares de derivados del anhídrido ftálico y ftalimida.

6.4.1 ESTABILIDAD TÉRMICA DE N,N'-(1,3-FENILEN)BISFTALIMIDA

Debido a que el compuesto N,N'-(1,3-FBFT) es un monómero que puede servir a nivel industrial, en específico como materia prima para la elaboración de polímeros, se realizó un análisis de su estabilidad térmica mediante un estudio termogravimétrico. Este análisis puede ser de utilidad para la optimización de algún proceso donde se involucre este compuesto.

Howell y colaboradores,¹⁷ además de sintetizar, reportaron la estabilidad térmica de un compuesto similar al N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida, el N,N'-(1,3-fenilen)bis-4-nitroftalimida, el cual en estructura química es similar al compuesto estudiado, con la diferencia de tener dos grupos nitro en el grupo ftalimido en posición cuatro. A continuación se describen y comparan las estabilidades térmicas de ambos monómeros.

Para el caso del N,N'-(1,3-FBFT) se observa que desde la temperatura ambiente hasta 275 °C se mantiene estable el compuesto sin presentar pérdida de masa. En una segunda etapa se observa una pérdida de masa debida a la sublimación, desde 275° hasta su punto de fusión y finalmente una vez que pasa a fase líquida esta no permanece estable, si no que se transforma en la fase gaseosa (Figura 6.18).

Para el caso del monómero con el grupo nitro en posición 4, el autor reporta las siguientes condiciones experimentales: una velocidad de calentamiento de 5.0 K·min⁻¹ y un flujo de nitrógeno de 50.0 cm³·min⁻¹. En la Figura 6.19 se puede observar dos procesos de descomposición, el primero de ellos es a 184°C y el segundo a 312°C, cabe mencionar que el punto de fusión de la N,N'-(1,3-fenilen)bis-4-nitroftalimida es de 357 °C.

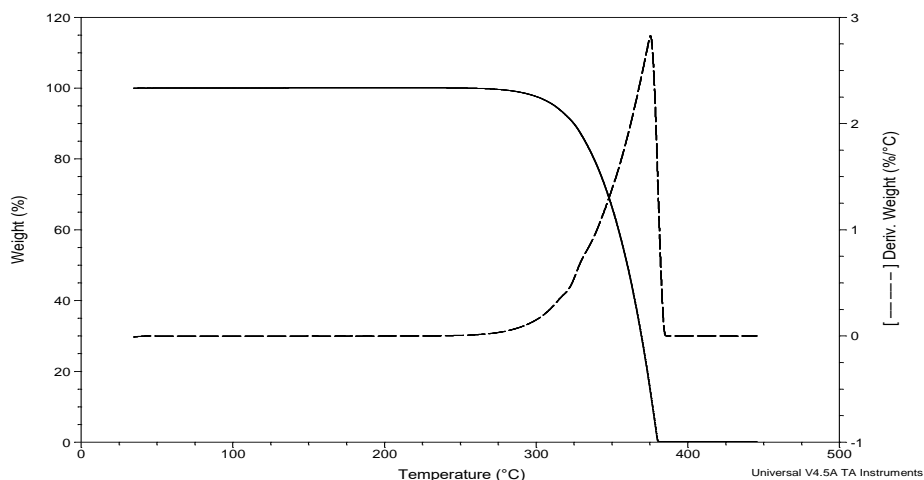


Figura 6.18. Termograma obtenido por termogravimetría del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.

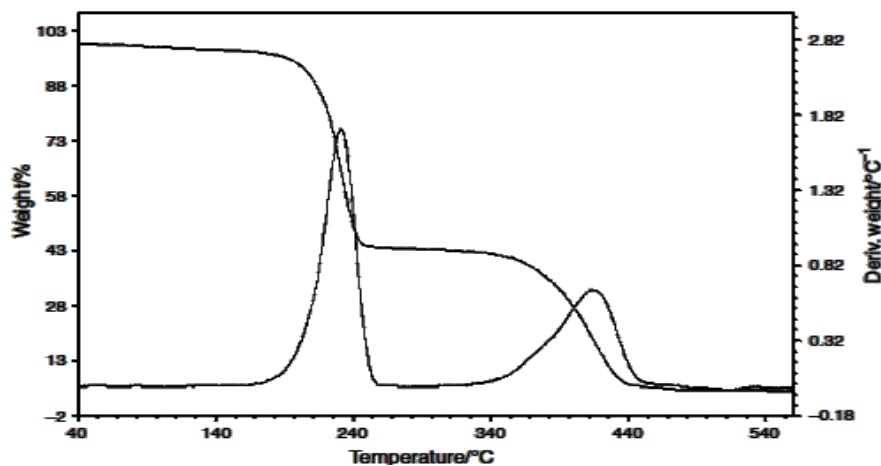


Figura 6.19. Termograma obtenido por termogravimetría del N,N'-(1,3-fenilen)bis-4-nitroftalimida.

6.5 ENTALPÍA DE FORMACIÓN EN FASE GASEOSA EXPERIMENTAL

Para determinar la entalpía de formación en fase gaseosa, $\Delta_f H^\circ_m (g)$, se utiliza la ecuación 6.24. A partir de esta ecuación, se pueden obtener las correspondientes reacciones estándar de formación en fase gaseosa de los compuestos estudiados, ésta se muestran en las ecuaciones 6.26 a la 6.29. Los valores obtenidos de esta propiedad se exponen en la Tabla 6.11. Además en esta tabla se hace un compendio de las $\Delta_f H^\circ_m (cr)$ y $\Delta_{cr}^g H_m$.

$$\Delta_f H^\circ_m [\text{comp} (g), T= 298.15 \text{ K}] = \Delta_f H^\circ_m [\text{comp} (cr), T= 298.15 \text{ K}] + \Delta_{cr}^g H (\text{comp}, T= 298.15 \text{ K}) \quad (6.25)$$

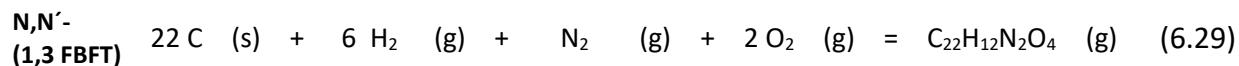
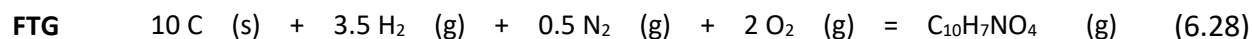
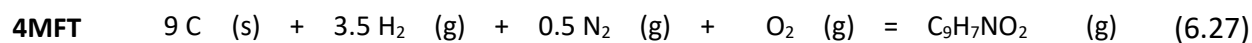
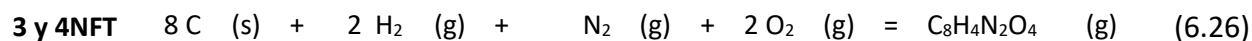
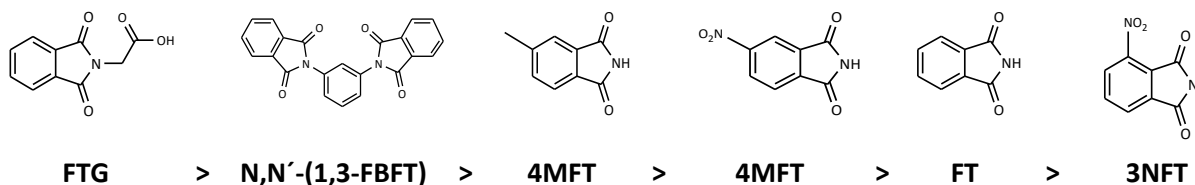


Tabla 6.11. Entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa a $T=298.15 \text{ K}$.

Compuesto	Estructura	$\frac{\Delta_f H_m^{\circ}(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m(298.15 \text{ K})^{\text{a}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
FT		$-318.0 \pm 1.7^{\text{b}}$	$-106.9 \pm 1.2^{\text{b}}$	$-211.1 \pm 2.1^{\text{b}}$
3NFT		-325.5 ± 6.0	130.5 ± 2.9	-195.0 ± 6.7
4NFT		-338.9 ± 2.6	122.6 ± 2.4	-216.3 ± 3.5
4MFT		-350.1 ± 6.8	104.2 ± 2.1	-245.9 ± 7.1
FTG		-714.7 ± 6.6	118.3 ± 2.3	-596.4 ± 7.0
N,N'-(1,3-FBFT)		-461.9 ± 16.9	175.5 ± 3.2	-286.4 ± 17.2

^a valor obtenido a partir de las capacidades caloríficas experimentales y teóricas. ^b valor obtenido de referencia bibliográfica.⁴³

La tendencia observada, con respecto al valor más negativo, para la entalpía estándar de formación en fase gaseosa es:



Esta tendencia se puede deber a que los grupos carboxilo, fenilftalimida y metilo son grupos electro donadores, es decir ceden densidad electrónica a la estructura química, favoreciendo así la deslocalización electrónica y por tanto la estabilidad termodinámica (esto se confirma más adelante, al analizar los valores de la energía de Gibbs de formación). Para el caso de los derivados con el grupo nitro, la 4NFT es más negativa que la estructura química base por $5.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, caso contrario para la 3NFT la cual es más positiva que la ftalimida por $16.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, esto puede deberse a que el grupo nitro, por su carácter electroatractor, le quitan densidad electrónica a la estructura química base, además de que en el caso del 3NFT existe una repulsión entre el grupo NO_2 y $\text{C}=\text{O}$, (esto se corroboró por análisis orbitales de enlace natural, NBO). Para determinar la estabilidad relativa de los compuestos en estudios se determinó su Energía de Gibbs, cuyos resultados se mostrarán más adelante.

Por otro lado, al comparar la $\Delta_f H_m^0(\text{g})$ de la ftalimida con los derivados estudiados en este trabajo, se determinó el incremento entálpico de cada grupo funcional; estas diferencias de entalpía se muestran en la Figura 6.20. Para los grupos nitro se obtuvo un incremento de $(16.1 \pm 7.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y de $-(5.2 \pm 4.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para las posiciones 3 y 4 respectivamente; el grupo metilo aporta $-(34.8 \pm 7.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; y finalmente para el grupo CH_2COOH el incremento es de $-(385.3 \pm 7.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; restándole a este valor la contribución del $\text{C}(\text{H})_2(\text{CO})\text{C}_b$, -16.20 , la contribución del COOH es de $-(368.9 \pm 7.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. De acuerdo con la literatura,¹¹³ las contribuciones de grupo para la $\Delta_f H_m^0(\text{g})$ son de $-1.45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $-42.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el grupo nitro y metilo, respectivamente, los cuales son valores semejantes a los incrementos obtenidos en este trabajo. Con respecto al grupo funcional COOH , el incremento obtenido es congruente con lo observado en otros compuestos: cuando el benceno¹¹⁴ pasa a ácido benzoico es de $-(378.5 \pm 1.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,^{115,116} cuando pasa a diácido ftálico^{117,118} el incremento es de $-(367.6 \pm 2.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y cuando pasa a ácido trimelítico es de $-(371.0 \pm 3.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;⁴⁸ El incremento en promedio para estos tres compuestos es de $-(372.4 \pm 4.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, el cual corresponde con el valor obtenido en este trabajo, $-(368.9 \pm 7.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

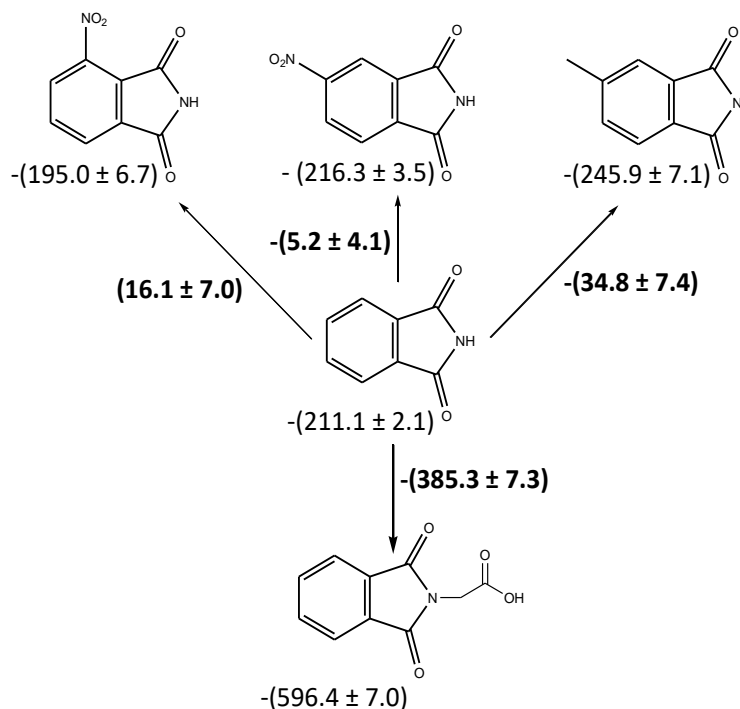


Figura 6.20. Incrementos entálpicos en fase gaseosa de los derivados de la ftalimida, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Con respecto a la entalpía de formación en fase gaseosa del N,N' -(1,3-FBFT), su valor fue utilizado para determinar el incremento entálpico cuando a la fenilftalimida se le adiciona una molécula de ftalimida en posición meta, este procedimiento se muestra en la Figura 6.21. El valor reportado de la *N*-fenilftalimida es de $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) = -(84.7 \pm 3.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,⁴⁴ tal que con este valor se encontró un incremento entálpico de $(126.4 \pm 4.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, el signo positivo de ese incremento se debe a que el anillo aromático le quita densidad electrónica a la ftalimida, ya que éste se considera un grupo electroattractor. Ahora bien, analizando el incremento entálpico cuando a la *N*-fenilftalimida se le adiciona un grupo ftalimido en la posición meta, es decir al obtener el N,N' -(1,3-FBFT), se observa que hay un incremento de $-(201.7 \pm 17.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor que es similar al valor de $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ de la ftalimida reportada por Ribeiro.

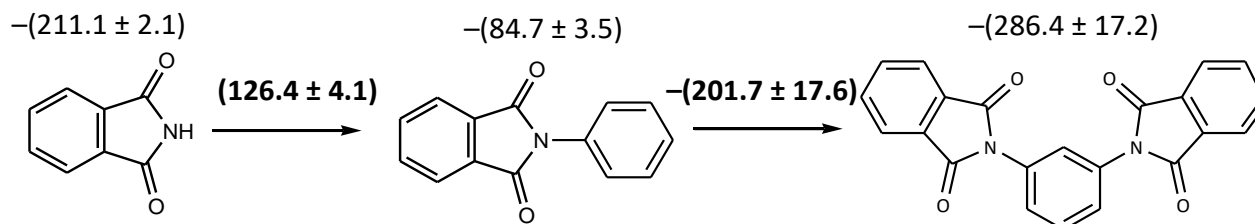


Figura 6.21. Incrementos entálpicos fase gaseosa cuando a la ftalimida se le adiciona un grupo fenilo en la posición *N*, y cuando a ésta se le adiciona una ftalimida en posición meta, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Ahora bien, comparando los valores obtenidos por pares de derivados de la ftalimida y del anhídrido ftálico, tal como se muestra en la Figura 6.22, se observó que los derivados del anhídrido ftálico presentan la misma tendencia, es decir es más negativo al tener el grupo metilo en la posición 4, seguido por el grupo nitro en la posición 4, posteriormente por el sustituido con el grupo nitro en posición 3 y finalmente la estructura química base. Para realizar el análisis de estabilidad relativa a las condiciones de presión y temperatura constante, se determinó la energía de Gibbs, la cual se discutirá posteriormente. Por otra parte, si se comparan los pares de derivados con el mismo sustituyente, se obtiene la contribución energética cuando se sustituye el grupo anhídrido (CO-O-CO) por el grupo imida (CO-NH-CO), ésta tuvo un valor promedio de (181.0 ± 13.2) kJ·mol⁻¹, nuevamente la contribución en la estructura química base no se encuentra dentro de este promedio.

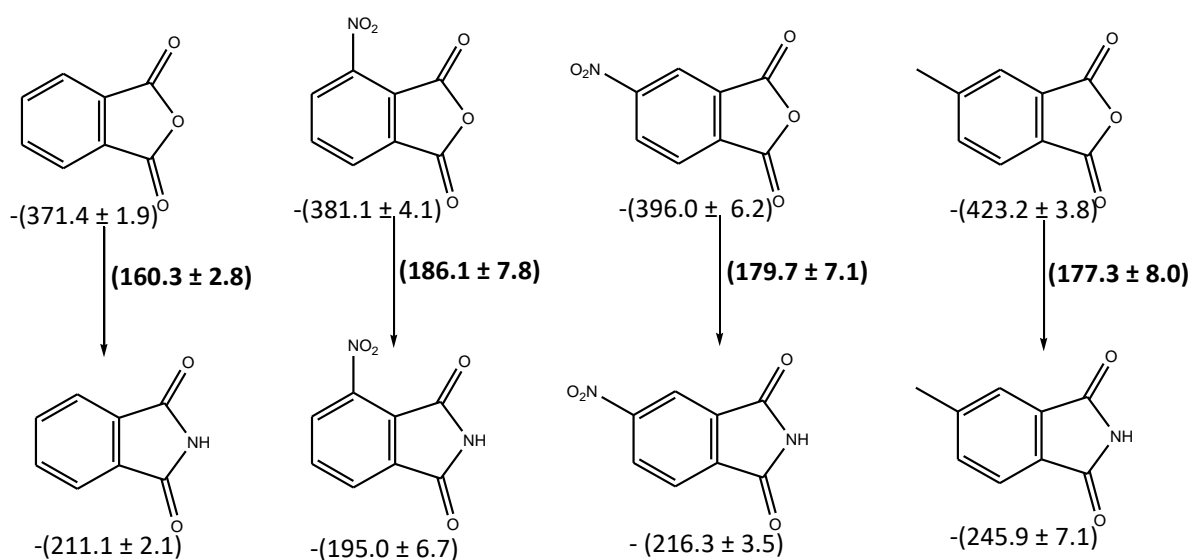


Figura 6.22. Incrementos entálpicos en fase gaseosa de los derivados de la ftalimida y anhídrido ftálico, todos los valores en kJ·mol⁻¹.

Por otro lado, se comparó la entalpía de formación en fase gaseosa de tres estructuras químicas base: el anhídrido ftálico, ftalimida⁴³ e Indandiona.¹¹⁹ Esto se llevó a cabo para observar el incremento entálpico cuando se cambia el heteroátomo y por supuesto su electronegatividad. Se pudo observar que entre más electronegativo es el átomo del ciclo, de acuerdo a la escala de Paulling, 3.5 para el O, 2.5 para el N y finalmente 2.0 para el C,¹²⁰ más negativa será su entalpía de formación en fase gaseosa tal como se muestra en la Figura 6.23.

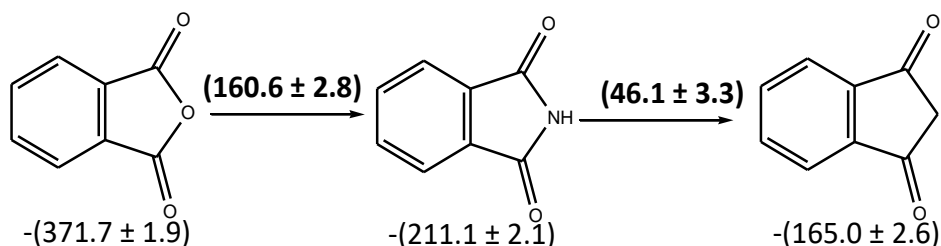


Figura 6.23. Incrementos entálpicos del anhídrido ftálico, ftalimida e Indandiona, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dado que la ftalimida y sus derivados se pueden obtener a partir de los derivados del diácido correspondiente, se determinó el incremento entálpico cuando se pasa del diácido ftálico a la ftalimida, dicho proceso se muestra en la Figura 6.24. Obteniendo así un valor promedio de $-(453.8 \pm 12.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a partir de los derivados.

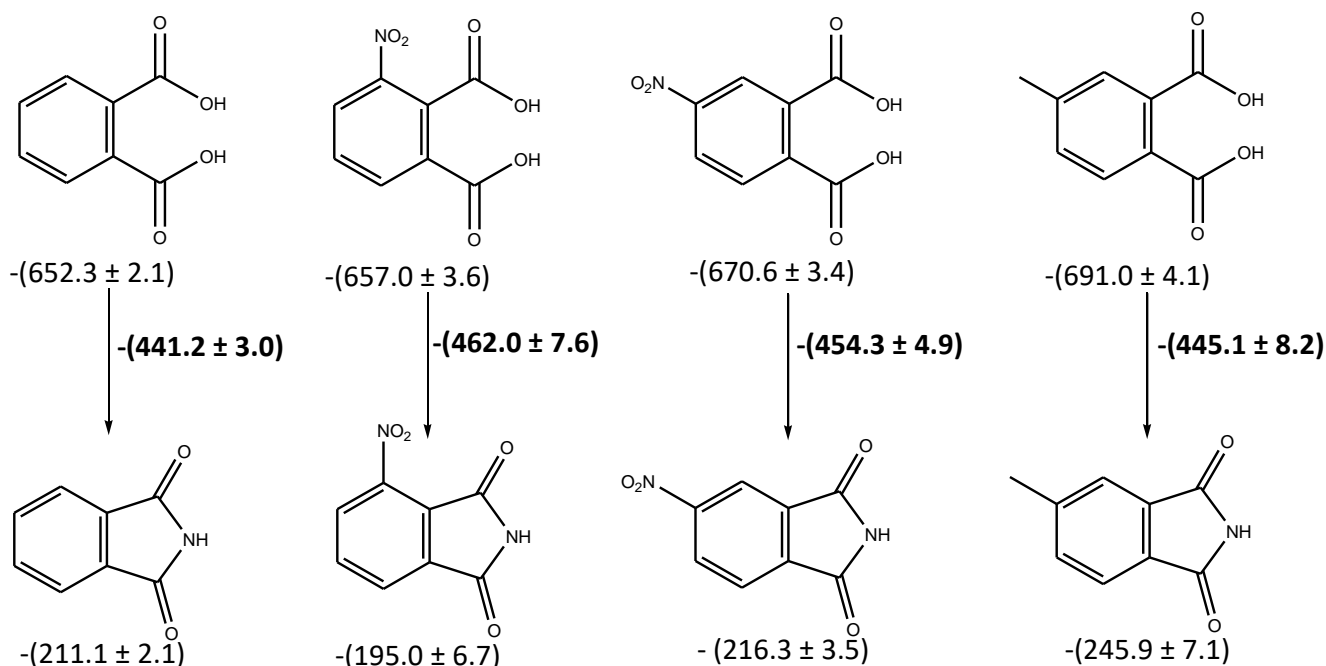


Figura 6.24. Incrementos entálpicos en fase gaseosa de los derivados del ácido ftálico y de la ftalimida, todos los valores en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Con lo que respecta a las entalpías de isomerización en fase gaseosa se determinó mediante las entalpías de formación en fase gaseosa, este proceso se puede observar en la Figura 6.25. Se aprecia una entalpía de isomerización de $-(14.9 \pm 7.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para los derivados del anhídrido ftálico y de $-(21.2 \pm 7.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para los derivados de la ftalimida. Por otro lado, también se puede observar que el isómero con el sustituyente del grupo nitro en la posición cuatro es más estable que cuando éste se encuentra en la posición tres. Esto refuerza que existe repulsión entre el oxígeno del grupo carbonilo y uno de los oxígenos del grupo nitro.

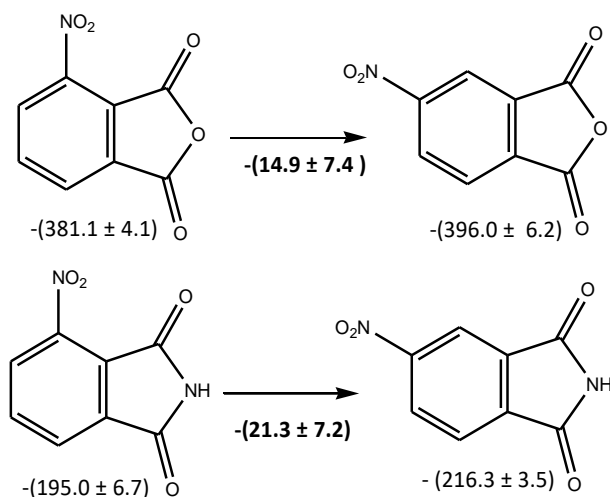


Figura 6.25. Entalpías de isomerización fase gaseosa.

6.6 ENERGÍA DE GIBBS DE FORMACIÓN EN FASE GASEOSA

La estabilidad relativa de los compuestos estudiados, se puede determinar a partir de la energía de Gibbs de formación molar estándar [$\Delta_f G^\circ_m$ (g)] (proceso a temperatura y presión constantes). Esta energía se calcula a partir de los valores de entalpía de formación molar estándar [$\Delta_f H^\circ_m$ (g)] y de la entropía de formación molar estándar [$\Delta_f S^\circ_m$ (g)].

El valor de [$\Delta_f S^\circ_m$ (g)] se puede determinar haciendo uso de la ley de Hess, tal como lo muestra la ecuación 6.30:

$$\Delta_f S^\circ_m(\text{g}) = \sum S^\circ_m(\text{Productos}) - \sum S^\circ_m(\text{Reactivos}) \quad (6.30)$$

donde [S°_m (g)] corresponde a la entropía absoluta de reactivos y productos de la reacción de formación en fase gaseosa (ecuaciones 6.25–6.28).

Las [S°_m (g)] que se utilizaron para calcular las entropías de formación a partir de las reacciones de formación fueron: $(5.74 \pm 0.10) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el C(s), de $(130.571 \pm 0.003) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el $\text{H}_2(\text{g})$, de $(205.043 \pm 0.005) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el O_2 (g) y de $(191.500 \pm 0.004) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el N_2 (g).¹²¹ La [S°_m (g)] de los compuestos estudiados fue obtenida en el presente trabajo haciendo uso de la termodinámica estadística, usando la ecuación 6.31:¹²²

$$S^\circ_m(\text{g}, T) = R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{v_e^{5/2}}{N} \right) \right] + R \ln \left[\left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi^{1/2} e^{3/2}}{\sigma} \right) \right] + \sum_{j=1}^{3n-6} \left[\left(\frac{h\nu_j/T}{e^{h\nu_j/T-1}} \right) - \ln \left(1 - e^{-h\nu_j/T} \right) \right] + \ln \omega_{\text{elec}} \quad (6.31)$$



donde R es la constante de los gases, m es la masa molar de la molécula, k es la constante de Boltzman, h es la constante de Planck, V es el volumen del gas en condiciones estándar y comportamiento ideal, N es la constante de Avogadro, σ es el número de simetría, $\Theta_A, \Theta_B, \Theta_C$, son las temperaturas rotacionales, ν_j es la frecuencia de vibración del enésimo modo normal y ω_{elec} es la degeneración electrónica.

Una vez estimada la entropía absoluta, se procede a calcular la entropía de formación a partir de las reacciones de formación, tal como se muestran en las ecuaciones 6.32- 6.35, para el caso del N,N'-(1,3-FBFT) no fue posible determinarlo debido a que su estructura molecular es muy grande y requiere mucho tiempo de equipo de cómputo.

- Ftalimida.

$$\Delta_f S_m^\circ [C_8H_5NO_2 (g)] = S_m^\circ [C_8H_5O_2N (g)] - 8 S_m^\circ [C (S)] - 2.5 S_m^\circ [H_2 (g)] - 0.5 S_m^\circ [N_2 (g)] - S_m^\circ [O_2 (g)] \quad (6.32)$$

- 3-nitroftalimida y 4-nitroftalimida.

$$\Delta_f S_m^\circ [C_8H_4N_2O_4 (g)] = S_m^\circ [C_8H_4N_2O_4 (g)] - 8 S_m^\circ [C (S)] - 2 S_m^\circ [H_2 (g)] - S_m^\circ [N_2 (g)] - 2 S_m^\circ [O_2 (g)] \quad (6.33)$$

- 4-metilftalimida.

$$\Delta_f S_m^\circ [C_9H_7NO_2 (g)] = S_m^\circ [C_9H_7NO_2 (g)] - 9 S_m^\circ [C (S)] - 3.5 S_m^\circ [H_2 (g)] - 0.5 S_m^\circ [N_2 (g)] - S_m^\circ [O_2 (g)] \quad (6.34)$$

- N-ftaloilglicina.

$$\Delta_f S_m^\circ [C_{10}H_7NO_4 (g)] = S_m^\circ [C_{10}H_7NO_4 (g)] - 10 S_m^\circ [C (S)] - 3.5 S_m^\circ [H_2 (g)] - 0.5 S_m^\circ [N_2 (g)] - 2 S_m^\circ [O_2 (g)] \quad (6.35)$$

Finalmente en la Tabla 6.12 se muestran los valores de $[S_m^\circ (g)]$, $[\Delta_f S_m^\circ (g)]$, $[\Delta_f H_m^\circ (g)]$ obtenidos experimentalmente en el presente trabajo y valores de $[\Delta_f G_m^\circ (g)]$, calculada a partir de las ya mencionadas. Con esta última se determinó la estabilidad relativa.

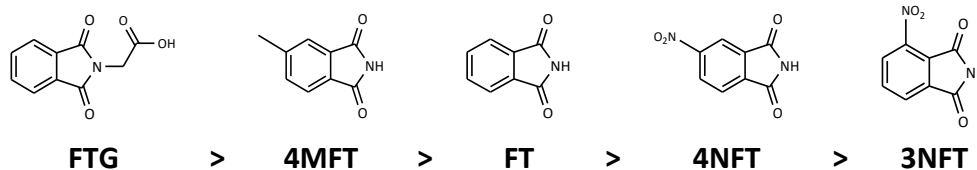


Tabla 6.12. Entropías absolutas, entropías, entalpías y energías de Gibbs de formación molar estándar del anhídrido ftálico, ftalimida y sus derivados correspondientes.

Compuesto	$S^\circ(\text{g})^a$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta_f S^\circ(\text{g})$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
FT	366.36	$-(306.8 \pm 0.8)$	$-(211.1 \pm 2.1)^b$	$-(119.6 \pm 2.1)$
3NFT	426.77	$-(481.9 \pm 0.8)$	$-(195.0 \pm 6.7)$	$-(51.3 \pm 6.7)$
4NFT	425.67	$-(483.0 \pm 0.8)$	$-(216.3 \pm 3.5)$	$-(72.3 \pm 3.5)$
4MFT	414.23	$-(395.2 \pm 0.9)$	$-(245.9 \pm 7.1)$	$-(128.1 \pm 7.1)$
FTG	473.23	$-(547.0 \pm 1.0)$	$-(596.4 \pm 7.0)$	$-(433.3 \pm 7.0)$
FA	355.7	$-(258.9 \pm 0.8)$	$-(371.7 \pm 1.9)$	$-(294.5 \pm 2.1)$
3NFA	411.8	$-(438.3 \pm 0.8)$	$-(381.1 \pm 4.2)$	$-(250.4 \pm 4.3)$
4NFA	414.2	$-(435.9 \pm 0.8)$	$-(396.0 \pm 6.3)$	$-(266.0 \pm 6.4)$
4MFA	397.8	$-(353.1 \pm 0.9)$	$-(423.2 \pm 3.8)$	$-(317.9 \pm 3.9)$

^a valor derivado de termodinámica estadística. ^b valor obtenido de referencia bibliográfica.⁴³

Se puede observar que la tendencia en valores negativos de $\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ es la siguiente:



Esta tendencia es similar a la encontrada con la entalpía de formación en fase gaseosa. Se puede observar que la ftalimida con el grupo carboxilo es la más estable, seguida por la que posee el grupo metilo; ambos ceden densidad electrónica a la estructura química base, promoviendo la deslocalización electrónica y estabilizando a la ftalimida. La diferencia en la tendencia obtenida estriba en que para la $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ el valor de la FT se encuentra intermedio entre los valores de los isómeros, en cambio para la $\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$, el valor es más negativo para la FT en comparación con los isómeros de la nitroftalimida. Con esto se muestra la importancia de determinar la entropía estándar de formación por algún método.

Esta misma tendencia se observa en el anhídrido ftálico y sus derivados, es decir, se puede observar el efecto electro atractor del grupo nitro, y el efecto electrodonador del grupo metilo y carboxilo, tal como se observa en la Figura 6.26. Por un lado se puede observar que son más estables el anhídrido ftálico y sus derivados en comparación con las ftalimidias. Además se



corroborar que son más estables los anhídridos ftálicos que las ftalimidias, de acuerdo a lo reportado en la literatura.¹²³

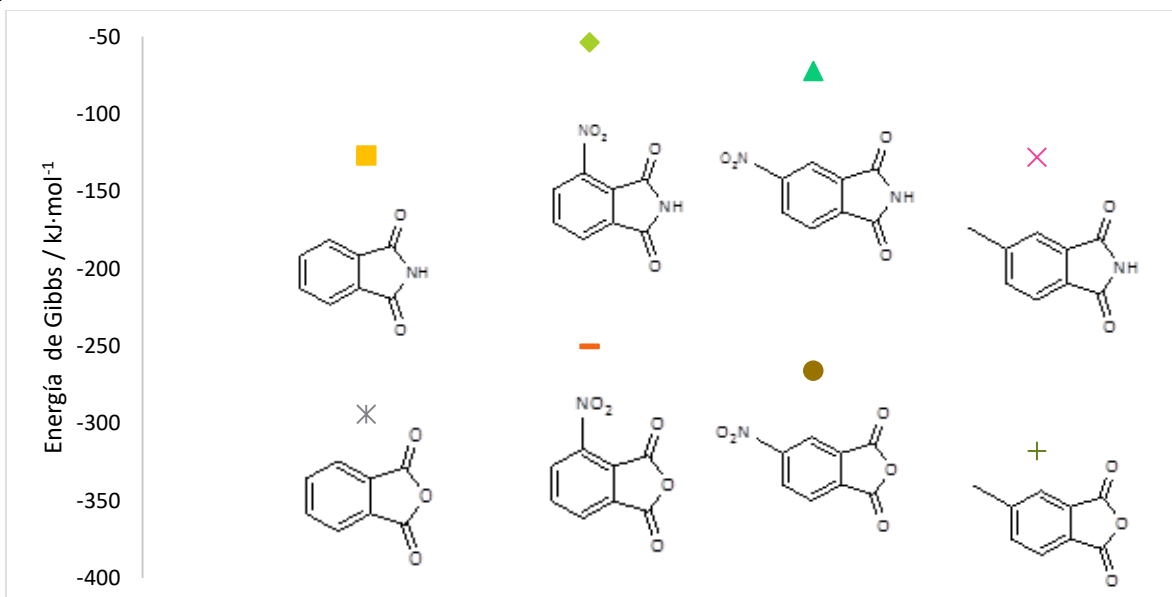


Figura 6.26. Comparación de estabildades relativas a partir de la energía de Gibbs de formación molar estándar.

Finalmente al tener $\Delta_f G_m^0(g)$ de los isómeros es posible obtener, mediante la ley de Hess, la energía de Gibbs de la reacción de isomerización, $\Delta_{iso} G_m^0(g)$, y de ella derivar la constante de equilibrio, K_{eq} , del proceso de isomerización. Utilizando la ecuación 6.36.

$$\Delta_{iso} G_m^0(g) = -RT \ln K \quad (6.36)$$

donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura a la cual se calcula la constante de equilibrio K .

Para el proceso $3NFT(g) \rightarrow 4NFT(g)$ a $T=298.15\text{ K}$, se obtuvo una $K_{eq}=4778.0$, lo que significa que el isómero 4NFT es favorecido desde el punto de vista termodinámico.

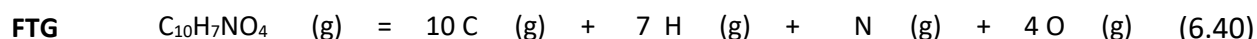
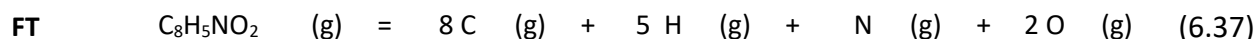
6.7 ENTALPÍA DE FORMACIÓN EN FASE GASEOSA POR QUÍMICA TEÓRICA

Como ya se mencionó, la química teórica es una herramienta complementaria de la termoquímica experimental. En el presente trabajo se determinaron propiedades termoquímicas derivadas de las teorías G2, G3 y G4, las cuales fueron comparadas con las obtenidas experimentalmente. Recordando que no fue posible obtener la E_0 a ningún nivel de teoría del compuesto N,N' -(1,3-FBFT), debido a su tamaño.



6.7.1 ENTALPÍA DE FORMACIÓN EN FASE GASEOSA POR REACCION DE ATOMIZACIÓN

En el presente trabajo, se utilizaron dos tipos de reacciones para determinar la entalpía de formación en fase gaseosa, la primera de ellas es la reacción de atomización, éstas se muestran en las ecuaciones 6.37–6.40.



El cálculo de la entalpía molar estándar, se realizó tal como se describió en la sección 5.3.1. En la Tabla 6.13, se muestran los valores de entalpía de formación a los niveles de teoría G2, G3 y G4. Además en la misma tabla se realizó una comparación con los valores experimentales y los valores determinados a los niveles de teoría mencionados (valor entre paréntesis).

Para el caso de la ftalimida, se puede observar que el valor reportado por Ribeiro existe una diferencia de -2.4 , 7.8 y $6.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, con los niveles de teoría G2, G3 y G4, respectivamente.

Para el caso de los isómeros con sustituyente del grupo nitro en las posiciones 3 y 4, se puede observar que G4 es el nivel de teoría que tiene una mayor diferencia con respecto al experimental, para el 3NFT se obtuvo por G2 un valor de $\Delta_f H^\circ_m (\text{g}) = -205.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, por G3 un valor de $\Delta_f H^\circ_m (\text{g}) = -207.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y por G4 un valor de $\Delta_f H^\circ_m (\text{g}) = -207.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ siendo el valor experimental de $\Delta_f H^\circ_m (\text{g}) = -197.3 \pm 6.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, obteniendo una diferencia de $10.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $12.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $12.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente; para el 4NFT se obtuvo por G2 un valor de $\Delta_f H^\circ_m (\text{g}) = -228.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, por G3 un valor de $\Delta_f H^\circ_m (\text{g}) = -230.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y por G4 un valor de $\Delta_f H^\circ_m (\text{g}) = -230.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ siendo el valor experimental de $\Delta_f H^\circ_m (\text{g}) = -216.3 \pm 2.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, obteniendo una diferencia de $12.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $13.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $14.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. Para el caso del 4MFT se puede observar que la menor diferencia corresponde al valor obtenido a nivel G2, seguido por G4 y G3.

Finalmente para el caso de la FTG, los valores obtenidos son muy cercanos a los experimentales con una diferencia de $0.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $5.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $1.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para G2, G3 y G4 respectivamente.



Tabla 6.13. Entalpías de formación en fase gaseosa obtenidas por reacción de atomización a tres niveles de teoría.

Compuesto	$\Delta_f H_m^0(g)$ kJ·mol ⁻¹						
	G2		G3		G4		Experimental
FT	-208.7	(-2.4)	-218.9	(7.8)	-218.0	(6.9)	- 211.1 ± 2.1 ^a
3NFT	-205.5	(10.5)	-207.7	(12.7)	-207.9	(12.9)	- 195.0 ± 6.7
4NFT	-228.8	(12.5)	-230.1	(13.8)	-230.9	(14.6)	- 216.3 ± 3.5
4MFT	-243.3	(-2.6)	-254.3	(8.4)	-252.9	(7.0)	- 245.9 ± 7.1
FTG	-597.1	(0.7)	-602.1	(5.7)	-597.9	(1.5)	- 596.4 ± 7.0

^a valor obtenido de referencia bibliográfica.⁴³

6.7.2 ENTALPÍA DE FORMACIÓN EN FASE GASEOSA POR REACCIONES ISODÉSMICAS

Otra forma de determinar la entalpía estándar molar de formación en fase gaseosa mediante cálculos teóricos son las reacciones isodésmicas. Para la determinación de la propiedad ya mencionada mediante este proceso es necesario proponer más de una reacción isodésmica, ya que cada una de ellas dará un valor diferente, por otro lado también tiene que ver la disponibilidad de datos termoquímicos experimentales exactos y confiables de los compuestos involucrados en cada reacción. Para los compuestos estudiados en el presente trabajo se propusieron cuatro reacciones isodésmicas para cada uno de los compuestos, las cuales se muestran a continuación. Para el N,N'-(1,3-FBFT) no fue posible realizar su cálculo teórico, debido a su tamaño.

Reacciones isodésmicas para la FT:

- FT + etano = benceno + succinimida (i)
- FT + 4 metano = benceno + dimetilamina + propano + dióxido de carbono (ii)
- FT + 6 metano = succinimida + 3 eteno + 2 etano (iii)
- FT + dimetil eter + eteno = benceno + anhídrido maleico + dimetilamina (iv)

Reacciones isodésmicas para la 3NFT y la 4NFT:

- 3NFT ó 4NFT + etano = nitrobenceno + succinimida (i)
- 3NFT ó 4NFT + 5 metano = nitrobenceno + dimetilamina + 2 etano + dióxido de carbono (ii)
- 3NFT ó 4NFT + 7 metano = succinimida + 3 eteno + 2 etano + nitrometano (iii)
- 3NFT ó 4NFT + dimetil eter + eteno + metano = benceno + anhídrido maleico + nitrometano + dimetilamina (iv)

Reacciones isodésmicas para la 4MFT:



- $4MFT + \text{etano} = \text{tolueno} + \text{succinimida}$ (i)
- $4MFT + 5 \text{ metano} = \text{tolueno} + \text{dimetilamina} + 2 \text{ etano} + \text{dioxido de carbono}$ (ii)
- $4MFT + 7 \text{ metano} = \text{succinimida} + 3 \text{ eteno} + 3 \text{ etano}$ (iii)
- $4MFT + \text{dimetil eter} + \text{eteno} = \text{tolueno} + \text{anhídrido maleico} + \text{dimetilamina}$ (iv)

Reacciones isodésmicas para la FTG:

- $FTG + \text{etano} + \text{amoniaco} = \text{benceno} + \text{succinimida} + \text{glicina}$ (i)
- $FTG + 5 \text{ metano} + \text{amoniaco} = \text{benceno} + \text{dimetilamina} + 2 \text{ etano} + \text{dioxido de carbono} + \text{glicina}$ (ii)
- $FTG + 6 \text{ metano} + \text{amoniaco} = \text{succinimida} + 3 \text{ eteno} + 2 \text{ etano} + \text{glicina}$ (iii)

Como se puede observar, en la reacción isodésmica i se pretende separar cada molécula del anillo aromático y el anillo perteneciente a succinimida, para el caso de los compuestos sustituidos en las posiciones 3 y 4, el anillo aromático está además sustituido por el grupo correspondiente, es decir metilo o nitro, esto con el fin de que estuvieran involucrado el efecto de cada uno de estos grupos. En la reacción isodésmica ii, se mantiene el anillo aromático (con sustituyente para los compuestos correspondientes), el anillo de la succinimida es separado en dimetilamina y los carbonilos son sustituidos por el dióxido de carbono. Esto ocurre en caso contrario de la reacción isodésmica iii, en la cual se mantiene la succinimida y el anillo aromático y los sustituyentes son separados. Finalmente para la reacción isodésmica iv, se utilizó el anillo aromático con el sustituyente correspondiente (si es que lo hay) y un ciclo de cinco miembros similar a la estructura química de la succinimida, en este caso se utilizó el anhídrido maleico dado que no está reportado el valor de la maleimida.

En la Tabla 6.14 se pueden observar cada uno de los valores obtenidos mediante este tipo de reacciones. Se puede observar que los valores experimentales presentan una menor diferencia a nivel G4, seguido por G2 y finalmente por G3. En teoría, la tendencia debería ser G4, G3 y G2 ya que conforme va subiendo el nivel de teoría, se van realizando mejores aproximaciones, sin embargo esto no es del todo cierto ya que funciona para ciertos tipos de moléculas, es por ello que siempre se debe de hacer una validación del método o realizar el estudio de una estructura base con algunos derivados para determinar cuál nivel de teoría es mejor de acuerdo al tipo de moléculas estudiadas.

Para la ftalimida se puede apreciar que las reacciones isodésmicas i y iii dan una buena correlación con el experimental reportado por Ribeiro.

Para el compuesto 3NFT se obtuvo una menor diferencia con la reacción isodésmica ii, así mismo la diferencia disminuyó cuando se comparó con el nivel de teoría G3. Esto no sucedió así para el compuesto 4NFT, en el cual se obtuvo una menor diferencia con la reacción isodésmica i



al mismo nivel que 3NFT. A pesar de que hay diferencias con respecto a que reacción isodésmica da una menor diferencia, para ambos compuestos fueron los obtenidos utilizando la reacción isodésmica i, ii y iii a nivel G4.

Para el caso de los compuestos 4MFT y FTG los valores experimentales con mayor acercamiento a los valores derivados de la teoría G4 fue la reacción i, es decir en la reacción donde se separaron en dos y tres partes los compuestos. Esto se puede deber a que se tomaron en cuenta las interacciones del grupo metilo para la 4MFT y de la glicina en la FTG.

Tabla 6.14. Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por reacciones isodésmicas a tres niveles de teoría.

Compuesto	$\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$							
	Isodésmica	G2		G3		G4	experimental	
FT	i	-213.9	(2.8)	-214.9	(3.8)	-212.4		(1.3)
	ii	-224.4	(13.3)	-225.5	(14.4)	-220.2	(9.1)	
	iii	-213.3	(2.2)	-214.3	(3.2)	-212.6	(1.5)	
	iv	-219.8	(8.7)	-220.9	(9.8)	-219.0	(7.9)	
3NFT	i	-190.9	(-4.1)	-193.8	(-1.2)	-190.3	(-4.7)	-195.0 ± 6.7
	ii	-201.6	(6.6)	-204.2	(9.2)	-198.1	(3.1)	
	iii	-202.1	(7.1)	-204.4	(9.4)	-199.1	(4.1)	
	iv	-208.8	(13.8)	-211.2	(16.2)	-205.7	(10.7)	
4NFT	i	-214.2	(-2.1)	-216.2	(-0.1)	-213.2	(-3.1)	-216.3 ± 3.5
	ii	-225.0	(8.7)	-226.7	(10.4)	-221.1	(4.8)	
	iii	-225.4	(9.1)	-226.8	(10.5)	-222.1	(5.8)	
	iv	-232.1	(15.8)	-233.6	(17.3)	-228.7	(12.4)	
4MFT	i	-247.4	(1.5)	-248.9	(3.0)	-245.9	(0.0)	-245.9 ± 7.1
	ii	-258.2	(12.3)	-259.4	(13.5)	-253.8	(7.9)	
	iii	-249.0	(3.1)	-249.8	(3.9)	-248.1	(2.2)	
	iv	-253.2	(7.3)	-254.9	(9.0)	-252.5	(6.6)	
FTG	i	-595.8	(-0.6)	-597.9	(1.5)	-597.7	(1.3)	-596.4 ± 7.0
	ii	-606.5	(10.1)	-608.3	(11.9)	-605.5	(9.1)	
	iii	-595.1	(-1.3)	-597.3	(0.9)	-597.8	(1.4)	

^a valor obtenido de referencia bibliográfica.⁴⁴

6.8 ANÁLISIS DE LOS ISÓMEROS 3-NITROFTALIMIDA Y 4-NITROFTALIMIDA

Como ya se mencionó, el compuesto 4NFT es más estable que su isómero 3NFT esto se determinó con las entalpías y energías de Gibbs de formación en fase gaseosa, sin embargo con



ayuda de la química computacional se determinó el porqué de esta tendencia. Los compuestos se optimizaron al nivel de teoría MP2(Full), con la base más extendida de acuerdo a Pople, la cual lleva por nombre 6-311++G(3df,3pd)¹²⁴ y cuyas estructuras se muestran en la Figura 6.27.

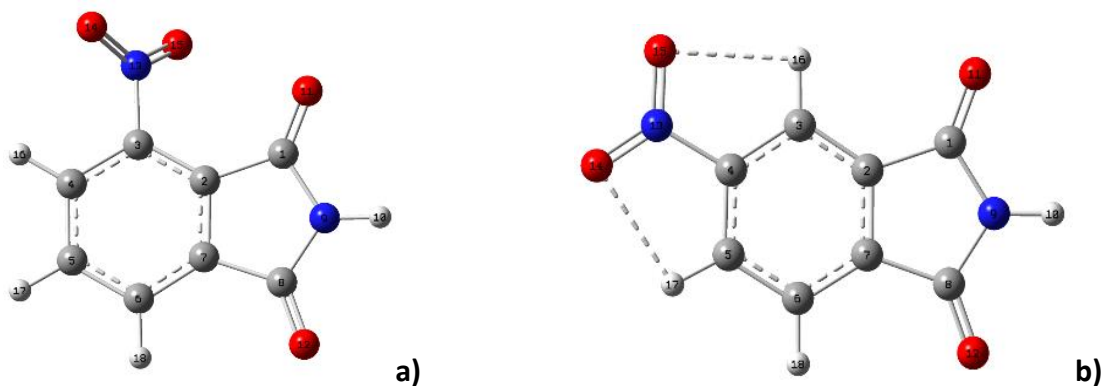


Figura 6.27. Estructuras y nomenclaturas de la a) 3-nitroftalimida y b) 4-nitroftalimida optimizadas a nivel MP2(Full).

Los métodos correlacionados tales como el método MP2 (Full), incluyen configuraciones excitadas en la expansión de la función de onda, las cuales se construyen a partir de orbitales que típicamente tienen algún carácter anti enlace. El nivel MP2 (Full) es una excelente opción para optimizar geometrías de mínimos que incluyen energía de correlación. Se ha encontrado que utilizando este nivel de teoría el error promedio en la longitud del enlace son ≈ 0.015 Å, para determinar si esto es cierto, se compararon las distancias obtenidas por este método con los valores obtenidos experimentalmente por difracción de rayos X, tal como se muestra en la tabla 6.15, los valores en Å y ángulos en ($^{\circ}$). Con esta estructura se obtuvo un valor de mínima energía de -716.67201468 HT y -716.67984674 para el 3NFT y 4NFT, siendo el 4NFT más estable que el 3NFT por $20.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Se compararon las distancias obtenidas experimentalmente con las obtenidas por MP2(full). Esto con el fin de observar si se llevaba a cabo cambio significativo entre la fase cristalina y gaseosa. Para el 3NFT se obtuvo un valor promedio de $-(0.032 \pm 0.032)$ Å y para el 4NFT $-(0.035 \pm 0.031)$ Å en las distancias de enlace (donde la incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida con el factor $k=2$, para obtener un 95 % de confianza). Además, de los valores obtenidos se puede observar que el compuesto 4NFT muestra una geometría plana como se muestra en la figura 6.27 b), con ángulo de torsión de 0° entre el grupo nitro y el anillo del anillo aromático, donde los valores de las distancias $\text{O14}\cdots\text{H17}$ y $\text{O15}\cdots\text{H16}$ son 2.35 y 2.39 Å, respectivamente. Estos valores representativos sugieren la presencia de interacción intramolecular de acuerdo a lo reportado en la literatura.¹²⁵ Sin embargo, la estructura del 3NFT mostró una geometría no plana entre el grupo nitro y el anillo aromático, como se indicó claramente por el valor del ángulo diedro de -128.3° entre los átomos C4-C3-N13-O15.



Tabla 6.15. Valores de distancias y ángulos de enlace y ángulos diedros de la 3-nitroftalimida y de la 4-nitroftalimida.

Parámetro	3NFT	3NFT	4NFT	4NFT
	MP2(full)	DRX	MP2(full)	DRX
C1–C2	1.4921	1.506	1.4897	1.392
C2–C7	1.3908	1.395	1.3890	1.384
C3–C4	1.3880	1.386	1.3893	1.395
C4–C5	1.3925	1.389	1.3915	1.369
C5–C6	1.3936	1.393	1.3908	1.390
C6–C7	1.3910	1.383	1.3828	1.387
C7–C8	1.4884	1.493	1.4861	1.493
C8–N9	1.3875	1.370	1.3921	1.397
C1–N9	1.3945	1.394	1.3917	1.392
N9–H10	1.0077	0.817	1.0077	0.918
C1–O11	1.2043	1.203	1.2057	1.209
C8–O12	1.2069	1.217	1.2071	1.208
C3–N13	1.4572	1.468	----	----
C4–N13	----	---	1.4703	1.481
N13–O14	1.2257	1.227	1.2240	1.225
N13–O15	1.2233	1.223	1.2237	1.226
C3–H16	----	----	1.0797	0.930
C4–H16	1.0809	0.949	----	----
C5–H17	1.0812	0.950	1.0794	0.929
C6–H18	1.0811	0.950	1.0813	0.930
N14...H17	4.8911	----	2.3466	---
N15...H16	3.6130	----	2.3901	---
C1–C2–C3	132.7	134.3	129.4	130.0
C1–N9–C8	113.9	113.4	113.6	112.8
C1–N9–H10	122.6	115.6	123.2	116.1
C2–C1–N9	104.4	104.9	104.7	105.2
C2–C1–O11	129.8	131.0	128.9	128.8
C2–C7–C6	122.7	122.9	121.5	122.3
C3–C4–C5	119.7	120.1	123.8	125.2
C3–N13–O14	116.7	117.5	----	----
C4–N13–O14	----	----	117.4	118.2
C4–C3–N13	118.4	117.4	----	----
C4–C3–H16	----	----	121.5	122.9
C4–C5–C6	121.2	120.9	119.4	119.4
C5–C4–H16	121.3	120.0	----	----
C5–C4–N13	----	----	118.1	117.6
C5–C6–C7	117.4	117.6	117.7	117.0



Continuación de Tabla 6.15

Parámetro	3NFT	3NFT	4NFT	4NFT
	MP2(full)	DRX	MP2(full)	DRX
C6–C5–H17	119.9	119.6	121.8	120.3
C7–C6–H18	120.7	121.2	120.9	121.6
O14–N13–O15	126.7	124.5	125.4	124.0
N9–C8–O12	126.6	125.3	126.3	125.9
C1–N9–C8–C7	1.4	-1.1	0.0	----
C1–N9–C8–O12	-178.5	-177.4	180.0	----
C2–C1–N9–C8	-3.0	-1.5	0.0	----
C2–C1–N9–H10	-178.6	----	180.0	----
C2–C7–C6–H18	179.5	----	180.0	----
C3–C2–C1–N9	179.5	178.9	180.0	----
C3–C2–C1–O11	1.6	2.5	0.0	----
C3–C4–C5–C6	1.0	0.4	0.0	----
C4–C5–C6–C7	0.4	0.7	0.0	----
C4–C3–N13–O15	-128.3	-146.9	----	----
C5–C4–C3–N13	176.7	177.6	----	----
C5–C4–C3–H16	----	----	180.0	----
C5–C4–C3–O15	----	----	-179.9	----
C5–C6–C7–C2	-1.0	0.2	0.0	----
C6–C5–C4–H16	-179.7	----	----	----
C6–C5–C4–N13	----	----	180.0	----

6.9 ENTALPÍA DE REACCIÓN DEL N,N'-(1,3-FENILEN)BISFTALIMIDA

Como ya sabe, las entalpías de formación sirven para la determinación de la entalpía de reacción de un proceso químico, si se conocen las entalpías de formación de cada uno de los compuestos que intervienen en dicho proceso. En el caso de la reacción de síntesis del N,N'-(1,3-FBFT) fue posible determinar la entalpía de reacción, al contar con los valores experimentales de las entalpías de formación de reactivos y productos utilizando la ley de Hess, tal como se muestra en la Figura 6.28.

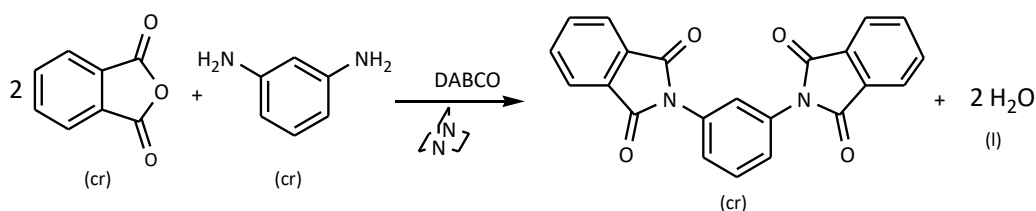


Figura 6.28. Reacción del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida.

donde la entalpía se determina con la ecuación 6.41:



$$\Delta_{\text{reacción}}H^{\circ}_m = \Delta_fH^{\circ}_m [\text{N,N}'\text{-(1,3-FBFT) (cr)}] + 2 \Delta_fH^{\circ}_m [\text{agua (l)}] - 2 \Delta_fH^{\circ}_m [\text{anhídrido ftálico (cr)}] - \Delta_fH^{\circ}_m (\text{1,3-diaminobenceno}) \quad (6.41)$$

Los valores reportados son: $\Delta_fH^{\circ}_m [\text{agua(l)}] = -(285.83 \pm 0.04) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,⁷⁰ $\Delta_fH^{\circ}_m [\text{anhídrido ftálico(cr)}] = -(460.1 \pm 1.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,⁵¹ $\Delta_fH^{\circ}_m [m\text{-fenilendiamina (cr)}] = -(5.9 \pm 1.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.¹²⁶

Obteniendo así un valor de entalpía de reacción de $-(107.2 \pm 17.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, con este valor se puede decir que la reacción de síntesis del monómero es un proceso exotérmico a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p = 0.1 \text{ MPa}$.

Al ser el N,N'-(1,3-FBFT) un monómero con aplicaciones en la industria de los polímeros, este valor de entalpía de reacción es de suma importancia para su manufacturación, su diseño y la optimización de dicho proceso.

6.10 ESTIMACIÓN DE LA ENTALPÍA DE FORMACIÓN DE LA FTALIMIDA Y DE SUS DERIVADOS

Como es conocido, existen métodos de estimación de propiedades termoquímicas, en especial para la entalpía de formación molar estándar, que se basan en contribuciones de grupo. Un método muy utilizado es el de contribuciones de grupo tipo Benson. Las ventajas de este método es que los valores obtenidos provienen de valores experimentales, su aplicación es fácil y en estructuras químicas sencillas pueden dar valores muy cercanos a los experimentales. La desventaja es que las contribuciones de grupo tipo Benson, sólo consideran el entorno inmediato a un átomo y no consideran interacciones de más largo alcance, además de éste es que existen grupos que no han sido reportados y éstos tienen que ser sustituidos por otros similares, incrementando el error en el cálculo.

En el presente trabajo se estimaron las entalpías de formación en ambas fases por medio de contribuciones de grupo tipo Benson, para determinar el error que existe al utilizar esta metodología. Las entalpías de formación en fase cristalina se muestran en la Tabla 6.16, los valores entre paréntesis son la diferencia entre el valor experimental y el valor obtenido por este método. Se puede observar que existe una diferencia considerable entre los valores obtenidos y los valores determinados experimentalmente, en especial para las ftalimidias sustituidas. También se observa que los valores estimados tienen una buena correlación cuando se determina el valor de entalpía de formación en fase cristalina la estructura química base, la ftalimida. Esta tendencia también es válida para el N,N'-(1,3-FBFT), ya que hay un porcentaje de error del 2.2 % y para el 4MFT con un porcentaje de error del 4.6 %. El porcentaje de error para los isómeros 3NFT y 4NFT hay un error del 8.1 % y 3.9 %, respectivamente, error aceptable para el 4NFT. Para el compuesto FTG se obtuvieron valores muy alejados de los valores experimentales.



Tabla 6.16. Entalpías de formación molar estándar en fase cristalina obtenidas por contribuciones de grupo tipo Benson.

Compuesto	Estructura	Grupo	$\frac{\Delta_f H_m^o(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	Frec.	$\frac{\Delta_f H_m^o(\text{cr})^a}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o(\text{cr})^b}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
FT		$\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{H}$	6.53	4	-313.08 (-4.92)	-318.0 ± 1.7^c
		$\text{CO}(\text{N})(\text{C}_B)$	-177.75	2		
		$\text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2$	8.15	2		
3NFT		$\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{H}$	6.53	3	-352.11 (26.61)	-325.5 ± 6.0
		$\text{CO}(\text{N})(\text{C}_B)$	-177.75	2		
		$\text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2$	8.15	2		
4NFT		$\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{H}$	6.53	3	-352.11 (13.21)	-338.9 ± 2.6
		$\text{CO}(\text{N})(\text{C}_B)$	-177.75	2		
		$\text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2$	8.15	2		
4MFT		$\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{H}$	6.53	3	-366.35 (16.25)	-350.1 ± 6.8
		$\text{CO}(\text{N})(\text{C}_B)$	-177.75	2		
		$\text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2$	8.15	2		
FTG		$\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{H}$	6.53	3	-509.21 (-205.49)	-714.7 ± 6.6
		$\text{CO}(\text{N})(\text{C}_B)$	-177.75	2		
		$\text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2$	8.15	2		
		$\text{CO}(\text{C})\text{O}$	-153.60	1		
N,N'-(1,3-FBFT)		$\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{H}$	6.53	12	-472.04 (10.14)	-461.9 ± 16.9
		$\text{CO}(\text{N})(\text{C}_B)$	-177.75	4		
		$\text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2$	8.15	4		
		$\text{N}(\text{CO})_2(\text{C})$	64.00 ^d	2		

^a valor obtenido por este método. ^b valor obtenido experimentalmente. ^c valor obtenido de referencia bibliográfica.⁴³ ^d el grupo original es el $\text{N}(\text{CO})_2(\text{C}_B)$ pero no se encontró el valor en fase cristalina. La diferencia del valor experimental y el valor estimado entre paréntesis.

El grupo $\text{N}(\text{CO})_2(\text{C}_B)$ es un grupo importante ya que con él se determinarían las propiedades de monómeros derivados del $\text{N,N}'-(1,3\text{-FBFT})$. Por lo que su valor se determinó a partir de los valores experimentales del $\text{N,N}'-(1,3\text{-FBFT})$ y de la N -feniltalimida (NFFT) (los grupos utilizados se muestran en la Tabla 6.17), utilizando la ecuación 6.42.



$$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}), \text{N}(\text{CO})_2(\text{C}_B) = \frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}), \text{experimental} - \sum (v_i)(\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}), \text{grupos}}{v_{\text{N}(\text{CO})_2(\text{C}_B)}} \quad (6.42)$$

donde v_i es la frecuencia del grupo presente en la molécula.

El valor obtenido es de $69.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a partir de $\text{N,N}'\text{-(1,3-FBFT)}$ y de $74.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a partir de N-FFT , dando un valor promedio de $71.75 \pm 2.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Con este valor, se podrá estimar con más exactitud

Tabla 6.17. Determinación del valor de la entalpía de formación molar estándar en fase cristalina del grupo $[\text{N}(\text{CO})_2(\text{C}_B)]$, a partir de los valores experimentales.

Compuesto	Estructura	Grupo	Frecuencia	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}), \text{grupo}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
$\text{N,N}'\text{-(1,3-FBFT)}$		$\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{H}$	12	6.53	-461.9 ± 16.9^a
		$\text{CO}(\text{N})(\text{C}_B)$	4	-177.75	
		$\text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2$	4	8.15	
		$\text{N}(\text{CO})_2(\text{C}_B)$	2	-	
N-FFT		$\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{H}$	9	6.53	-206.0 ± 3.4^b
		$\text{CO}(\text{N})(\text{C}_B)$	2	-177.75	
		$\text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2$	2	8.15	
		$\text{N}(\text{CO})_2(\text{C}_B)$	1	-	

^avalor obtenido en el presente trabajo. ^b valor de referencia bibliográfica.⁴⁴

Con lo que respecta a la estimación de la entalpía de formación en fase gaseosa, los valores se muestran en la Tabla 6.18. Se puede observar que el error de la estimación de la entalpía de formación en fase gaseosas aumenta en comparación de la fase cristalina, excepto para el 3NFT con un error de 0.9 % y para el 4MFT un error del 3.9 %. Para la FT, 4NFT y $\text{N,N}'\text{-(1,3-FBFT)}$ con errores del 14.6, 9.6 y 2.8 % respectivamente. Esto se puede deber a la ausencia del valor del grupo.



Tabla 6.18. Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por contribuciones de grupo tipo Benson.

Compuesto	Estructura	Grupo	$\Delta_f H_m^o(\text{cr})$ kJ·mol ⁻¹	Frec.	$\Delta_f H_m^o(\text{g})^a$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^o(\text{g})^b$ kJ·mol ⁻¹
FT		C _B (C _B) ₂ H	13.8	4	-180.32 (-30.78)	-211.1 ± 2.1 ^c
		CO(N)(C)	-133.26 ^c	2		
		C _B (CO)(C _B) ₂	15.5	2		
3NFT		C _B (C _B) ₂ H	13.8	3	-195.57 (0.57)	-195.0 ± 6.7
		CO(N)(C)	-133.26	2		
		C _B (CO)(C _B) ₂	15.5	2		
4NFT		C _B (C _B) ₂ H	13.8	3	-195.57 (-20.73)	-216.3 ± 3.5
		CO(N)(C)	-133.26 ^c	2		
		C _B (CO)(C _B) ₂	15.5	2		
		C _B (NO ₂)(C _B) ₂	-1.45	1		
4MFT		C _B (C _B) ₂ H	13.8	3	-236.38 (-9.52)	-245.9 ± 7.1
		CO(N)(C)	-133.26 ^c	2		
		C _B (CO)(C _B) ₂	15.5	2		
		C(H) ₃ (C)	-42.26	1		
FTG		C _B (C _B) ₂ H	13.8	3	-303.06 (-293.34)	-596.4 ± 7.0
		CO(N)(C)	-133.26 ^c	2		
		C _B (CO)(C _B) ₂	15.5	2		
		CO(C)O	-137.24	1		
		C(H)2(C)(N)	28.3	1		
N,N'-(1,3-FBFT)		C _B (C _B) ₂ H	13.8	12	-287.2 (0.8)	-286.4 ± 17.2
		CO(N)(C)	-133.26 ^d	4		
		C _B (CO)(C _B) ₂	15.5	4		
		N(CO) ₂ (C)	9.12	2		

^a valor obtenido por este método. ^b valor obtenido experimentalmente. ^c Valor de referencia bibliográfica.⁴⁴ ^d el grupo original es el CO(N)(C_B) pero no se encontró el valor en fase gaseosa. La diferencia del valor experimental y el valor estimado entre paréntesis.

Al igual que el grupo [N(CO)₂(C_B)] (cr), se puede determinar la contribución del grupo [CO(N)(C_B)] (g) a partir de valores experimentales usando la ecuación 6.42, en este caso se utilizaron los valores de la FT, 3NFT, 4NFT, 4MFT y N,N'-(1,3-FBFT) (Tabla 6.19).



Tabla 6.19. Determinación del valor de la entalpía de formación en fase gaseosa del grupo [CO(N)(C_B)], a partir de los valores experimentales.

Compuesto	$\frac{\Delta_f H_m^o(g)^a}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o(g)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ CO(N)(C _B)	$\frac{\Delta_f H_m^o(g)^b}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
FT	-(211.1 ± 2.1)	-148.65	-192.36 (-18.74)
3NFT	-(195.0 ± 6.7)	-133.03	-207.61 (12.61)
4NFT	-(216.3 ± 3.5)	-143.62	-208.51 (-8.69)
4MFT	-(245.9 ± 7.1)	-138.02	-248.42 (2.52)
N,N'-(1,3-FBFT)	-(286.4 ± 17.2)	-133.06	-311.3 (15.78)
Promedio		-139.28 ± 3.05	

^a valor obtenido experimentalmente. ^b valor obtenido con el nuevo valor del grupo faltante.

El valor de $-(139.28 \pm 3.05) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ corresponde al grupo [CO(N)(C_B)], comparándolo con el valor del grupo [CO(N)(C)] = $-133.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, se puede observar que ambos valores son muy cercanos, sin embargo para compuestos como las bis(ftalimidas) este grupo se repite por al menos cuatro veces, por lo que el error aumentaría considerablemente.



7. CONCLUSIONES

1. Se determinaron experimentalmente las propiedades termoquímicas de cinco derivados de la ftalimida: 3-nitroftalimida, 4-nitroftalimida, 4-metilftalimida, N-ftaloilglicina y N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida. Dichas propiedades fueron temperatura y entalpía de fusión, entalpía de sublimación, capacidades caloríficas y entalpía estándar de formación en fases cristalina y gaseosa.
2. La 3-nitroftalimida presentó polimorfismo, sin embargo se encontraron las condiciones experimentales para obtener su fase cristalina mayoritaria y de esta manera, determinar las propiedades termoquímicas de un solo polimorfo.
3. El compuesto N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida se sintetizó en fase sólida, con un rendimiento de reacción del 80%. Se dio seguimiento a su proceso de purificación por calorimetría diferencial de barrido. El producto final obtenido se caracterizó por IR, espectrometría de masas y análisis elemental.
4. Se encontró que la tendencia en valores negativos de $\Delta_f H_m^0(g)$ de los compuestos estudiados es: FTG > N,N'-(1,3-FBFT) > 4MFT > 4NFT > FT > 3NFT, lo cual significa que la contribución del término entrópico a la estabilidad termodinámica decrece en este mismo sentido.
5. A través de los valores calculados de $\Delta_f G_m^0(g)$ se corroboró que la estabilidad termodinámica decrece en el sentido: FTG > 4MFT > FT > 4NFT > 3NFT. Esta tendencia presenta un cambio en el orden obtenido a través de las $\Delta_f H_m^0(g)$, para la FT y 4NFT, el cual se debe a la diferencia que hay en el término entrópico entre los dos isómeros y la ftalimida.
6. Mediante los valores experimentales de entalpía de formación en fase cristalina del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida y de la N-fenilftalimida fue posible obtener la contribución del grupo $N(CO)_2(C_B)$.
7. A partir de los valores experimentales de la entalpía de formación en fase gaseosa de la ftalimida, 3-nitroftalimida, 4-nitroftalimida, 4-metilftalimida y del N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida fue posible obtener el valor de la contribución a la entalpía de formación en fase gaseosa, del grupo $CO(N)(C_B)$.
8. Al comparar las entalpías de formación de ftalimidias y anhídridos ftálicos con el mismo tipo de sustituyente, se encontró que la tendencia de variación es la misma.
9. Se determinó que al cambiar el grupo CO-O-CO, por el CO-NH-CO, en los compuestos sustituidos hay un incremento entrópico promedio de $(158.5 \pm 9.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en fase cristalina y de $(181.0 \pm 13.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en fase gaseosa.
10. Por cálculos teóricos y termodinámica estadística, fue posible la determinación del término entrópico, el cual es importante para la determinación de las energías de Gibbs de formación y así con certeza determinar la estabilidad relativa a las condiciones de presión y temperatura constantes.



11. También por cálculos teóricos y termodinámica estadística se determinó la capacidad calorífica en fase gaseosa, propiedad que fue de suma importancia en la corrección de entalpías de sublimación a la temperatura de 298.15 K y con ello se obtuvieron valores más confiables.
12. Se encontró una buena correlación en distancias de enlace, ángulos de enlace y diedros, comparados con los valores experimentales en fase cristalina y obtenidos a nivel MP2(full) en fase gaseosa, para los compuestos 3-nitroftalimida y 4-nitroftalimida.
13. El compuesto 4-nitroftalimida es más estable que el 3-nitroftalimida en $20.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tomando en cuenta como criterio de estabilidad la energía de Gibbs de formación en fase gaseosa.
14. La reacción de atomización que tuvo un menor error fue para la N-ftaloilglicina a nivel G2, con un error del 0.2 %. La reacción de atomización que obtuvo un máximo error fue del 6.7 %, que fue el caso de la 4-nitroftalimida a nivel G4. A pesar de tener un porcentaje de error alto, las reacciones de atomización son una buena herramienta para estimar las entalpías de formación en fase gaseosa, la cual solo depende de la vibración de la molécula hasta el rompimiento de sus enlaces y no involucra valores experimentales.



APÉNDICE A: INCREMENTO DE TEMPERATURA

Como ya se mencionó, es necesario conocer el incremento de temperatura debido solo a la reacción de combustión, para ello es necesario realizar una serie de correcciones para determinar este incremento, debido a que existe una diferencia de temperatura entre la chaqueta y el interior del calorímetro, característica principal de un calorímetro isoperibólico. En la figura A.1 se muestra un termograma experimental (línea sólida) y un termograma ideal es decir totalmente adiabático (línea punteada), la diferencia de temperatura por la no adiabaticidad está dada por los valores de Θ_1 y Θ_2 , mismos que se determinan por el método de Regnault-Pfaundler. Por lo que el incremento a la combustión se determina:

$$\Delta T_c = T_f - T_i - \theta_1 - \theta_2 \quad (\text{A.1})$$

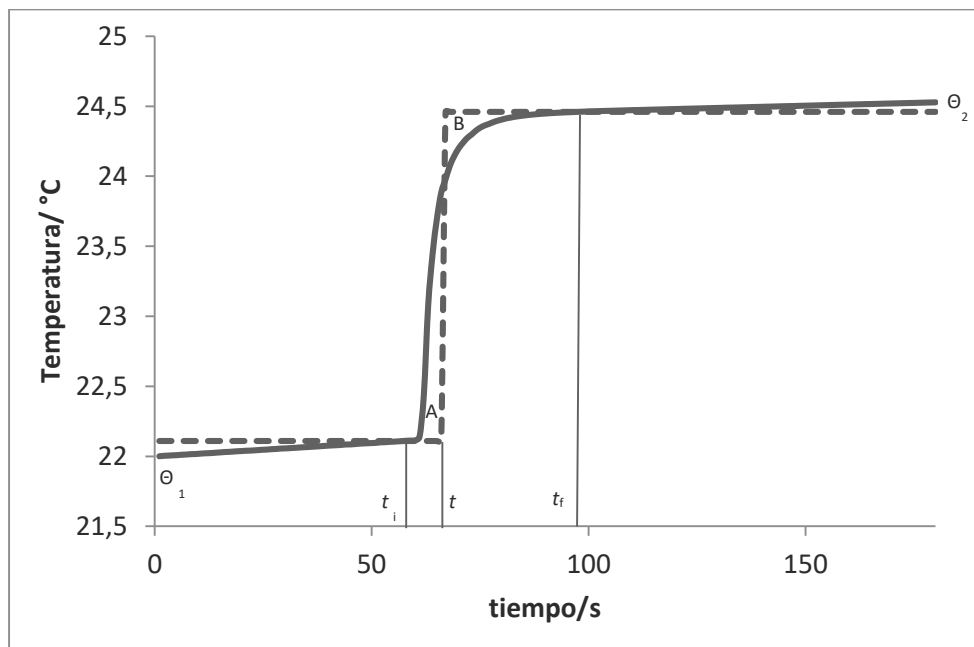


Figura A.1. Termograma de combustión experimental y adiabático.

Cuando existe transferencia de energía en forma de calor, es válido usar la ley de Newton o llamada de enfriamiento. Para que este proceso tenga lugar, debe existir entre el sistema y su entorno una diferencia de temperatura (tal como es el caso del calorímetro isoperibólico). Esta ley se puede expresar por la ecuación A.1.

$$\delta Q = k[T_c - T(t)]dt \geq 0 \quad (\text{A.1})$$

donde $T(t)$ es la temperatura del sistema al tiempo t , dt es el intervalo de tiempo donde se realiza la observación y k es una constante característica del sistema en estudio, la cual debe ser evaluada experimentalmente para cada equipo.



La cantidad de calor transferida se debe evaluar considerando la integral descrita por la ecuación A.2.

$$Q = k \int_{t_i}^{t_f} [T_c - T(t)] dt \geq 0 \quad (\text{A.2})$$

Esta cantidad de calor se traduce en una diferencia entre las temperaturas medidas respecto a la resultante de un calorímetro totalmente adiabático, es decir $-\Theta_1 - \Theta_2$, llamado $\Delta\Theta$. Por lo tanto:

$$Q = E\Delta\Theta = k \int_{t_i}^{t_f} [T_c - T(t)] dt \geq 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta\Theta = \frac{k}{E} \int_{t_i}^{t_f} [T_c - T(t)] dt \geq 0$$

La ecuación anterior puede reescribirse como:

$$\Delta\Theta = \frac{k}{E} \int_{t_i}^{t_f} [T_c - T(t)] dt \geq 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta\Theta = k' \int_{t_i}^{t_f} [T_c - T(t)] dt \geq 0 \quad (\text{A.3})$$

Para comprender cómo se aplica este método, debe tenerse en cuenta que en estos experimentos, la agitación y la transferencia de calor entre el calorímetro y el entorno, gobierna los cambios de temperatura antes del tiempo de inicio de la reacción, t_i , y después del tiempo t_f . El período de reacción está siempre en el intervalo $(t_i - t_f)$, donde las contribuciones ya indicadas están presentes. Se dividirá el análisis en estas dos regiones.

- Región $t < t_i$: si T_c es la temperatura de la chaqueta del calorímetro al comienzo del experimento, se debe de aplicar la ley de enfriamiento de Newton, en este caso si g es la velocidad de cambio temporal de la temperatura, entonces se cumple lo siguiente.

$$g = \frac{dT}{dt} = u + k'(T_c - T) \quad (\text{A.4})$$

donde u representa la contribución de la agitación en el interior del calorímetro, el cual es constante, k' es la constante de enfriamiento ya definida con anterioridad. Sea T_∞ la temperatura que alcanzará el sistema como consecuencia de la permanente agitación en el equipo. $T_c < T_\infty$, este valor se supondrá constante cuando $t \rightarrow \infty$, $g \rightarrow 0$. La ecuación anterior queda como:

$$g = \frac{dT}{dt} = k'(T_\infty - T) \quad (\text{A.5})$$

- Región $t_i < t < t_f$: la integración de la ecuación A.5, permite escribir:

$$\Delta\Theta = k' \int_{t_i}^{t_f} (T_\infty - T) dt = k' \cdot T_\infty (t_f - t_i) - k' \int_{t_i}^{t_f} T dt \quad (\text{A.6})$$

donde el valor de $\int_{t_i}^{t_f} T dt$ se puede reemplazar por un valor medio, T_m , un valor a la temperatura media en el intervalo $t_i - t_f$, el cual está definido por:

$$T_m = \frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} T dt \quad (\text{A.7})$$



De esta manera se obtiene:

$$\Delta\theta = k'(T_{\infty} - T_m) \cdot (t_f - t_i) \tag{A.8}$$

donde el valor de T_m se determina con la ecuación A.9, la cual se deriva del método de los trapecios el cual se puede observar en la siguiente figura A.2.

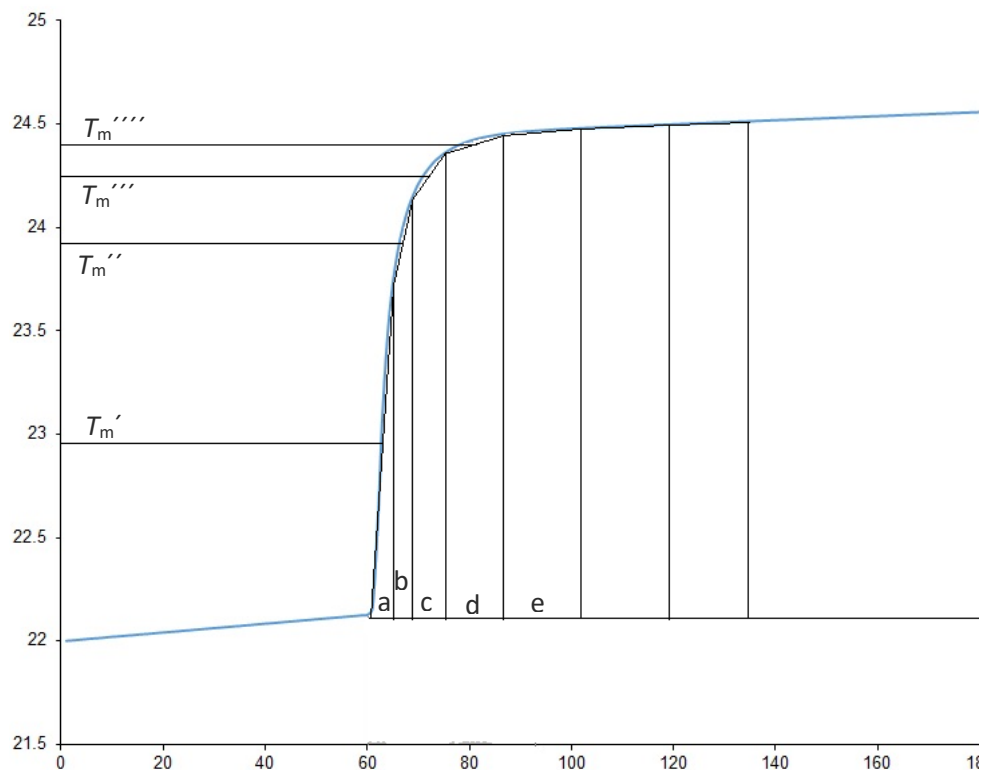


Figura A.2. Termograma de combustión del cual se puede determinar T_m .

$$T_m = \frac{aT_m + bT'_m + cT''_m + dT'''_m + \dots}{a + b + c + d + \dots} \tag{A.9}$$



APÉNDICE B: ANÁLISIS TÉRMICO DE N,N'-(1,3-FBFT)

En esta sección se muestra el seguimiento del proceso de purificación del producto crudo N,N'-(1,3-FBFT) por calorimetría diferencial de barrido.

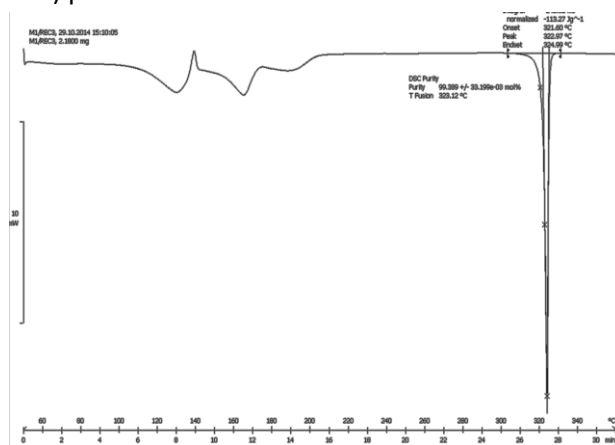


Figura B.1. Termograma del N,N'-(1,3-FBFT) recristalizado con MeOH.

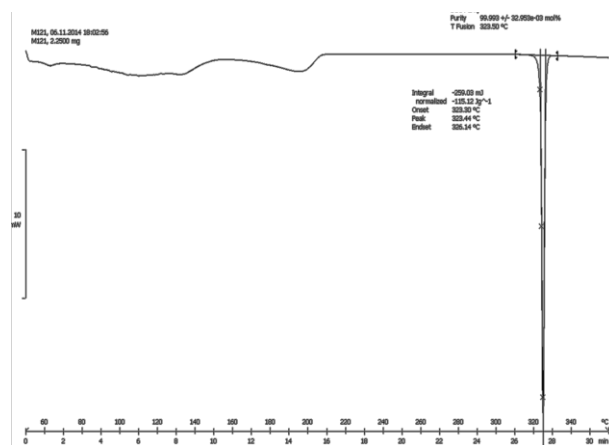


Figura B.2. Termograma del N,N'-(1,3-FBFT) recristalizado por par de disolventes MeOH y éter de petróleo.

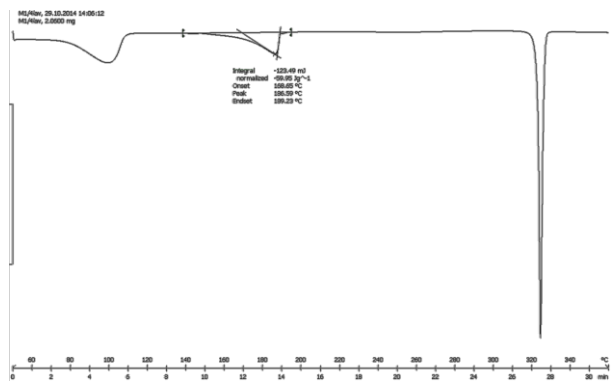


Figura B.3. Termograma del N,N'-(1,3-FBFT) lavado cuatro veces con agua

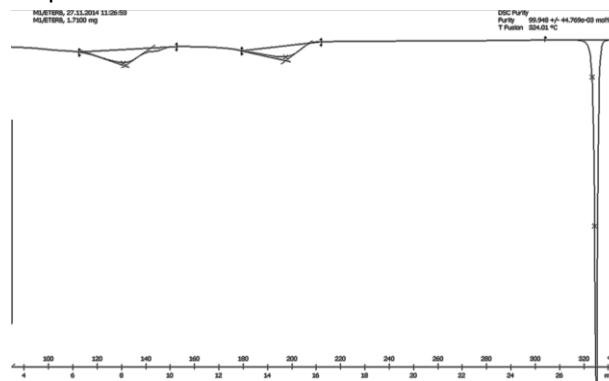


Figura B.4. Termograma del N,N'-(1,3-FBFT) lavado con dimetileter

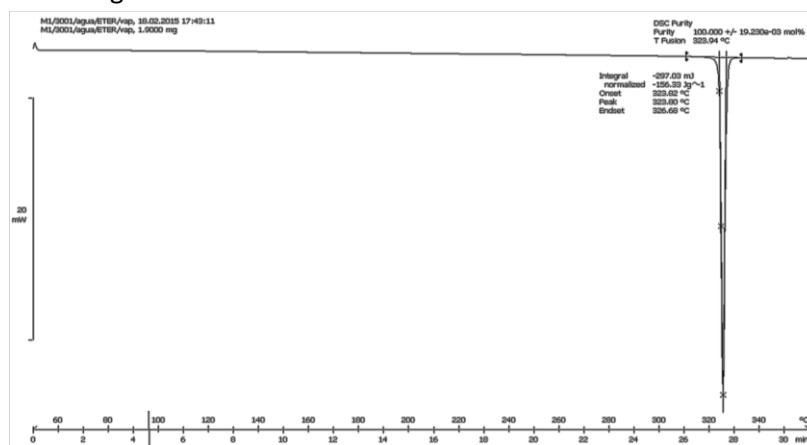


Figura B.5. Termograma del N,N'-(1,3-FBFT) lavado agua, posteriormente con dimetileter y realizado el tratamiento térmico



APÉNDICE C: MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN

Las capacidades caloríficas se determinaron a partir de los modos normales de vibración. Para los isómeros 3NFT y 4NFT se determinó la C_v puntual a cada temperatura a nivel B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

Ftalimida									
140.3	148.1	189.5	242.1	341.8	420.7	473.3	532.3	550.8	571.2
647.1	663.9	688.5	734.8	754.6	805.5	813.9	825.8	921.5	967.3
999.6	1032.0	1042.5	1096.5	1160.4	1191.0	1192.2	1304.3	1320.0	1336.8
1394.2	1492.2	1495.8	1643.8	1647.8	1828.8	1859.8	3181.6	3194.7	3205.9
3209.7	3647.8								

3-nitroftalimida									
44.0	72.6	143.5	156.5	178.8	182.3	278.2	335.9	348.3	397.8
467.4	527.6	572.4	579.8	601.6	652.1	672.6	682.8	740.9	774.0
794.9	803.0	809.5	851.6	930.1	960.0	1015.6	1052.1	1074.1	1166.5
1179.7	1194.0	1265.7	1314.0	1353.0	1385.8	1399.4	1470.2	1498.9	1609.5
1629.8	1650.0	1809.0	1844.2	3193.0	3208.4	3217.2	3628.4		

4-nitroftalimida									
44.2	83.9	149.0	161.4	161.5	253.3	276.4	299.2	407.9	424.0
490.4	520.2	558.6	578.0	610.5	651.5	657.5	683.8	740.0	766.0
784.3	814.8	816.9	892.5	911.0	958.1	1011.2	1043.3	1078.3	1120.6
1175.7	1180.2	1276.9	1316.3	1349.8	1377.6	1392.2	1457.3	1492.3	1598.5
1644.6	1655.0	1807.0	1841.6	3206.5	3232.4	3233.7	3626.8		

4-metilftalimida									
23.1	107.9	146.1	164.6	203.4	277.5	323.9	351.5	424.5	490.8
520.0	558.6	568.0	638.7	653.0	692.2	721.2	756.8	765.5	822.6
860.9	905.3	933.4	970.8	1012.8	1041.6	1063.6	1115.6	1140.8	1191.1
1232.6	1302.3	1319.5	1335.7	1380.1	1414.5	1456.1	1484.6	1495.9	1512.1
1638.3	1655.5	1827.9	1858.3	3034.9	3091.2	3122.6	3176.9	3186.9	3202.9
3648.1									



N-ftaloilglicina									
16.5	47.3	50.3	125.2	141.2	184.2	224.2	257.4	317.8	326.8
369.7	422.8	474.5	498.8	535.8	561.3	598.6	648.6	679.0	688.2
711.4	728.2	746.2	814.6	818.6	854.5	863.1	921.1	966.8	968.4
999.7	1009.8	1039.9	1095.8	1139.0	1180.1	1182.0	1190.5	1219.6	1304.8
1341.2	1361.3	1377.6	1390.1	1420.2	1439.0	1492.4	1495.4	1644.6	1647.0
1806.3	1853.4	1854.2	3077.5	3131.5	3181.8	3194.8	3205.8	3209.7	3751.5
N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida									
23.3	26.0	30.8	55.6	70.3	91.4	127.9	138.4	138.9	167.6
177.5	190.0	213.1	248.4	258.5	282.7	288.7	304.9	348.4	366.1
366.2	418.9	425.9	453.7	472.7	475.2	475.2	539.3	540.8	576.1
577.8	604.4	638.1	641.8	689.1	689.1	697.8	706.8	724.7	726.2
734.6	739.4	739.8	800.4	813.8	814.8	825.1	825.3	829.4	888.2
894.9	909.1	920.1	920.1	920.4	950.0	984.3	984.4	985.4	1013.1
1013.1	1023.6	1032.6	1033.7	1081.6	1091.4	1108.4	1112.7	1131.2	1133.8
1147.4	1184.0	1187.1	1193.8	1194.1	1203.1	1225.9	1255.0	1312.6	1312.6
1322.4	1354.4	1363.8	1383.2	1384.5	1393.6	1486.0	1502.5	1502.5	1502.6
1502.7	1532.6	1630.6	1644.5	1647.4	1647.4	1650.5	1652.0	1787.1	1788.9
1836.9	1837.8	3168.6	3168.6	3177.5	3181.4	3181.4	3192.6	3192.6	3196.0
3196.1	3220.8	3223.0	3254.8						



APÉNDICE D: VALORES INDIVIDUALES DE ENERGÍA DE COMBUSTIÓN

Tabla D.1. Resultados de energía de combustión para la 3-nitroftalimida a $T=298.15$ K y $p=0.1$ MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
m (3NFT) /g	0.046440	0.04611	0.045701	0.047147	0.048730	0.049447	0.04728	0.047256
m (algodón) /g	0.000537	0.00093	0.000888	0.00082	0.000733	0.000773	0.000944	0.000907
m (platino)/g	0.230959	0.233084	0.23348	0.231725	0.231424	0.231615	0.233152	0.23353
ΔT_c /K	0.6546	0.6555	0.6475	0.6672	0.6882	0.6991	0.6704	0.6693
$\epsilon(\text{calor}) (-\Delta T_c)$ /kJ	-0.8388	-0.8399	-0.8296	-0.8549	-0.8819	-0.8959	-0.8590	-0.8576
$\epsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c)$ /kJ	-0.0008	-0.0008	-0.0008	-0.0007	-0.0008	-0.0008	-0.0008	-0.0007
$\Delta_{\text{ign}}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\text{IBP}}U$ /kJ	-0.8354	-0.8364	-0.8262	-0.8515	-0.8785	-0.8924	-0.8556	-0.8542
$\Delta_{\text{dec}}U(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.0029	0.0029	0.0027	0.0025	0.0027	0.0036	0.0036	0.0032
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0008	0.0008	0.0008	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón) /kJ	0.0092	0.0158	0.0152	0.0140	0.0127	0.0132	0.0162	0.0156
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (3NFT) /kJ	0.8225	0.8169	0.8075	0.8345	0.8626	0.8751	0.8353	0.8349
$\Delta_c u^\circ$ (3NFT) /kJ·g ⁻¹	-17.7110	-17.7163	-17.6692	-17.7000	-17.7016	-17.6977	-17.6671	-17.6676
$\langle \Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(17.6913 \pm 0.0143) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$								

m (3NFT), m (algodón) y m (platino) son las masas del compuesto, del algodón y del platino respectivamente; ΔT_c representa el incremento de temperatura corregida al proceso adiabático; $\epsilon(\text{calor})$ es el equivalente calorimétrico del sistema; $\epsilon(\text{cont})$ es el equivalente calorimétrico del contenido de la bomba, $\Delta_{\text{ign}}U$ es la energía de ignición, $\Delta_{\text{IBP}}U$ es la variación de energía interna para el proceso isotérmico dentro de la bomba, $\Delta_{\text{dec}}U(\text{HNO}_3)$ energía experimental asociada a la descomposición de ácido nítrico, $\Delta_{\Sigma}U$ es la corrección a las condiciones estándar, y $\Delta_c u^\circ(3\text{NFT})$ es la energía de combustión específica estándar.



Tabla D.2. Resultados de energía de combustión para la 4-nitroftalimida a $T=298.15$ K y $p=0.1$ MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
m (4NFT) /g	1.10300	1.31536	1.32584	1.30490	1.30504	1.29789	1.29162
m (algodón) /g	0.00190	0.0018	0.00175	0.00178	0.0014	0.00162	0.00182
m (platino)/g	11.50974	11.51199	11.51004	11.50992	11.51001	11.50958	11.51104
$\Delta T_c/K$	1.9245	2.2942	2.3127	2.2767	2.2761	2.2614	2.2526
$\epsilon(\text{calor}) (-\Delta T_c)/\text{kJ}$	-19.5051	-23.2520	-23.4395	-23.0747	-23.0686	-22.9135	-22.8304
$\epsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c)/\text{kJ}$	-0.0284	-0.0362	-0.0366	-0.0358	-0.0358	-0.0355	-0.0353
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	-19.5293	-23.2840	-23.4719	-23.1063	-23.1002	-22.9448	-22.8615
$\Delta_{\text{dec}}U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0525	0.0573	0.0603	0.0680	0.0657	0.0585	0.0567
$\Delta_z U/\text{kJ}$	0.0088	0.0105	0.0105	0.0104	0.0103	0.0103	0.0103
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón) /kJ	0.0325	0.0308	0.0300	0.0305	0.0240	0.0278	0.0312
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (4NFT) /kJ	19.4355	23.1854	23.3711	22.9974	23.0002	22.8482	22.7633
$\Delta_c u^\circ$ (4NFT) /kJ·g ⁻¹	-17.6206	-17.6267	-17.6274	-17.6239	-17.6241	-17.6041	-17.6238

$$\langle \Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(17.6215 \pm 0.0060) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$$

m (4NFT), m (algodón) y m (platino) son las masas del compuesto, del algodón y del platino respectivamente; ΔT_c representa el incremento de temperatura corregida al proceso adiabático; $\epsilon(\text{calor})$ es el equivalente calorimétrico del sistema; $\epsilon(\text{cont})$ es el equivalente calorimétrico del contenido de la bomba, $\Delta_{\text{ign}}U$ es la energía de ignición, $\Delta_{\text{IBP}}U$ es la variación de energía interna para el proceso isotérmico dentro de la bomba, $\Delta_{\text{dec}}U(\text{HNO}_3)$ energía experimental asociada a la descomposición de ácido nítrico, $\Delta_z U$ es la corrección a las condiciones estándar, y $\Delta_c u^\circ(4\text{NFT})$ es la energía de combustión específica estándar.



Tabla D.3. Resultados de energía de combustión para la 4-metilftalimida a $T= 298.15$ K y $p=0.1$ MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
m (4MFT) /g	0.041430	0.040435	0.041101	0.040796	0.040346	0.039765	0.041464	0.039418
m (algodón) /g	0.000592	0.000863	0.000870	0.000938	0.000815	0.000701	0.000702	0.000707
m (platino)/g	0.231415	0.231226	0.231497	0.231316	0.231046	0.231332	0.231283	0.233134
ΔT_c /K	0.8529	0.8369	0.8496	0.8446	0.8340	0.8221	0.8541	0.8142
ϵ (calor) $(-\Delta T_c)$ /kJ	-1.0929	-1.0724	-1.0887	-1.0823	-1.0686	-1.0534	-1.0944	-1.0434
ϵ (cont) $(-\Delta T_c)$ /kJ	-0.0010	-0.0010	-0.0010	-0.0010	-0.0010	-0.0010	-0.0010	-0.0009
$\Delta_{ign}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{IBP}U$ /kJ	-1.0897	-1.0692	-1.0855	-1.0791	-1.0654	-1.0502	-1.0912	-1.0401
$\Delta_{dec}U$ (HNO ₃) /kJ	0.0017	0.0018	0.0019	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0016
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón) /kJ	0.0102	0.0148	0.0150	0.0162	0.0140	0.0121	0.0121	0.0121
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (4MFT) /kJ	1.0772	1.0520	1.0680	1.0606	1.0491	1.0358	1.0768	1.0258
$\Delta_c u^\circ$ (4MFT) /kJ·g ⁻¹	-26.0005	-26.0171	-25.9848	-25.9976	-26.0026	-26.0480	-25.9695	-26.0236

$$\langle \Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(26.0055 \pm 0.0171) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$$

m (4MFT), m (algodón) y m (platino) son las masas del compuesto, del algodón y del platino respectivamente; ΔT_c representa el incremento de temperatura corregida al proceso adiabático; ϵ (calor) es el equivalente calorimétrico del sistema; ϵ (cont) es el equivalente calorimétrico del contenido de la bomba, $\Delta_{ign}U$ es la energía de ignición, $\Delta_{IBP}U$ es la variación de energía interna para el proceso isotérmico dentro de la bomba, $\Delta_{dec}U$ (HNO₃) energía experimental asociada a la descomposición de ácido nítrico, $\Delta_{\Sigma}U$ es la corrección a las condiciones estándar, y $\Delta_c u^\circ$ (4MFT) es la energía de combustión específica estándar.



Tabla D.4. Resultados de energía de combustión para el N-ftaloilglicina a $T=298.15$ K y $p=0.1$ MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6
m (FTG) /g	0.038085	0.04167	0.041518	0.04318	0.042199	0.043475
m (algodón) /g	0.001189	0.001189	0.001053	0.001285	0.001214	0.001215
m (platino)/g	0.23376	0.2324	0.232533	0.232524	0.231783	0.233001
ΔT_c /K	0.6324	0.6898	0.6849	0.7156	0.6982	0.7189
ϵ (calor) ($-\Delta T_c$)/kJ	-0.8103	-0.8839	-0.8776	-0.9170	-0.8947	-0.9212
ϵ (cont) ($-\Delta T_c$)/kJ	-0.0007	-0.0008	-0.0008	-0.0008	-0.0008	-0.0008
$\Delta_{ign}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{IBP}U$ /kJ	-0.8068	-0.8805	-0.8742	-0.9136	-0.8913	-0.9178
$\Delta_{dec}U$ (HNO ₃) /kJ	0.0014	0.0017	0.0014	0.0018	0.0019	0.0020
$\Delta_z U$ /kJ	0.0006	0.0006	0.0006	0.0007	0.0007	0.0007
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón) /kJ	0.0204	0.0204	0.0180	0.0220	0.0208	0.0208
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (FTG) /kJ	0.7845	0.8578	0.8541	0.8892	0.8679	0.8943
$\Delta_c u^\circ$ (FTG) /kJ·g ⁻¹	-20.5960	-20.5856	-20.5742	-20.5906	-20.5668	-20.5704

$$\langle \Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(20.5806 \pm 0.0096) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$$

m (FTG), m (algodón) y m (platino) son las masas del compuesto, del algodón y del platino respectivamente; ΔT_c representa el incremento de temperatura corregida al proceso adiabático; ϵ (calor) es el equivalente calorimétrico del sistema; ϵ (cont) es el equivalente calorimétrico del contenido de la bomba, $\Delta_{ign}U$ es la energía de ignición, $\Delta_{IBP}U$ es la variación de energía interna para el proceso isotérmico dentro de la bomba, $\Delta_{dec}U$ (HNO₃) energía experimental asociada a la descomposición de ácido nítrico, $\Delta_z U$ es la corrección a las condiciones estándar, y $\Delta_c u^\circ$ (FTG) es la energía de combustión específica estándar.



Tabla D.5. Resultados de energía de combustión para el N,N'-(1,3-fenilen)bisftalimida a $T=298.15$ K y $p=0.1$ MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
m (N,N'-(1,3-FBFT)) /g	0.038498	0.038632	0.039777	0.039091	0.038809	0.039132	0.039785	0.039392
m (algodón) /g	0.000875	0.001013	0.000863	0.000863	0.000825	0.000829	0.000898	0.000906
m (platino)/g	0.233118	0.232716	0.233061	0.231104	0.232489	0.232423	0.232279	0.231543
ΔT_c /K	0.8277	0.8309	0.8514	0.8381	0.8326	0.8396	0.8545	0.8456
ε (calor) ($-\Delta T_c$)/kJ	-1.0605	-1.0647	1.0909	1.0739	1.0668	1.0758	1.0952	1.0841
ε (cont) ($-\Delta T_c$)/kJ	-0.0010	-0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
$\Delta_{ign}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{IBP}U$ /kJ	-1.0573	-1.0615	-1.0877	-1.0707	-1.0636	-1.0726	-1.0920	-1.0809
$\Delta_{dec}U$ (HNO ₃) /kJ	0.0040	0.0044	0.0046	0.0044	0.0043	0.0047	0.0048	0.0047
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón) /kJ	0.0150	0.0174	0.0147	0.0148	0.0141	0.0141	0.0154	0.0155
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (N,N'-(1,3-FBFT)) /kJ	1.0376	1.0390	1.0677	1.0508	1.0445	1.0531	1.0711	1.0600
$\Delta_c u^\circ$ (N,N'-(1,3-FBFT)) /kJ·g ⁻¹	-26.9520	-26.8948	-26.8421	-26.8809	-26.9139	-26.9115	-26.9222	-26.9090

$$\langle \Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(26.9033 \pm 0.0228) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$$

m (N,N'-(1,3-FBFT)), m (algodón) y m (platino) son las masas del compuesto, del algodón y del platino respectivamente; ΔT_c representa el incremento de temperatura corregida al proceso adiabático; ε (calor) es el equivalente calorimétrico del sistema; ε (cont) es el equivalente calorimétrico del contenido de la bomba, $\Delta_{ign}U$ es la energía de ignición, $\Delta_{IBP}U$ es la variación de energía interna para el proceso isotérmico dentro de la bomba, $\Delta_{dec}U$ (HNO₃) energía experimental asociada a la descomposición de ácido nítrico, $\Delta_{\Sigma}U$ es la corrección a las condiciones estándar, y $\Delta_c u^\circ$ (N,N'-(1,3-FBFT)) es la energía de combustión específica estándar.



APÉNDICE E: TERMOGRAVIMETRÍA

Tabla E.1. Experimentos realizados por TG para la determinación de $\Delta_f^{\text{g}}H_m(T_m)$ para la 3NFT.

	Temperatura	Masa	$(dm/dt) \cdot 10^9$	$\nu \cdot 10^3$	$\ln \nu$	$10^3 / T$
	K	mg	kg/s	$(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$		K ⁻¹
Serie 1	510	8.55	4.773	11.36	-4.478	1.961
	511	8.52	4.910	11.70	-4.448	1.957
	512	8.49	5.091	12.14	-4.411	1.953
	513	8.46	5.267	12.57	-4.376	1.949
	514	8.42	5.523	13.20	-4.328	1.946
	515	8.39	5.733	13.71	-4.290	1.942
	516	8.35	5.981	14.32	-4.246	1.938
	517	8.32	6.236	14.94	-4.204	1.934
	518	8.28	6.466	15.51	-4.166	1.931
	519	8.24	6.691	16.06	-4.131	1.927
	520	8.20	6.984	16.78	-4.087	1.923
$\Delta_f^{\text{g}}H_m(515 \text{ K}) = (88.0 \pm 1.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 2	510	7.82	4.556	10.843	-4.524	1.961
	511	7.796	4.754	11.325	-4.481	1.957
	512	7.767	4.935	11.768	-4.442	1.953
	513	7.736	5.137	12.262	-4.401	1.949
	514	7.705	5.381	12.857	-4.354	1.946
	515	7.671	5.578	13.340	-4.317	1.942
	516	7.636	5.801	13.887	-4.277	1.938
	517	7.601	5.988	14.349	-4.244	1.934
	518	7.564	6.269	15.036	-4.197	1.931
	519	7.525	6.519	15.651	-4.157	1.927
	520	7.485	6.805	16.354	-4.113	1.923
$\Delta_f^{\text{g}}H_m(515 \text{ K}) = (89.8 \pm 1.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 3	510	11.08	4.587	10.917	-4.517	1.961
	511	11.06	4.808	11.454	-4.469	1.957
	512	11.03	5.017	11.964	-4.426	1.953
	513	10.99	5.224	12.469	-4.384	1.949
	514	10.96	5.454	13.031	-4.340	1.946
	515	10.93	5.639	13.486	-4.306	1.942
	516	10.89	5.906	14.138	-4.259	1.938
	517	10.86	6.127	14.682	-4.221	1.934
	518	10.82	6.391	15.329	-4.178	1.931
	519	10.78	6.621	15.896	-4.142	1.927
	520	10.74	6.914	16.616	-4.097	1.923
$\Delta_f^{\text{g}}H_m(515 \text{ K}) = (91.6 \pm 0.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
promedio pesado $\langle \Delta_f^{\text{g}}H_m(515 \text{ K}) \rangle = (90.3 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						



Tabla E.2. Experimentos realizados por TG para la determinación de $\Delta_f^{\text{E}}H_m(T_m)$ para la 4NFT.

	Temperatura	Masa	$(dm/dt) \cdot 10^9$	$\nu \cdot 10^3$	$\ln \nu$	$10^3 / T$
	K	mg	kg/s	$(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$		K^{-1}
Serie 1	510	15.77	9.336	22.219	-3.807	1.961
	511	15.72	9.714	23.141	-3.766	1.957
	512	15.66	10.09	24.061	-3.727	1.953
	513	15.59	10.5	25.063	-3.686	1.949
	514	15.53	10.93	26.115	-3.645	1.946
	515	15.46	11.36	27.168	-3.606	1.942
	516	15.39	11.81	28.272	-3.566	1.938
	517	15.32	12.27	29.402	-3.527	1.934
	518	15.25	12.74	30.557	-3.488	1.931
	519	15.17	13.26	31.835	-3.447	1.927
	520	15.09	13.73	32.996	-3.411	1.923
$\Delta_f^{\text{E}}H_m(515 \text{ K}) = (87.7 \pm 0.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 2	510	15.98	9.682	23.043	-3.770	1.961
	511	15.92	10.07	23.990	-3.730	1.957
	512	15.86	10.48	24.991	-3.689	1.953
	513	15.8	10.9	26.018	-3.649	1.949
	514	15.73	11.32	27.046	-3.610	1.946
	515	15.66	11.78	28.173	-3.569	1.942
	516	15.59	12.25	29.325	-3.529	1.938
	517	15.51	12.72	30.480	-3.491	1.934
	518	15.44	13.21	31.685	-3.452	1.931
	519	15.36	13.73	32.964	-3.412	1.927
	520	15.27	14.26	34.269	-3.374	1.923
$\Delta_f^{\text{E}}H_m(515 \text{ K}) = (87.5 \pm 0.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 2	510	16.89	9.682	23.043	-3.770	1.961
	511	16.84	9.99	23.799	-3.738	1.957
	512	16.77	10.54	25.134	-3.684	1.953
	513	16.71	10.95	26.137	-3.644	1.949
	514	16.64	11.36	27.142	-3.607	1.946
	515	16.57	11.86	28.364	-3.563	1.942
	516	16.50	12.25	29.325	-3.529	1.938
	517	16.43	12.77	30.600	-3.487	1.934
	518	16.35	13.25	31.781	-3.449	1.931
	519	16.27	13.79	33.108	-3.408	1.927
	520	16.18	14.30	34.365	-3.371	1.923
$\Delta_f^{\text{E}}H_m(515 \text{ K}) = (88.6 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
promedio pesado $\langle \Delta_f^{\text{E}}H_m(515 \text{ K}) \rangle = (87.8 \pm 0.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						



Tabla E.3. Experimentos realizados por TG para la determinación de $\Delta_{cr}^g H_m (T_m)$ para la 4MFT.

	Temperatura	Masa	$(dm/dt) \cdot 10^9$	$\nu \cdot 10^3$	$\ln \nu$	$10^3 / T$
	K	mg	kg/s	$(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$		K^{-1}
Serie 1	440	10.44	1.89	4.559	-5.391	2.273
	443	10.40	2.23	5.394	-5.223	2.257
	446	10.36	2.71	6.593	-5.022	2.242
	449	10.30	3.22	7.849	-4.847	2.227
	452	10.24	3.98	9.729	-4.633	2.212
	455	10.16	4.82	11.831	-4.437	2.198
	458	10.05	6.38	15.718	-4.153	2.183
	461	9.94	6.57	16.239	-4.120	2.169
	464	9.81	7.77	19.251	-3.950	2.155
$\Delta_{cr}^g H_m (452 \text{ K}) = (105.7 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 2	440	8.54	1.86	4.489	-5.406	2.273
	443	8.50	2.24	5.418	-5.218	2.257
	446	8.46	2.68	6.508	-5.035	2.242
	449	8.40	3.17	7.719	-4.864	2.227
	452	8.34	3.82	9.335	-4.674	2.212
	455	8.26	4.50	11.043	-4.506	2.198
	458	8.17	5.51	13.569	-4.300	2.183
	461	8.06	6.43	15.893	-4.142	2.169
	464	7.94	7.61	18.862	-3.971	2.155
$\Delta_{cr}^g H_m (452 \text{ K}) = (101.6 \pm 0.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 3	440	10.44	1.79	4.308	-5.447	2.273
	443	10.43	2.15	5.212	-5.257	2.257
	446	10.41	2.59	6.299	-5.067	2.242
	449	10.39	3.11	7.573	-4.883	2.227
	452	10.37	3.75	9.164	-4.692	2.212
	455	10.34	4.46	10.947	-4.515	2.198
	458	10.29	5.34	13.157	-4.331	2.183
	461	10.23	6.29	15.547	-4.164	2.169
	464	10.14	7.51	18.605	-3.984	2.155
$\Delta_{cr}^g H_m (452 \text{ K}) = (103.3 \pm 0.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
promedio pesado $\langle \Delta_{cr}^g H_m (452 \text{ K}) = (103.1 \pm 0.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \rangle$						



Tabla E.4. Experimentos realizados por TG para la determinación de $\Delta_f^{\text{B}}H_m(T_m)$ para la FTG.

	Temperatura	Masa	$(dm/dt) \cdot 10^9$	$\nu \cdot 10^3$	$\ln \nu$	$10^3 / T$
	K	mg	kg/s	$(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$		K^{-1}
Serie 1	470	4.83	4.080	9.021	-4.708	2.128
	471	4.80	4.267	9.444	-4.662	2.123
	472	4.78	4.449	9.857	-4.62	2.119
	473	4.75	4.642	10.296	-4.576	2.114
	474	4.72	4.816	10.693	-4.538	2.11
	475	4.69	5.034	11.189	-4.493	2.105
	476	4.66	5.266	11.717	-4.447	2.101
	477	4.63	5.488	12.224	-4.404	2.096
	478	4.59	5.718	12.749	-4.362	2.092
	479	4.56	5.965	13.314	-4.319	2.088
	480	4.52	6.226	13.911	-4.275	2.083
$\Delta_f^{\text{B}}H_m(475 \text{ K}) = (80.9 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 2	470	8.04	4.090	9.043	-4.706	2.128
	471	7.95	4.262	9.433	-4.664	2.123
	472	7.83	4.450	9.86	-4.619	2.119
	473	7.67	4.647	10.307	-4.575	2.114
	474	7.49	4.852	10.773	-4.531	2.11
	475	7.26	5.073	11.275	-4.485	2.105
	476	6.99	5.288	11.766	-4.443	2.101
	477	6.66	5.526	12.308	-4.397	2.096
	478	6.27	5.768	12.861	-4.354	2.092
	479	5.79	6.014	13.423	-4.311	2.088
	480	5.23	6.274	14.018	-4.267	2.083
$\Delta_f^{\text{B}}H_m(475 \text{ K}) = (82.6 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 3	470	11.29	4.073	9.005	-4.710	2.128
	471	11.20	4.251	9.409	-4.666	2.123
	472	11.08	4.480	9.926	-4.613	2.119
	473	10.93	4.599	10.200	-4.585	2.114
	474	10.74	4.856	10.782	-4.530	2.11
	475	10.51	5.097	11.329	-4.480	2.105
	476	10.23	5.290	11.770	-4.442	2.101
	477	9.89	5.515	12.284	-4.399	2.096
	478	9.49	5.745	12.809	-4.358	2.092
	479	9.00	5.986	13.361	-4.315	2.088
	480	8.42	6.312	14.103	-4.261	2.083
$\Delta_f^{\text{B}}H_m(475 \text{ K}) = (83.0 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Promedio pesado $\langle \Delta_f^{\text{B}}H_m(475 \text{ K}) \rangle = (82.3 \pm 0.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						



Tabla E.5. Experimentos realizados por TG para la determinación de $\Delta_{cr}^g H_m (T_m)$ para el N,N'-(1,3-FBFT).

	Temperatura	Masa	$(dm/dt) \cdot 10^9$	$\nu \cdot 10^3$	$\ln \nu$	$10^3 / T$
	K	mg	kg/s	$(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$		K ⁻¹
Serie 1	570	5.60	1.217	0.653	-7.334	1.754
	572	5.59	1.372	0.738	-7.212	1.748
	574	5.57	1.522	0.82	-7.107	1.742
	576	5.55	1.693	0.913	-6.998	1.736
	578	5.53	1.877	1.014	-6.893	1.730
	580	5.51	2.136	1.156	-6.762	1.724
	582	5.48	2.368	1.284	-6.658	1.718
	584	5.45	2.617	1.422	-6.556	1.712
	586	5.41	2.973	1.618	-6.427	1.706
	588	5.38	3.256	1.775	-6.334	1.701
$\Delta_{cr}^g H_m (579 \text{ K}) = (155.9 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 2	570	6.48	1.152	0.618	-7.389	1.754
	572	6.46	1.303	0.701	-7.264	1.748
	574	6.45	1.457	0.785	-7.15	1.742
	576	6.43	1.623	0.876	-7.041	1.736
	578	6.41	1.819	0.983	-6.925	1.730
	580	6.38	2.036	1.102	-6.81	1.724
	582	6.36	2.271	1.232	-6.699	1.718
	584	6.33	2.528	1.373	-6.59	1.712
	586	6.30	2.823	1.536	-6.478	1.706
	588	6.26	3.126	1.704	-6.375	1.701
$\Delta_{cr}^g H_m (579 \text{ K}) = (157.4 \pm 0.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 3	570	4.82	1.147	0.616	-7.393	1.754
	572	4.80	1.272	0.684	-7.288	1.748
	574	4.79	1.425	0.768	-7.172	1.742
	576	4.77	1.601	0.864	-7.054	1.736
	578	4.75	1.789	0.967	-6.941	1.730
	580	4.73	1.989	1.077	-6.834	1.724
	582	4.70	2.234	1.212	-6.716	1.718
	584	4.67	2.497	1.357	-6.603	1.712
	586	4.64	2.800	1.524	-6.487	1.706
	588	4.61	3.099	1.689	-6.383	1.701
$\Delta_{cr}^g H_m (579 \text{ K}) = (158.1 \pm 0.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Promedio pesado $< \Delta_{cr}^g H_m (579 \text{ K}) = (157.4 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} >$						



Tabla E.6. Experimentos realizados por TG para la determinación de $\Delta_f^g H_m (T_m)$ para la 4MFT.

	Temperatura	Masa	$(dm/dt) \cdot 10^9$	$\nu \cdot 10^3$	$\ln \nu$	$10^3 / T$
	K	mg	kg/s	$(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$		K^{-1}
Serie 1	480	8.76	14.59	36.781	-3.303	2.083
	482	8.60	15.79	39.889	-3.222	2.075
	484	8.41	17.13	43.364	-3.138	2.066
	486	8.20	18.53	47.005	-3.057	2.058
	488	7.97	19.96	50.737	-2.981	2.049
	490	7.71	21.57	54.941	-2.901	2.041
	492	7.43	23.34	59.571	-2.821	2.033
	494	7.13	25.06	64.091	-2.747	2.024
	496	6.81	28.14	72.113	-2.63	2.016
	498	6.45	29.06	74.621	-2.595	2.008
	500	6.08	31.17	80.200	-2.523	2.000
$\Delta_f^g H_m (490 \text{ K}) = (79.0 \pm 1.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 2	480	6.95	14.73	37.134	-3.293	2.083
	482	6.78	15.75	39.788	-3.224	2.075
	484	6.59	17.02	43.086	-3.145	2.066
	486	6.38	18.36	46.574	-3.067	2.058
	488	6.15	19.74	50.177	-2.992	2.049
	490	5.90	21.27	54.177	-2.915	2.041
	492	5.63	22.88	58.397	-2.84	2.033
	494	5.33	24.55	62.786	-2.768	2.024
	496	5.02	26.38	67.603	-2.694	2.016
	498	4.68	28.28	72.618	-2.623	2.008
	500	4.32	30.25	77.833	-2.553	2.000
$\Delta_f^g H_m (490 \text{ K}) = (74.4 \pm 0.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Serie 3	480	8.69	14.34	36.151	-3.320	2.083
	482	8.53	15.54	39.258	-3.238	2.075
	484	8.34	16.81	42.554	-3.157	2.066
	486	8.13	18.05	45.787	-3.084	2.058
	488	7.90	19.60	49.822	-2.999	2.049
	490	7.65	21.15	53.872	-2.921	2.041
	492	7.38	22.81	58.218	-2.844	2.033
	494	7.09	24.49	62.633	-2.770	2.024
	496	6.77	26.33	67.475	-2.696	2.016
	498	6.44	28.27	72.592	-2.623	2.008
	500	6.08	30.33	78.038	-2.551	2.000
$\Delta_f^g H_m (490 \text{ K}) = (76.8 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Promedio pesado $\Delta_f^g H_m (490 \text{ K}) = (75.4 \pm 0.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						



Tabla E.7. Experimentos realizados por TG para la determinación de $\Delta_f^g H_m (T_m)$ para N,N'-(1,3-FBFT).

Temperatura K	Masa mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg/s	$u \cdot 10^3$ $(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$\ln u$	$10^3 / T$ K ⁻¹
600	5.07	6.021	3.316	-5.709	1.667
601	5.033	6.199	3.416	-5.679	1.664
602	4.994	6.447	3.556	-5.639	1.661
603	4.953	6.698	3.698	-5.600	1.658
604	4.911	6.904	3.814	-5.569	1.656
605	4.868	7.161	3.96	-5.532	1.653
606	4.823	7.431	4.112	-5.494	1.65
607	4.777	7.713	4.272	-5.456	1.647
608	4.729	7.969	4.417	-5.422	1.645
609	4.68	8.261	4.583	-5.385	1.642
610	4.63	8.571	4.759	-5.348	1.639

$\Delta_f^g H_m (605 \text{ K}) = (109.2 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

APÉNDICE F: CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES

La incertidumbre puede definirse como: “Parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando”. Es por ello que se debe de asignar incertidumbre a cada uno de las propiedades obtenidas experimentalmente.

- *Incertidumbre asociada a la energía estándar específica de combustión:* la incertidumbre asociada esta propiedad se puede determinar mediante la desviación estándar de la media, representada por la ecuación F.1:

$$\sigma_{\Delta_c u} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_m)^2}{n-1}} \left(\frac{1}{\sqrt{n}} \right) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_m)^2}{n(n-1)}} \quad (\text{F.1})$$

donde $\sigma_{\Delta_c u}$ es la desviación estándar de la media, x_i es cada valor obtenido, x_m es el valor promedio del total de valores n.

Esta incertidumbre fue utilizada además en la determinación de la incertidumbre del equivalente calorimétrico.

- *Incertidumbre expandida:* el nivel de confianza puede definirse como “la probabilidad de la discrepancia del medidor esté entre dos valores”, esta probabilidad puede ser del 68%, 95% y del 99%. Dicha probabilidad es igual a desviación estándar de la media (σ)



multiplicada por el valor del factor de cobertura, k , donde $k=1, 2$ y 3 para las probabilidades de 68%, 95% y del 99%, respectivamente. La representación gráfica se muestra en la figura C.1.

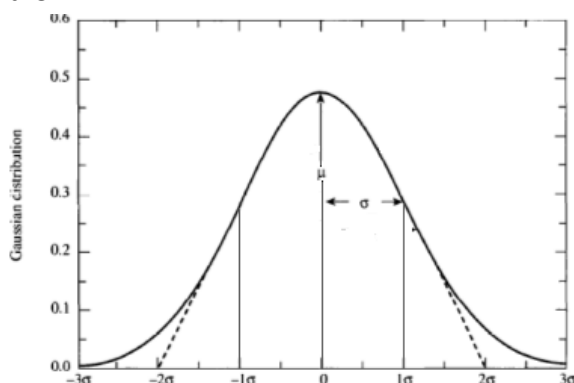


Figura C.1. Distribución normal.

En el presente trabajo se utilizó el 95% de probabilidad en todas mediciones.

- *Incertidumbre asociada a la energía estándar molar de combustión:* la incertidumbre utilizada para calcular esta propiedad es la incertidumbre combinada. Esta incertidumbre es usada cuando el valor final se obtiene partir de los valores de otras magnitudes con sus respectivas incertidumbres, tal como es el caso de a la energía de combustión molar, a la cual se le suma la incertidumbre de la energía de combustión del algodón, incertidumbre de la energía de combustión del material auxiliar, incertidumbre del equivalente calorimétrico y la propia incertidumbre de la energía de combustión del compuesto. El cálculo de la incertidumbre de la energía de combustión molar se calcula con la ecuación F.2:

$$\sigma_{\Delta_c U_m^\circ}(\text{combinada}) = \left[\sum_{i=1}^5 \left(f_i \frac{\sigma_i}{q_i} \right)^2 \right]^{1/2} \cdot \Delta_c U_m^\circ \quad (\text{F.2})$$

donde $f_1=f_2=(\Delta U_{\text{IBP}}-m \cdot \Delta_c u^\circ_{\text{auxiliar}})/m \cdot \Delta_c u^\circ_{\text{compuesto}}$, $f_3= m \cdot \Delta_c u^\circ_{\text{auxiliar}}/m \cdot \Delta_c u^\circ_{\text{compuesto}}$, $f_4= m \cdot \Delta_c u^\circ_{\text{algodón}}/m \cdot \Delta_c u^\circ_{\text{compuesto}}$, $f_5= 1$, por otro lado $q_1= \epsilon(\text{calor})$, $q_2= \Delta_c u^\circ_{\text{ácido benzoico}}$, $q_3= \Delta_c u^\circ_{\text{auxiliar}}$, $q_4= \Delta_c u^\circ_{\text{algodón}}$ y $q_5= \Delta_c u^\circ_{\text{compuesto}}$, finalmente $\sigma_1= \sigma \epsilon(\text{calor})$, $\sigma_2= \sigma \Delta_c u^\circ_{\text{ácido benzoico}}$, $\sigma_3= \sigma \Delta_c u^\circ_{\text{auxiliar}}$, $\sigma_4= \sigma \Delta_c u^\circ_{\text{algodón}}$ y $\sigma_5= \sigma \Delta_c u^\circ_{\text{compuesto}}$.

Esta incertidumbre será la misma para la entalpía de combustión ya que T y R no tienen incertidumbre.



- *Incertidumbre asociada a la entalpía de formación estándar molar en fase cristalina:* en esta propiedad están involucradas las entalpías estándar molar de formación del agua y del dióxido de carbono.

$$(\sigma \Delta_f H_m^\circ(\text{total}))^2 = [(\sigma \Delta_c U_m^\circ(\text{combinada}))^2 + v_{\text{CO}_2}^2 (\sigma \Delta_f H_m^\circ, \text{CO}_2)^2 + v_{\text{agua}}^2 (\sigma \Delta_f H_m^\circ, \text{H}_2\text{O})^2] \quad (\text{F.3})$$

donde $\sigma \Delta_f H_m^\circ$ corresponde a las incertidumbres de la entalpía de formación del dióxido de carbono y del agua, con sus respectivos coeficientes estequiométricos (v_i), obtenidos de la reacción de combustión idealizada.

- *Incertidumbre asociada a entalpía de sublimación:* el valor de la entalpía de sublimación se determina por medio de la pendiente de una línea recta de la forma $y=mx + b$, entonces la incertidumbre asociada a esta propiedad es la incertidumbre de la pendiente, la cual se calcula con la ecuación F.4.

$$\sigma_m = \sigma_y \sqrt{\frac{N}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}} \quad (\text{F.4})$$

donde N es el número de datos, x_i es la variable independiente en este caso la temperatura, y σ_y se calcula utilizando la ecuación F.5.

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - mx_i - b)^2}{N-2}} \quad (\text{F.5})$$

donde y_i es el valor de la variable dependiente o la abscisa, m es la pendiente y b es la ordenada al origen.

Para determinar la incertidumbre de la ordenada al origen, b, se determina con la ecuación F.6.

$$\sigma_b = \sigma_y \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}} \quad (\text{F.6})$$

- *Incertidumbre asociada a la entalpía de formación estándar molar en fase gaseosa:* en esta propiedad están involucradas la entalpía de formación en fase cristalina y la de sublimación, por lo que se realiza una suma de incertidumbres de ambas propiedades:

$$[\sigma \Delta_f H_m^\circ(\text{g})]^2 = [(\sigma \Delta_f H_m^\circ, (\text{cr}))^2 + (\sigma \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^\circ)^2] \quad (\text{F.7})$$



REFERENCIAS

- [1] Roux, M. V.; Foces-Foces, C.; Notario, R. Thermochemistry of Organic Molecules: The Way to Understand Energy–Structure Relationships. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1857–1870.
- [2] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O’Connell, J. P. The Properties of Gases and Liquids, 5a Edition, **2004**, McGraw-Hill.
- [3] Ribeiro da Silva, A. V.; Cabral, J. I. T. A.; Gomes, P.; Gomes, J. R. B. Combined Experimental and Computational Study of the Thermochemistry of Methylpiperidines. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3677–3685.
- [4] Hetzel, E.; Vogel, L.; Roermund, G.; Horn, H. C. Continuous Manufacture of Phthalimide. *Ger. Offen.* DE 2334379 A1, B2, **1973**.
- [5] Neves, R. A. W. R.; Palm-Forster, M. A. T.; Oliveira R. N. Imidazole-promoted Synthesis of N-substituted Phthalimide from N,N’-disubstituted Ureas in Solventless Conditions. *J. Synth. Commun.* **2013**, *43*, 1571–1576.
- [6] Zarges, W.; Martin, G.; Böger, U.; Pies, M.; Issling, G., Koschorreck, M. Process for the Production of Phthalimides. *Int. Appl. Publ. under PCT.* 078770, WO 2015/091965 A2, **2015**.
- [7] Dervede, J.; Rausch, A.; Weinhart, M.; Enders, S.; Tauber, R.; Licha, K.; Schirner, M.; Zügel, U.; von Bonin, A.; Haag, R. Dendritic Polyglycerol Sulfates as Multivalent Inhibitors of Inflammation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 19679–19684.
- [8] Nagarajan, S.; Majumder, S.; Sharma, U.; Rajendran, S.; Kumar, N.; Chatterjee, S.; Singh, B. Synthesis and Anti-Angiogenic Activity of Benzothiazole, Benzimidazole Containing Phthalimide Derivatives. *Bioor. & Me. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 287–290.
- [9] Sena, V. L.; Srivastava, R. M.; Silva, R. O.; Lima, V. L. Synthesis and Hypolipidemic Activity of N-Substituted Phthalimides, part V. *Farmaco* **2003**, *58*, 1283–1288.
- [10] Orzeszko, A.; Kaminska, B.; Starosciak, B. J. Synthesis and Antimicrobial Activity of New Adamantane Derivatives III. *Farmaco* **2002**, *57*, 619–624.
- [11] Teisseire, H.; Vernet, G. Effects of the Fungicide Folpet on the Activities of Antioxidative Enzymes in Duckweed (*Lemna minor*). *Pestic. Biochem. Physiol.* **2001**, *69*, 112–117.
- [12] Wiecek, M.; Kiec-Kononowicz, K. Synthesis and Anticonvulsant Evaluation of Some N-substituted Phthalimides. *Acta Poloniae Pharmaceut.* **2009**, *66*, 249–257.
- [13] Kiyani, H.; Ghiasi, M. Potassium Phthalimide: An Efficient and Green Organocatalyst for the Synthesis of 4-aryl-7-(arylmethylene)-3,4,6,7-tetrahydro-1H-cyclopenta[d]pyrimidin-2(5H)-ones/thiones Under Solvent-Free Conditions. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 313–316.
- [14] Kumagai, S.; Hosaka, T.; Kameda, T.; Yoshioka, T. Steam Pyrolysis of Polyimides: Effects of Steam on Raw Material Recovery. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 13558–13565.
- [15] Ghosh, S.; Ramakrishnan, S. Small-Molecule-Induced Folding of a Synthetic Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5441–5447.
- [16] Toiserkani, H. Fabrication and Characterization of Poly(benzimidazole-amide)/functionalized Titania Nanocomposites Containing Phthalimide and Benzimidazole Pendent Groups. *Coll. Polym. Sci.* **2015**, *293*, 2911–2920.
- [17] Howell, B. A.; Dangalle, H.; Al-Omari, M. Thermal Characteristics of Precursors to a Difunctional imide Monomer. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *106*, 129–137.
- [18] Wu, J.J.; Huang, D.B.; Pang, K.R.; Hsu, S.; Tying, S. K. Thalidomide: Dermatological Indications, Mechanisms of Action and Side-effects. *Br. J. Dermatol.* **2005**, *153*, 254–273.



- [19] Xin-Hong, D.; Jin-Ping, Q.; Yang, Y., Meng-Chao C.; Jiang-Ning, Z.;, Bo-Li, L. Novel Anilinophthalimide Derivatives as Potential Probes for b-amyloid Plaque in the Brain. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 1337–1343.
- [20] D'costa, R.; D'souza, J. Antibacterial Activity of N-substituted 3 and 4-nitrophthalimides. *Plant Sci.* **1974**, *80*, 68–75.
- [21] Badgular, D. M.; Talawar, M. B.; Asthana, S. N.; Mahulikar, P. P. Novel synthesis of biologically active nitro heterocyclic compounds. *J. of Sci. & Ind. Res.* **2008**, *67*, 54–57.
- [22] Boulahjar, R.; Ouach, A.; Matteo, C.; Bourg, S.; Ravache, M.; Guével, R.; Marionneau, S.; Oullier, T.; Lozach, O.; Meijer, L.; Guguen-Guillouzo, C.; Lazar, S.; Akssira, M.; Troin, Y.; Guillaumet, G.; Routier, S. Novel Tetrahydropyrido[1,2-a]isoindolone Derivatives (Valmerins): Potent Cyclin-Dependent Kinase/Glycogen Synthase Kinase 3 Inhibitors with Antiproliferative Activities and Antitumor Effects in Human Tumor Xenografts. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 9589–9606.
- [23] Sethi, Kalyan K.; Verma, Saurabh M.; Tanc, Muhammet; Purper, Gaultier; Calafato, Gaetan; Carta, Fabrizio; Supuran, Claudiu T. Carbonic Anhydrase Inhibitors: Synthesis and Inhibition of the Human Carbonic anhydrase isoforms I, II, IX and XII with Benzene Sulfonamides Incorporating 4- and 3-nitrophthalimide moieties. *Bioorg. & Med. Chem.* **2014**, *22*, 1586–1595.
- [24] Koch, J.; Fischer, J.; Heinz, G.; Heym, M. Molding of Crosslinked Aromatic Polythioether-Polyimides. DE 3629121, **1988**.
- [25] Xia, S.; Yi, L.; Sun, Z.; Wang, Y. The Effect of Phthalimide Side Chains on the Thermal Stability and Rubbing Resistance of Polyimide Used as a Liquid Crystal Vertical Alignment Layer. *J Polym Res.* **2013**, *20*, 219.
- [26] Calabrese, B. S. A.; Ramanujam, K.; Nallathambi, V. Novel Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells. US 20100048380, **2009**.
- [27] Morishita, N. Aromatic Nitro compounds Containing Fiber-reinforced Thermosetting Resin Moldings and Surface Coatings with Good Adhesion. JP 06264031, **1994**.
- [28] Hagner, P.; Gandhi, A.; Chopra, R.; Klippel, A. Methods for Treating Solid Tumors and the Use of Biomarkers as a Predictor of Clinical Sensitivity to Immunomodulatory Therapies. WO 2016060702, **2016**.
- [29] Reddy, Y. D.; Kumari, Y. B.; Dubey, P. K. Synthesis of a Novel Water Soluble Phthalimide Derivative of Acetaminophen as Potential Analgesic and Antipyretic Agent. *Ind. J. of Chem.* **2013**, *52B*, 691–693.
- [30] Kamano, N.; Goi, M.; Kameo, K.; Sawada, J.; Hanada, K.; Tenmoto, J.; Oomura, S.; Kotomo, S.; Noda, K. Organozinc Compounds JP 54048756, **1979**.
- [31] Sasaki, D.; Nakao, M. Pigment Fine Particle Dispersion for Photocurable Compositions and Color Filters With High Contrast and Good Heat and Light Resistance, KR 2011063333, **2011**.
- [32] Naito, K. Photosensitive Composition Containing Phthalimide Compound. JP 09319081, **1997**.
- [33] Enright, R. N.; Grinde, J. L.; Wurtz, L. I.; Paeth, M. S.; Wittman, T. R.; Cliff, E. R.; Sankari, Y. T.; Henningsen, L. T.; Tan, C.; Scanlon, J. D.; Willoughby, P. H. Synthesis of N,O-acetals by Net Amide C-N Bond Insertion of Aldehydes Into N-acyl Phthalimides and N-acyl Azoles. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 6397–6408.
- [34] Srinivasan, R.; Venkatarao, T.; Sumanjali, C.; Urmiladevi, S.; Padmavathi, S.V.; Ucharitha, K. Synthesis and Anthelmentic Activity of Acetamido and Phthalimido Derivatives of Amino Acids Analogue. *J. Adv. Pharma. Sci.* **2012**, *3*, 84–91.
- [35] Dathu Y. R.; Venkata C. R.; Reddy, R.; Dubey, P.K. Green Approach for Drug Design and Discovery of Paracetamol Analogues as Potential Analgesic and Antipyretic Agents. *Green Chem. Lett. Rev.* **2014**, *7*, 24–31.



- [36] Lima, A. C.; Fernandes, F.; Veríssimo de Oliveira, M.; Moreira, D. R. M.; Cunha, L.; Barbosa da Silva, E.; Bezerra de Oliveira, G.; Oliveira de Souza, V.; Rego, V.; Reis, L.; Pinheiro, P. M.; Pessoa, C.; Goncalves, A.; Mota, F. V.; G. da Silva, T. Phthaloyl Amino Acids as Anti-inflammatory and Immunomodulatory Prototypes. *Med. Chem. Res.* **2014**, *23*, 1701–1708.
- [37] Kley, J.; Hamprecht, D.; Heckel, A. Preparation of Tetra- and Pentasubstituted Benzimidazolium Compounds Useful as Epithelial Sodium Channel Inhibitors for Treatment of Respiratory Diseases. *WO 2016113169 A1*, **2016**.
- [38] Reddy, Y. D.; Kumar, P. P.; Devi, B. R.; Dubey, P. K.; Kumari, Y. B. PEG-600 mediated facile and green synthesis of novel imide derivatives and their biological activity evaluation. *Lett. Drug. Des. Discov.* **2013**, *10*, 226–238.
- [39] Kwang-Sup, L.; Kil-Yeong C.; Won, J. C.; Byoung, K.; In-Tae, L. Polyetherimideimides and a Method for Manufacturing Them, *US005212277A*, **1993**.
- [40] Hamada, K.; Nakai, Y. Ethynyl group-containing polyimides/phenylene Ether Oligomer Compositions and Their (coating) Films With Low Dielectric Constant and Good Heat and Chemical Resistance, *JP 2010047704 A 20100304*, **2010**.
- [41] Kharasch, M. S. Heats of Combustion of Organic Compounds. *J. Res. Natl. Bur. Std.* **1929**, *2*, 359.
- [42] Charlton, A.; Macnab, J. I. *Thermochim. Acta* **2000**, *344*, 15–21.
- [43] Ribeiro da Silva, M. A. V.; Santos, C. P. F.; Monte, M. J. S.; Sousa, C. A. D. Thermochemical Studies of Phthalimide and Two N-alkylsubstituted Phthalimides (alkyl=ethyl and n-propyl), *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *83*, 533–539.
- [44] Ribeiro da Silva, M. A.V.; Santos, C.P.F. Standard Molar Enthalpies of Formation and Sublimation of N-phenylphthalimide. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 21–25.
- [45] Ribeiro da Silva, M. A.V.; Santos, C.P.F.; Monte, M. J.S.; Sousa, C. A.D., Thermochemical Study of Some Chloro and Bromo Alkyl Substituted Phthalimides: Structural–energetic Correlations. *J. Chem. Therm.* **2007**, *39*, 1363–1371.
- [46] Roux, M. V.; Jiménez, P.; Martín-Luengo, M. A.; Dávalos, J. Z.; Sun, Z.; Hosmane, R. S.; Liebman, J. F. The Elusive Antiaromaticity of Maleimides and Maleic Anhydride: Enthalpies of Formation of N-Methylmaleimide, N-Methylsuccinimide, N-Methylphthalimide, and N-Benzoyl-N-methylbenzamide, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2732–2737.
- [47] García-Castro, M. A.; Amador, P.; Hernández-Pérez, J. M.; Medina-Favela, A. E.; Flores, H. Experimental and Computational Thermochemistry of 3- and 4 Nitrophthalic Anhydride. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3820–3826.
- [48] García-Castro, M. A. Estudio Termoquímico de Derivados del Anhídrido y del Ácido Ftálico, tesis doctorado, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2015.
- [49] Matos, M. A.R.; Miranda, M. S.;Pereira, S. M. M.; Morais, V. M.; Liebman, J. F. The Experimental and Calculational Thermochemistry of 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Dianhydride: Is This 10 π Multiring Species Aromatic?. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7181–7188.
- [50] Meng-Yan, Y.; Pilcher, G. Enthalpies of Combustion of Succinic Anhydride, Glutaric Anhydride, and Glutarimide. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *22*, 893–898.
- [51] Pedley, J. B. Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds; TRC Data Series: College Station, TX, 1994; Vol. 1.
- [52] Wesley, W. Thermal analysis. Wiley, tercera edición, USA, **1986**.
- [53] Rock, P. A. Chemical thermodynamics. U.S.A: University Science Books , 1983.
- [54] Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F. Differential Scanning Calorimetry; Springer, New York, **1985**.
- [55] 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.



- [56] Levine, N. I. Fisicoquímica. Tercera edición, Mc Graw Hill, USA, **1991**.
- [57] Giron, D. Thermal Analysis and Calorimetric Methods in the Characterisation of Polymorphs and Solvates. *Thermochim. Acta* **1995**, 248, 1–59.
- [58] Hernández-Abad, V.; Yépez, M. L.; Jung, C. H.; Sánchez, G. E. Relevancia del Polimorfismo en el Área Farmacéutica. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas* **2007**, 38, 57–76.
- [59] Rocha, I. M.; Galvão, T. L. P.; Ribeiro da Silva, M. D. M. C.; Ribeiro da Silva, M. A. V. *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 1502–1510.
- [60] Roux, M. V.; Temprado, M.; Notario, R.; Foces-Foces, C.; Emel'yanenko, V. N.; Verevkin, S. P. Structure-Energy Relationship in Barbituric Acid: A Calorimetric, Computational, and Crystallographic Study. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 7455–7465.
- [61] Picciochi, R.; Diogo, H. P.; Minas da Piedade, M. E. Thermochemistry of Paracetamol. *J. Therm. Anal Calorim.* **2010**, 100, 391–401.
- [62] Nesmeyanov, A.N. Vapor Pressure of the Chemical Elements, Elsevier, Amsterdam, 1963, p. 119.
- [63] Karelin, V. V.; Nesmeyanov, A. N.; Priselkov, Y. A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1962**, 144, 352–354.
- [64] Knudsen, M. Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion. *Ann. Physik.* **1909**, 28, 999–1016.
- [65] Barrow, G. M. Química física. Reverté, cuarta edición; España; 2005.
- [66] Adedeji, F.A.; Brown, D.L.S.; Connor, J.A.; Leung, M.; M.I. Paz-Andrade, M. I.; Skinner, H.A. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 221–228.
- [67] Ramos, F.; Ledo, J.M.; Flores, H.; Camarillo, E. A.; Carvente, J.; Amador, M. P. Evaluation of Sublimation Enthalpy by Thermogravimetry: Analysis of the Diffusion Effects in the Case of Methyl and Phenyl Substituted Hydantoins. *Thermochim. Acta.* **2017**, 655, 181–193.
- [68] Ramos, F.; Flores, H.; Rojas, A.; Hendandez-Pérez, J. M.; Camarillo, E. A.; Amador, M. P. Experimental and Computational Thermochemical Study of Benzofuran, Benzothiophene and Indole Derivatives. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, 97, 297–306.
- [69] Roux, M.V.; Temprado, M.; Chickos, J. S.; Nagano, Y. Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2008**, 34, 1855–1996.
- [70] Sabbah, R.; El Watik, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 4, 626.
- [71] Knauth, P.; Sabbah, R. *Thermochim. Acta* **1990**, 164, 145.
- [72] Sabbah R.; El Watik, L. *Thermochim. Acta* **1992**, 197, 381.
- [73] Sabbah R.; Gouali, M. *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 1651.
- [74] Cox, J. D.; Pilcher, G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic press inc, London, **1970**.
- [75] Chiong, H.; Rao, S. P.; Shamrao, H. D.; Guggenheim, T. L.; Khouri, F. F.; Kumar, M. S.; Navarro de Castro, M. A.; Odle, R. R.; Sivakurmar, P.; Sunil, D.; Smith, B. A.; Sreeramagiri, S. K.; Methods of Manufacture of Bis(phthalimide)s and Polyetherimides, and bis(phthalimide)s, and polyetherimides formed therefrom, *US 20140099510A1*, **2014**.
- [76] Hui-Zhang, Li.; Jin-Song, Z.; Ya-Ming, Z.; Tong-Shuang, Li. A Rapid Synthesis of N-Aryl Phthalimides Under Microwave Irradiation In The Absence Of Solvent. *Synth. Commun.* **2002**, 32, 927–930.
- [77] Mei-Yun, Z.; Yi-Qun, L.; Xin-Ming, X. A New Simple and Efficient Synthesis of N-Aryl Phthalimides in Ionic Liquid [bmim][PF6]. *Synth. Commun.* **2003**, 33, 3777–3780.
- [78] Heravi, M. M.; Hekmat, R.; Pedram, L. Synthesis of N-arylphthalimides Catalyzed By 1,4 diazabicyclo [2,2,2]octane [DABCO] in Solventless System. *J. of Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 231, 89–91.
- [79] Vanags, G. Condensation of Primary di- and Polyamines with Phthalic Anhydride in Acetic Acid. *Ber. der Deut. Chem. Gesell. [Abteilung] B: Abhandlungen* **1942**, V75B, 719–725.



- [80] Vanags, G. Action of Phthalic Anhydride on Some Aminoazo Compounds in Glacial Acetic Acid. *Ber. der Deut. Chem. Gesell. [Abteilung] B: Abhandlungen* **1943**, V76B, 479–483.
- [81] Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2004.
- [82] Young, D. C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. Wiley-Interscience, USA, **2001**.
- [83] Notario, R.; Castaño, O.; Gomperts, R.; Frutos, L. M.; Palmeiro, R. Organic Thermochemistry at High ab Initio Levels. 3. A G3 Study of Cyclic Saturated and Unsaturated Hydrocarbons (Including Aromatics). *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4298–4302.
- [84] Pople, J. A.; Gordon, M. H.; Fox, D. F.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. Gaussian1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 5622–5629.
- [85] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. Gaussian2 Theory for Molecular Energies of First and Second-row Compounds. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7221–7230.
- [86] Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. Gaussian-3 (G3) Theory for Molecules Containing First and Second-row atoms. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 7764–7776.
- [87] Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. Gaussian-4 theory. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 084108–1–12.
- [88] Chase, M. W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, Monograph 9, 1–1951.
- [89] Nicolaides, A.; Rauk, A.; Glukhovtsev, M. N.; Radom, L. Heats of Formation from G2, G2(MP2), and G2(MP2,SVP) Total Energies. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17460–17464.
- [90] Scott, A. P.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502–16513.
- [91] Ponomarev, D. A.; Takhistov, V. V. What are Isodesmic Reactions?. *J. of Chem. Edu.* **1997**, 74, 201–203.
- [92] Santos, L. M. N. B. F.; Rocha, M. A. A.; Gomes, L. R.; Schröder, B.; Coutinho, J. A. P. Gaseous Phase Heat Capacity of Benzoic Acid. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 2799–2808.
- [93] McQuarrie, D.; Simon, J. D. *Molecular Thermodyn.* University Science Books, Suasalito, California, **2000**.
- [94] Steele, W. V.; Chirico, R. D.; Nguyen, A.; Hossenlopp, I. A.; Smith, N. K., Determination of Some Pure Compound ideal-gas Enthalpies of Formation. *AIChE Symp. Ser.* **1989**, 85, 140–162.
- [95] Glidewell, C.; Low, J. N.; Skakle, J. M. S.; Wardell, J. L. Isomeric Nitrophthalimides: Sheets Built from N-H...O and C-H...O Hydrogen Bonds. *Acta Cryst.* **2004**, C60, o872–o875.
- [96] Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0 – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466–470.
- [97] Cowley, E. G.; Partington, J. R. Studies in Dielectric Polarisation. Part XV. The dipole Moments of Fivemembered Nitrogen Ring Compounds: Indole, Skatole, Carbazole, Isatin, Phthalimide and Succinimide. *J. Chem. Soc.* **1936**, 45–47.
- [98] Cantor, S. Applications of Differential Scanning Calorimetry to the Study of Thermal Energy Storage. *Thermochim. Acta* **1978**, 26, 1-3, 39–47.
- [99] Mclean, A.; Adams, R. Succinic- α -d₂; α -d₂, Acid and Its Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 804-10.
- [100] Sorum, C. H.; Durand, E. A. The Melting of Binary Eutectics. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1071.



- [101] De Wit, H.G.M.; Offringa, J.C.A.; De Kruif, C.G.; van Miltenburg, J.C. Thermodynamic Properties of Molecular Organic Crystals Containing Nitrogen, Oxygen and Sulfur. III. Molar Heat Capacities Measured by DSC. Scanning Calorimetry. *Thermochim. Acta* **1983**, 65, 43–51.
- [102] Taherpour, A.; Abramian, A.; Kardanyazd, H. One-pot Synthesis of Imides from Anhydrides in Solid Phase. *Asian J. of Chem.* **2006**, 18, 2401–2403.
- [103] Caswell, L. R.; Soo, L. Y.; Lee, D. H.; Fowler, R. G.; Campbell, J. B. Dipole Moments of Some 3- and 4-Substituted Phthalimides and Phthalic Anhydrides. Influence of Steric and Resonance Effects. *J. Org. Chem.* **1974**, 33, 1527–1531.
- [104] Callister, W. D. Jr. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales 2*. Tercera edición, Editorial Reverté, 1997.
- [105] Ramírez-Sánchez, M.A. Estudio experimental y teórico de tres derivados de la ftalimida. Tesis de maestría en Ciencias Químicas, comunicación personal, 2017.
- [106] Zakaria, C. M.; Low, J.N.; Glidewell, C. Phthalimide at 120 K: Perforated Molecular Ribbons Containing Three Different Ring Motifs. *Acta Cryst.* **2002**, C58, o9–o10.
- [107] Good, W. D.; Scott, D. W. In *Experimental Thermochemistry*; Skinner, H. A., Ed.; Interscience: New York, 1962; Vol. 2, Chapter 2.
- [108] Mentado, J.; Flores, H.; Amador, P. Combustion energies and formation enthalpies of 2-SH-benzazoles. *J. Chem. Therm.* **2008**, 40, 1106–1109.
- [109] Wagman, D.; Evans, W.; Parker, V.; Schumm, R.; Halow, I.; Bailey, S.; Churney, K.; Nutall, R. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units; Journal of Physical and Chemical Reference Data; National Bureau of Standards: Washington, DC, 1982; Vol. 11, Suppl. No. 2.
- [110] Chickos, J. S.; Hosseini, S.; Hesse, G. D.; Liebman, F. J. Heat Capacity Corrections to a Standard State: A comparison of new and some Literature Methods for Organic Liquids and Solids. *Struct. Chem.* **1993**, 4, 271–278.
- [111] Barooah, N.; Sarma, R. J.; Batsanov, A. S.; Baruah, J. B. Structural Aspects of Adducts of N-phthaloylglycine and its Derivatives. *J. of Mol. Struct.* **2006**, 791, 122–130.
- [112] Crooks, D.A.; Freetham, F.M., The Vapour Pressure of Phthalic Anhydride. *J. Chem. Soc.* **1946**, 899–901.
- [113] Domalski, E. S.; Hearing E. D. Estimation of the Thermodynamic Properties of C–H–N–O–S–Halogen Compounds at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22, 805–829.
- [114] Roux, M.V.; Temprado, M.; Chickos, J.S.; Nagano, Y., Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2008**, 37, 1855–1996.
- [115] Corral, L.B., Investigaciones termoquímicas sobre los ácidos toluícos y dimetilbenzoicos. *Rev. R. Acad. Cienc.* **1960**, 54, 365–403.
- [116] Torres-Gomez, L.A.; Barreiro-Rodríguez, G.; Galarza-Mondragon, A., A New Method for the Measurement of Enthalpies of Sublimation Using Differential Scanning Calorimetry. *Thermochim. Acta* **1988**, 124, 229–233.
- [117] Schwabe, K.; Wagner, W., Verbrennungs- und bildungswarmen der drei isomeren phthalsäuren. *Z. Electrochem.* **1961**, 65, 812–815.
- [118] Sabbah, Raphaël; Perez, Laurence, Étude thermodynamique des Acides Phtalique, Isophtalique et Téréphtalique. *Rev. Canad. de Chim.* **1999**, 77, 1508–1513.
- [119] Matos, M. A. R.; Miranda, M. S.; Monte, M. J. S.; Santos, L. M. N. B. F.; Morais, V. M. F.; Chickos, J. S.; Umhanant, P.; Liebman, J. F. Calorimetric and Computational Study of Indanones. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11153–11159.
- [120] Gutiérrez, R. E. *Química*. Editorial Reverté, España 1985.



-
- [121] Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. CODATA Key Values for Thermodynamics, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.
- [122] McQuarrie, D. A. Statistical Mechanics; Harper & Row: New York, 1976.
- [123] Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K. Aromaticity in Heterocyclic Compounds. *Top Heterocycl Chem*, 2009.
- [124] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265–3269.
- [125] Jeffrey, G. A.; Saenger, W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. Springer-Verlag, Study edition, 1994.
- [126] Santos, A. F.; Ribeiro da Silva M. A. V. Diaminobenzenes: An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 4939–4948.