



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**“Estudio termoquímico de derivados del  
imidazol y bencimidazol”**

**T E S I S**

Para obtener el grado de  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Área  
**Fisicoquímica**

Presenta  
**M. C. Gastón Perdomo León**

Director de tesis  
**Dr. Henoc Flores Segura**

H. Puebla de Zaragoza

Junio 2018



**LABORATORIO DE TERMOQUÍMICA**



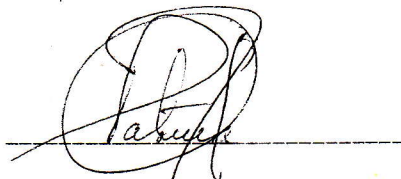
**BUAP**

**A QUIEN CORRESPONDA:**

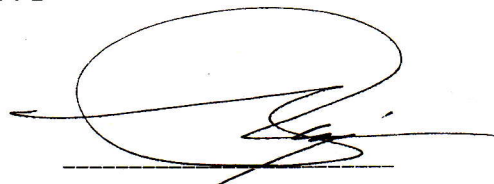
Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. María Patricia Amador Ramírez, Dr. Aarón Rojas Aguilar, Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez, Dr. Miguel A. Costas Basín y el Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Estudio termoquímico de derivados de imidazol y del bencimidazol”**, que presenta el alumno **M.C. Gastón Perdomo León** para obtener el grado de Doctorado en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los veinticuatro días del mes de mayo del año dos mil dieciocho.


**ATENTAMENTE**




\_\_\_\_\_  
Dra. María Patricia Amador Ramírez



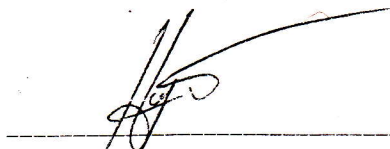
\_\_\_\_\_  
Dr. Aarón Rojas Aguilar



\_\_\_\_\_  
Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez



\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel A. Costas Basín



\_\_\_\_\_  
Dr. Julio Manuel Hernández Pérez



Este trabajo de investigación fue desarrollado en el laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, bajo la dirección del Dr. Henoc Flores Segura. Se realizó una estancia de investigación en el laboratorio de Termoquímica del Instituto de Química Física “Rocasolano”, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, en Madrid España, bajo la dirección del Dr. Rafael Notario Bueno y del Dr. Juan Z. Dávalos Prado. Se realizó una estancia de investigación en el laboratorio de Termoquímica del Centro de Investigación en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto en Oporto, Portugal, bajo la dirección de la Dra. Vera L. S. Freitas y la Dra. Maria das Dores M. C. Ribeiro da Silva. Todo con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de una beca con número 417888.



Los resultados parciales de este trabajo se presentaron en los siguientes congresos:

- XXIX CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA efectuado del 01 al 05 de septiembre de 2014 en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM en Temixco, Morelos.
- 49° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA Y 33° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA efectuado del 17 al 21 de septiembre de 2014 en Mérida, Yucatán.
- XXX CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA efectuado del 07 al 11 de septiembre de 2015 en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo en Pachuca, Hidalgo.
- CICLO DE SEMINARIOS DEL INSTITUTO DE QUÍMICA-FÍSICA "ROCASOLANO" efectuado el 28 de septiembre de 2015 en el Instituto de Química Física "Rocasolano" del CSIC en Madrid, España.
- XXXI CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA efectuado del 05 al 09 de septiembre de 2016 en el Instituto Tecnológico de Durango en Durango, Durango.
- XXXII CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA efectuado del 11 al 14 de septiembre de 2017 en la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco en la Ciudad de México.

*D e d i c a t o r i a*

A mis padres:

LOURDES Y GASTÓN.

# *Agradecimientos*

*A la Comisión Revisora: Dra. María Patricia Amador Ramírez, Dr. Aarón Rojas Aguilar, Dra. Elsa Camarillo Jiménez, Dr. Miguel A. Costas Basin y Dr. Julio Manuel Hernández Pérez por aceptar formar parte de la comisión y sobre todo por tomarse el tiempo de revisar este trabajo y por las aportaciones a su mejora.*

*Al Dr. Henoc Flores Segura por permitir culminar mi formación académica en el laboratorio a su cargo, compartir sus conocimientos y experiencias, y sobre todo su paciencia y tolerancia con nosotros los alumnos. A la Dra. Elsa Camarillo Jiménez por su apoyo al desarrollo de este trabajo, consejos y aportes científicos a la mejora del mismo. Pero sobre todo agradezco a los dos el brindar su amistad durante todos estos años.*

*Al Dr. Rafael Notario Bueno por la asesoría en la obtención de las propiedades termoquímicas haciendo uso de cálculos mecanocuánticos, y al Dr. Juan Dávalos Prado por el asesoramiento en el trabajo experimental en la obtención de entalpías de formación en fase condensada de los derivados azufrados; este trabajo se realizó en el Laboratorio de Termoquímica del Instituto de Química Física "Rocasolano" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en Madrid, España. Agradezco infinitamente la oportunidad que se me dio de realizar una estancia de investigación por nueve meses en su laboratorio, una experiencia única en la vida que sin duda todos debemos vivir. Mi más sincero agradecimiento.*

*A la Dra. Maria das Dores M. C. Ribeiro da Silva por la oportunidad otorgada para visitar las instalaciones del laboratorio a su cargo y a la Dra. Vera L. S. Freitas por el asesoramiento en la determinación de las entalpías de cambio de fase de los derivados azufrados; este trabajo se realizó en el Laboratorio de Termoquímica del Centro de Investigación en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto en Oporto, Portugal. Sin duda, una parte de la estancia que valoraré el resto de mi vida profesional. Agradezco enormemente la hospitalidad que me fue brindada por las doctoras. Me sentí como en casa. Agradecimiento especial al Dr. Dávalos que realizó la gestión para poder realizar la visita.*

*Al CONACyT por el apoyo económico brindado durante los estudios de doctorado.*

*A mis amigos del laboratorio (ustedes saben quiénes son) por soportar tantos años mi presencia y aun así siempre estar. Por las horas que pasamos en el laboratorio compartiendo conocimientos y consejos de vida. Porque más que compañeros de laboratorio o amigos, se convirtieron en mi familia. ¡Amigos! ¡Qué digo amigos! ¡HERMANOS! Por todo eso y mucho más, ¡GRACIAS!*

*A mis amigos que no son del laboratorio (también saben quiénes son) y que por supuesto son parte muy importante en mi desarrollo académico, profesional, pero sobre todo personal, muchísimas gracias por estar siempre cuando se les necesita.*

*A mi hermano, mi comadrita y mis dos hermosos enanos, Nico y Mati, que gracias a ustedes he pasado tardes y fines de semana muy alegres. Sin duda estos hermosos niños iluminan nuestro hogar.*

*Por último, y por supuesto lo más importante en mi vida, A MIS PADRES. Tengo tanto que agradecerles que un par de líneas no es suficiente. Gracias por apoyarme todos estos años de vida académica, sin lugar a dudas, jamás hubiese podido lograr concluir estudios de doctorado sin su apoyo. Gracias por alentar mis sueños y por hacer todo lo posible para que los cumpla. Como siempre me han dicho “quién más que tus padres para ayudarte”, espero no estar abusando de esa frase. En la vida no es posible elegir a las personas que serán tus padres, pero puedo decir que el mejor regalo que me ha dado la vida es tenerlos a ustedes como mis papás. LOS AMO Y LES ESTARÉ AGRADECIDO TODA MI VIDA.*

*Con Cariño*

*Gastón*

# Índice general

<b>RESUMEN</b> .....	<b>10</b>
<u>Índice de Figuras</u> .....	<b>11</b>
<u>Índice de Tablas</u> .....	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>15</b>
<u>Introducción</u> .....	<b>15</b>
<u>Objetivos</u> .....	<b>19</b>
1.1. Objetivo General. ....	<b>19</b>
1.2. Objetivos Particulares. ....	<b>19</b>
<u>Antecedentes</u> .....	<b>20</b>
1.3. Derivados del imidazol y bencimidazol. Estructura y reactividad.....	<b>20</b>
1.4. Calorimetría Diferencial de Barrido.....	<b>23</b>
<u>1.4.1. Calibración del calorímetro diferencial de barrido.</u> .....	<b>26</b>
<u>1.4.2. Determinación de la fracción molar, temperatura y entalpía de fusión.</u> .....	<b>28</b>
1.4.2.1. Disminución de la temperatura de congelación. Propiedades coligativas. ....	<b>28</b>
1.4.2.2. Equilibrio sólido-líquido en un sistema de dos componentes. ....	<b>31</b>
<u>1.4.3. Determinación de la capacidad calorífica.</u> .....	<b>32</b>
1.4.3.1. Capacidad calorífica. ....	<b>32</b>
1.5. Calorimetría de Combustión.....	<b>35</b>
<u>1.5.1. Calibración del calorímetro isoperibólico de combustión.</u> .....	<b>37</b>
<u>1.5.2. Determinación de la energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar.</u> .....	<b>39</b>
1.5.2.1. Cálculo del incremento de temperatura corregido. ....	<b>39</b>
1.5.2.2. Corrección al estado estándar de la energía de combustión. ....	<b>41</b>
1.6. Microcalorimetría Calvet. ....	<b>44</b>
<u>1.6.1. Principios básicos.</u> .....	<b>44</b>
<u>1.6.2. Calibración del microcalorímetro Calvet.</u> .....	<b>46</b>
1.6.2.2. Calibración del microcalorímetro. ....	<b>47</b>
<u>1.6.3. Equipamiento.</u> .....	<b>48</b>
<u>1.6.4. Determinación de la entalpía de sublimación.</u> .....	<b>50</b>
1.6.4.1. Correcciones al estado estándar. ....	<b>50</b>
1.6.4.2. Determinación de la entalpía de sublimación molar estándar. ....	<b>52</b>
1.7. Termogravimetría. ....	<b>53</b>
<u>1.7.1. Calibración del equipo de termogravimetría.</u> .....	<b>56</b>
<u>1.7.2. Determinación de la entalpía de sublimación y de vaporización.</u> .....	<b>56</b>
1.8. Cálculos <i>Ab initio</i> .....	<b>58</b>
<u>1.8.1. Cálculos de cantidades relevantes en termodinámica.</u> .....	<b>59</b>
1.8.1.1. Cálculo de la energía electrónica con alta-precisión. ....	<b>59</b>
1.8.1.2. Cálculo de la entalpía de formación. ....	<b>60</b>

<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>65</b>
<u>Desarrollo Experimental y Teórico</u> .....	<b>65</b>
2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido .....	<b>65</b>
<u>2.1.1. Calibración del DSC Pyris 1 y del DSC 8000 de Perkin Elmer.</u> .....	66
<u>2.1.2. Calibración del DSC Q2000 de TA Instruments.</u> .....	67
<u>2.1.3. Determinación de la fracción molar, temperatura de fusión y entalpía de fusión.</u> .....	67
<u>2.1.4. Determinación de la capacidad calorífica.</u> .....	69
2.2. Calorimetría de Combustión .....	<b>70</b>
<u>2.2.1. Determinación de la energía de combustión específica estándar.</u> .....	71
2.3. Microcalorimetría Calvet.....	<b>74</b>
<u>2.3.1. Determinación de la entalpía de sublimación molar estándar.</u> .....	74
2.4. Termogravimetría .....	<b>75</b>
<u>2.4.1. Calibración del TGA Q500.</u> .....	76
<u>2.4.2. Determinación de la entalpía de cambio de fase (sublimación y vaporización) molar estándar.</u> .....	77
2.5. Detalles computacionales. ....	<b>78</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>80</b>
<u>Resultados y Discusión</u> .....	<b>80</b>
3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido .....	<b>80</b>
<u>3.1.1. Fracción molar, entalpías y temperaturas de fusión, y capacidades caloríficas.</u> .....	81
3.2. Calorimetría de Combustión. ....	<b>87</b>
<u>3.2.1. Energías y entalpías de combustión.</u> .....	87
<u>3.2.2. Entalpías de formación molar estándar en fase condensada.</u> .....	98
3.3. Microcalorimetría Calvet.....	<b>99</b>
<u>3.3.1. Entalpías de sublimación molar estándar.</u> .....	99
3.4. Termogravimetría. ....	<b>106</b>
<u>3.4.1. Entalpías de cambio de fase (sublimación y vaporización) molar estándar.</u> .....	106
3.5. Entalpías de formación en fase gaseosa. ....	<b>118</b>
3.6. Cálculos <i>Ab initio</i> . ....	<b>120</b>
<u>3.6.1. Energías a 0 K y entalpías a 298 K obtenidas con G3 y G4.</u> .....	120
<u>3.6.2. Entalpías de formación en fase gaseosa.</u> .....	125
3.7. Relación energía-estructura. ....	<b>144</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>150</b>
<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>151</b>
<u>Referencias</u> .....	<b>152</b>

## Resumen

El trabajo de investigación descrito en esta tesis comprende un estudio termoquímico de ocho compuestos heterocíclicos derivados del imidazol y del bencimidazol. Este trabajo contribuye en la comprensión de los efectos energéticos causados por la presencia de diversos sustituyentes sobre los compuestos base.

Se determinó experimentalmente la energía de combustión específica estándar por calorimetría de combustión de bomba estática y de bomba rotatoria para cada uno de los compuestos propuestos y, a partir de ésta se calculó la entalpía de formación molar estándar en fase condensada, a  $T = 298.15$  K. Se obtuvieron de forma experimental las entalpías de cambio de fase, a  $T = 298.15$  K, usando microcalorimetría Calvet así como análisis termogravimétrico. Con los datos experimentales se obtuvo la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa, a  $T = 298.15$  K, de los compuestos estudiados.

Por otro lado, se realizaron cálculos *ab initio* usando métodos compuestos (G3 y G4) para obtener las energías de formación a 0 K y entalpías de formación a 298 K. Con éstas y utilizando reacciones de atomización e isodésmicas, se obtuvieron las entalpías de formación molares estándar en fase gaseosa, a  $T = 298.15$  K, de los compuestos estudiados.

Finalmente se realizó un análisis de la relación energía-estructura de cada compuesto, evaluando y comparando los efectos entálpicos de los grupos funcionales presentes en los derivados del imidazol y del bencimidazol.

## Índice de Figuras

### CAPÍTULO 1

<b>Figura 1.</b> a) 1,2-azoles: Z=NH es pirazol; Z=O es isoxazol; Z=S es isotiazol. b) 1,3-azoles: Z=NH es imidazol; Z=O es oxazol; Z=S es tiazol.	20
<b>Figura 2.</b> Electrones que forman el sexteto aromático en el imidazol.	20
<b>Figura 3.</b> a) Benzo-1,2-azoles: Z=NH, NR es indazol; Z=O es bencisoxazol; Z=S es bencisotiazol. b) Benzo-1,3-azoles: Z=NH, NR es bencimidazol; Z=O es benzoxazol; Z=S es benzotiazol.	21
<b>Figura 4.</b> Esquema de un DSC de flujo de calor con sistema de medición de tipo torre.	25
<b>Figura 5.</b> Portaceldas del calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia.	25
<b>Figura 6.</b> Termograma de fusión de un material de referencia.	27
<b>Figura 7.</b> Diagrama de potencial químico en función de la temperatura de un disolvente puro y una disolución ideal.	28
<b>Figura 8.</b> Diagrama normal de fases del agua (líneas continuas) y con soluto (líneas discontinuas).	29
<b>Figura 9.</b> Región de baja concentración de un diagrama de fases eutéctico simple.	31
<b>Figura 10.</b> Termograma característico en la obtención experimental de la capacidad calorífica.	35
<b>Figura 11.</b> Esquema del flujo de energía en forma de calor después de la reacción de combustión.	37
<b>Figura 12.</b> Termograma característico obtenido en un experimento de combustión.	40
<b>Figura 13.</b> Esquema general de rutas trazadas para el cálculo de la energía de combustión estándar.	42
<b>Figura 14.</b> Esquema de la celda calorimétrica insertada en la cavidad del bloque metálico rodeada por las termopilas.	45
<b>Figura 15.</b> Representación esquemática del microcalorímetro Calvet.	48
<b>Figura 16.</b> Esquema de una celda calorimétrica del microcalorímetro Calvet.	49
<b>Figura 17.</b> Ruta teórica para obtener la entalpía de transición de fase en estado estándar a una temperatura $T$ .	50
<b>Figura 18.</b> Ruta teórica para calcular la entalpía de transición de fase estándar a 298.15K.	53
<b>Figura 19.</b> Representación esquemática de la termobalanza.	54
<b>Figura 20.</b> Esquema para calcular la entalpía de formación de una molécula orgánica con carbono, hidrógeno y oxígeno en su estructura a 0 K.	60

### CAPÍTULO 2

<b>Figura 21.</b> Equipos utilizados en el desarrollo experimental de calorimetría diferencial de barrido.	66
<b>Figura 22.</b> Termogramas característicos obtenidos en DSC.	70
<b>Figura 23.</b> Equipos de calorimetría de combustión.	71
<b>Figura 24.</b> Cabezales de los equipos de calorimetría de combustión.	72

<b>Figura 25.</b> Termograma característico obtenido en un experimento de combustión (No. 6 del 2m1mi).	73
<b>Figura 26.</b> Microcalorímetro Calvet Setaram HT1000.	74
<b>Figura 27.</b> Curva típica obtenida en un experimento de sublimación.	75
<b>Figura 28.</b> Equipo de termogravimetría TGA Q500.	76
<b>Figura 29.</b> Termograma característico de los experimentos de termogravimetría.	78
<b>Figura 30.</b> Datos de entrada para llevar a cabo el cálculo a nivel G3 del confórmero 1 del 1-butimidazol.	79
<b>Figura 31.</b> Resultados obtenidos a partir del cálculo a nivel G3 del confórmero 1 del 1-butimidazol.	79

---

### CAPÍTULO 3

---

<b>Figura 32.</b> Sistema de sublimación a presión reducida.	82
<b>Figura 33.</b> Espectro de <sup>1</sup> H del 1-butimidazol.	82
<b>Figura 34.</b> Espectro de <sup>1</sup> H del 1-(3-aminopropil)imidazol.	83
<b>Figura 35.</b> Espectro de <sup>1</sup> H del 1,2-dimetilimidazol.	84
<b>Figura 36.</b> Ajuste de los datos de capacidad calorífica en fase gaseosa del 2m1mi.	104
<b>Figura 37.</b> Ajuste de los datos de capacidad calorífica en fase gaseosa del 2m1mi.	104
<b>Figura 38.</b> Ajuste de los datos de capacidad calorífica en fase gaseosa del 2m5mbi.	104
<b>Figura 39.</b> Confórmeros del 1-butimidazol.	121
<b>Figura 40.</b> Confórmeros del 1-(3-aminopropil)imidazol.	122
<b>Figura 41.</b> Confórmeros del 12dmi y 2abi.	122
<b>Figura 42.</b> Confórmeros del 2-cianometilbencimidazol.	122
<b>Figura 43.</b> Tautomería tiol-tiona.	124
<b>Figura 44.</b> Confórmeros del 2-mercapto-1-metilimidazol.	124
<b>Figura 45.</b> Confórmeros del 2-mercapto-5-aminobencimidazol.	124
<b>Figura 46.</b> Confórmeros del 2-mercapto-5-metoxibencimidazol.	125
<b>Figura 48.</b> Diferencias entálpicas entre el imidazol y, el 1bi y 13api.	145
<b>Figura 49.</b> Diferencias entálpicas entre el imidazol, el 2-mercaptoimidazol y el 2m1mi.	145
<b>Figura 50.</b> Diferencias entálpicas entre el bencimidazol y el 2abi.	146
<b>Figura 51.</b> Diferencias entálpicas entre el 2-mercaptobencimidazol, y el 2m5abi y 2m5mbi.	146
<b>Figura 52.</b> Diferencias entálpicas entre el benceno, y la anilina y el metoxibenceno.	147

---

## Índice de Tablas

### CAPÍTULO 1

<b>Tabla 1.</b> Compuestos en estudio.	18
<b>Tabla 2.</b> Aplicaciones de los compuestos en estudio.	22
<b>Tabla 3.</b> Materiales estándar utilizados en calorimetría diferencial de barrido.	27
<b>Tabla 4.</b> Compuestos estudiados por calorimetría de combustión.	38
<b>Tabla 5.</b> Materiales estándares utilizados en la calibración de los calorímetros de combustión.	38
<b>Tabla 6.</b> Materiales estándares utilizados en la calibración del microcalorímetro Calvet.	48
<b>Tabla 7.</b> Procesos que se pueden estudiar por termogravimetría.	54
<b>Tabla 8.</b> Entalpías de formación a 0 K.	61
<b>Tabla 9.</b> Valores de $\Delta H_T^{\text{exp}}$ a 298 K.	62

### CAPÍTULO 2

<b>Tabla 10.</b> Métodos, equipos y flujos de nitrógeno utilizados en los experimentos de fusión.	68
<b>Tabla 11.</b> Métodos experimentales para la determinación de la entalpía de cambio de fase.	77

### CAPÍTULO 3

<b>Tabla 12.</b> Fórmula, estructura molecular y pureza reportada de cada compuesto en estudio.	80
<b>Tabla 13.</b> Resultados de fracción molar, temperaturas y entalpías de fusión, y capacidades caloríficas de los compuestos en estudio.	81
<b>Tabla 14.</b> Análisis elemental de los tres compuestos en fase líquida.	85
<b>Tabla 15.</b> Valores de los experimentos de combustión del ácido benzoico del calorímetro 1 a $T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ MPa.	87
<b>Tabla 16.</b> Valores de los experimentos de combustión del ácido benzoico del calorímetro 2 a $T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ MPa.	88
<b>Tabla 17.</b> Propiedades de los materiales auxiliares.	89
<b>Tabla 18.</b> Valores de los experimentos de combustión del 1bi a $T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ MPa.	90
<b>Tabla 19.</b> Valores de los experimentos de combustión del 13api a $T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ MPa.	91
<b>Tabla 20.</b> Valores de los experimentos de combustión del 2abi a $T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ MPa.	92
<b>Tabla 21.</b> Valores de los experimentos de combustión del 2m5mbi a $T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ MPa.	93
<b>Tabla 22.</b> Valores de los experimentos de combustión del 2m1mi a $T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ MPa.	94
<b>Tabla 23.</b> Valores de los experimentos de combustión del 2m5abi a $T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ MPa.	95
<b>Tabla 24.</b> Propiedades energéticas asociadas la reacción de combustión a $T = 298.15$ K, $p^\circ = 0.1$ MPa	97
<b>Tabla 25.</b> Resultados de entalpías de formación molar en fase condensada a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa de los compuestos estudiados.	98
<b>Tabla 26.</b> Resultados experimentales obtenidos en el proceso de sublimación del 2m1mi por microcalorimetría Calvet a $T_{\text{med}} = 406.54 \pm 0.03$ K.	100
<b>Tabla 27.</b> Resultados experimentales obtenidos en el proceso de sublimación del 2m5abi por microcalorimetría Calvet a $T_{\text{med}} = 512.52 \pm 0.03$ K.	101

<b>Tabla 28.</b> Resultados experimentales obtenidos en el proceso de sublimación del 2m5mbi por microcalorimetría Calvet a $T_{med} = 512.58 \pm 0.03$ K.	102
<b>Tabla 29.</b> Capacidades caloríficas en fase gaseosa de los compuestos azufrados.	103
<b>Tabla 30.</b> Entalpías de sublimación obtenidas por microcalorimetría Calvet de los tres compuestos azufrados.	105
<b>Tabla 31.</b> Datos experimentales y entalpías de sublimación del 2abi determinados por termogravimetría.	107
<b>Tabla 32.</b> Datos experimentales y entalpías de sublimación del 2cmbi determinados por termogravimetría.	109
<b>Tabla 33.</b> Datos experimentales y entalpías de vaporización del 1bi determinados por termogravimetría.	111
<b>Tabla 34.</b> Datos experimentales y entalpías de vaporización del 13api determinados por termogravimetría.	113
<b>Tabla 35.</b> Datos experimentales y entalpías de vaporización del 12dmi determinados por termogravimetría.	115
<b>Tabla 36.</b> Entalpías de cambio de fase (sublimación y vaporización) obtenidas por termogravimetría de los cinco compuestos estudiados.	117
<b>Tabla 37.</b> Resultados de entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa de los compuestos estudiados.	119
<b>Tabla 38.</b> Resultados de energías (0 K) y entalpías (298 K) calculadas a los niveles G3 y G4 para las moléculas no azufradas en hartrees.	123
<b>Tabla 39.</b> Resultados de energías (0 K) y entalpías (298 K) calculadas a los niveles G3 y G4 para las moléculas azufradas en hartrees.	125
<b>Tabla 40.</b> Resultados de entalpías de atomización y formación a 0 K y entalpía de formación a $T = 298.15$ K de cada confórmero estudiado.	126
<b>Tabla 41.</b> Resultados de entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a $T = 298.15$ K de los confórmeros estudiados.	132
<b>Tabla 42.</b> Entalpías G3 y G4 a 298 K y entalpías de formación molar estándar a $T = 298.15$ K de las moléculas involucradas en las reacciones isodésmicas.	138
<b>Tabla 43.</b> Entropías absolutas a $T = 298.15$ K.	139
<b>Tabla 44.</b> Resultados de entropías absolutas, energías de Gibbs a $T = 298.15$ K y composición conformacional de las moléculas en estudio.	139
<b>Tabla 45.</b> Resultados de entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa a $T = 298.15$ K, teóricas y experimentales, para los compuestos estudiados. Todas en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .	141
<b>Tabla 46.</b> Valores de entalpías de cambio de fase, entalpías de formación en fase gaseosa y en fase condensada, todas a $T = 298.15$ K.	143
<b>Tabla 47.</b> Fragmentos moleculares del 2cmbi y su contribución a la entalpía de formación en fase cristalina a $T = 298.15$ K.	144
<b>Tabla 48.</b> Fragmentos moleculares y su correspondiente contribución energética en fase gaseosa a $T = 298.15$ K.	148
<b>Tabla 49.</b> Fragmentos moleculares y su contribución a la entalpía de formación en fase gaseosa a $T = 298.15$ K.	148
<b>Tabla 50.</b> Entalpías de formación en fase gaseosa estimadas por contribución de grupos a $T = 298.15$ K.	149

# Capítulo 1

## Introducción

A través del tiempo una de las cuestiones más importantes hechas por el hombre ha sido *¿cómo ocurren las transformaciones en la materia y en la energía, y qué conllevan éstas?* Para responder esta incógnita, se han diseñado una gran cantidad de modelos experimentales y teóricos que han aportado un desarrollo elevado al conocimiento científico. La Química, como ciencia natural, es la encargada de estudiar las transformaciones de la materia y su relación con la energía, así como la estructura, composición y propiedades de ésta como resultado de dichas transformaciones.

Como subdisciplina de la Química, se puede destacar a la Físicoquímica. Esta ciencia se encarga de estudiar los fundamentos y bases físicas de los procesos químicos. De manera particular, se interesa en aspectos energéticos y dinámicos de dichos procesos a niveles macroscópicos y microscópicos. En la Físicoquímica, las funciones matemáticas pueden representar interpretaciones moleculares y atómicas de diversos fenómenos químicos de gran interés y aplicación en la vida cotidiana.

Una rama de la Física que se estudia dentro de la Físicoquímica, es la Termodinámica la cual se enfoca en los estados de equilibrio a nivel macroscópico definidos por medio de magnitudes extensivas como la energía interna, la entropía y el volumen; o por medio de magnitudes intensivas como la temperatura, la presión y el potencial químico [1]. La aplicación de la Termodinámica a la Química es conocida como Termoquímica. Esta ciencia se encarga de estudiar las transformaciones energéticas asociadas a reacciones químicas y a procesos físicos relacionados principalmente con los cambios de estado de la materia. El resultado más evidente debido a la transferencia de energía en forma de calor en un sistema es la variación de la temperatura.

Actualmente, es importante contar con el conocimiento de propiedades físicas y químicas que caracterizan a los nuevos compuestos que tienen aplicaciones en la industria química y en la investigación. El dominio de estas propiedades permite realizar diseños, creaciones y optimizaciones de rutas sintéticas industriales de productos utilizados en la vida diaria, así como a nivel laboratorio. Los científicos dedicados a la síntesis orgánica han hecho un arduo trabajo en la producción de nuevas moléculas con aplicaciones en diferentes áreas como medicina, biotecnología, agronomía, electrónica, por mencionar algunas. A pesar de esto, el estudio del comportamiento de esas nuevas moléculas frente a otras es limitado, ya que no se cuenta con la información suficiente que las caracterice, principalmente la información relacionada con sus propiedades energéticas.

Fenómenos como la reactividad se explican mejor haciendo uso de algunas de propiedades energéticas de compuestos o moléculas orgánicas. Por tal motivo, la comunidad científica dedicada a la Termoquímica se ha dado a la tarea de obtener, de manera experimental y teórica, propiedades energéticas de una gran gama de nuevos compuestos orgánicos y así aportar conocimiento al desarrollo de la ciencia.

La serie de técnicas experimentales mayormente utilizadas en la Termoquímica se conocen como Calorimetría, y con ellas se pueden medir los cambios energéticos asociados a procesos químicos y/o físicos. Los cambios de energía en las reacciones químicas, aportan información primordial de las sustancias involucradas en la reacción. A partir de dichos cambios de energía se pueden obtener las propiedades energéticas de cada componente de la reacción.

La Calorimetría se desarrolló a partir de la utilización de la máquina de vapor debido a que era necesario conocer las propiedades térmicas de los materiales usados para mejorar su rendimiento. Henri Victor Regnault (1810-1878), químico y físico franco-alemán, fue el primero en montar un sistema calorimétrico en el cual midió propiedades térmicas de gases. Fue en 1843 cuando comenzó a compilar tablas numéricas de las propiedades del vapor. El segundo gran impulso de la calorimetría lo consiguieron Julius Thomsen (1826-1909), químico danés, y Marcellin Berthelot (1827-1907), químico e historiador francés. Thomsen logró cuantificar la cantidad de energía en forma de calor absorbida o desprendida de procesos tales como la formación de sales, oxidación y reducción, y la combustión de compuestos orgánicos. A Berthelot se le considera el padre de la Termoquímica, ya que logró establecer la diferencia entre reacción exotérmica y reacción endotérmica [2].

Por el año de 1945, justo en la época donde finalizaba la Segunda Guerra Mundial, la calorimetría inició una nueva etapa de desarrollo, debido principalmente a la crisis energética y a la aparición de materiales nuevos. En esta época, la calorimetría se apoyó en gran medida de la electrónica y de la informática, lo que permitió perfeccionar los métodos ya existentes y desarrollar otros nuevos más amplios, precisos y económicos [2].

Una de las reacciones químicas más estudiada en calorimetría es la combustión. Ésta se define como la reacción de oxidación de compuestos químicos, principalmente formados por carbono, hidrógeno y oxígeno, en presencia de un oxidante, generalmente oxígeno, hasta la formación de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). La combustión es un proceso exotérmico, la energía que se libera es conocida como energía de combustión y se puede medir experimentalmente. Este valor de energía es utilizado para calcular otras propiedades termoquímicas como la entalpía de combustión y la entalpía de formación de los compuestos químicos.

Uno de los objetivos primordiales de los científicos dedicados a la Termoquímica es dar una explicación detallada de la relación *energía-estructura* de las moléculas. Para cumplir este objetivo, es indispensable contar con valores de parámetros termoquímicos como la entalpía de formación en fase gaseosa de las sustancias químicas. Actualmente la literatura especializada cuenta con compendios de propiedades termoquímicas de una amplia variedad de moléculas orgánicas [3, 4, 5], sin embargo, existen muchas más moléculas que no han sido caracterizadas energéticamente.

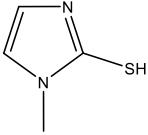
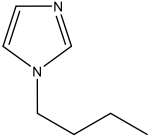
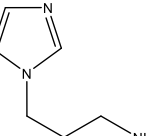
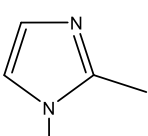
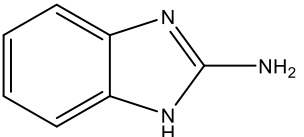
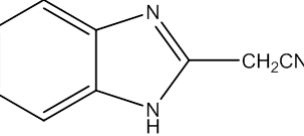
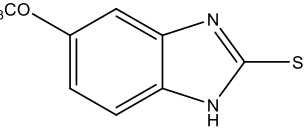
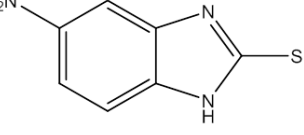
Pocos laboratorios en México y en el mundo se dedican a determinar de manera experimental las propiedades termoquímicas de compuestos orgánicos. El equipo de investigación del laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP ha tenido especial interés en estudiar moléculas orgánicas en cuyas estructuras contengan heteroátomos como el nitrógeno y/o azufre, así como la variación en la posición de diversos grupos funcionales en moléculas lineales, cíclicas y heterocíclicas. La exactitud y precisión elevadas en los resultados obtenidos por este equipo de trabajo, ha posicionado al laboratorio en niveles de competencia internacional, esto se demuestra con resultados publicados recientemente en revistas indexadas de carácter internacional [6, 7, 8, 9].

El presente trabajo reporta propiedades termoquímicas asociadas a las reacciones de formación y procesos de cambio de fase de una familia de moléculas derivadas del imidazol y del bencimidazol, usando técnicas calorimétricas experimentales y métodos indirectos para la determinación de parámetros asociados a los cambios de fase. A la par, se reportan propiedades termoquímicas de las reacciones de formación de los derivados mencionados utilizando herramientas de química computacional.

Un factor interesante que conlleva el estudio de estas moléculas, es la gran gama de aplicaciones que presentan en la industria, principalmente en la industria médica. Sin embargo, la mayor motivación para desarrollar este trabajo de investigación radica en la posibilidad de explicar las interacciones intermoleculares e intramoleculares presentes en cada derivado. Particularmente en el efecto energético que se provoca al modificar la estructura molecular de cada derivado del imidazol y del bencimidazol con diversos grupos funcionales.

De esta manera, con esta investigación se pretende contribuir a la compilación de datos termoquímicos ya existente en la literatura, así como aportar contribuciones energéticas asociadas a ciertos grupos funcionales, para poder explicar a profundidad la relación energía-estructura de los derivados propuestos para su estudio. La Tabla 1 muestra el nombre, la fórmula molecular, la estructura molecular y el CAS de los compuestos estudiados en el presente trabajo.

Tabla 1. Compuestos en estudio.

Nombre	Fórmula molecular	Estructura molecular	CAS
<i>Derivados del imidazol</i>			
2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S		60-56-0
1-butylimidazol (1bi)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>		4316-42-1
1-(3-aminopropil)imidazol (13api)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>		5036-48-6
1,2-dimetilimidazol (12dmi)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		1739-84-0
<i>Derivados del bencimidazol</i>			
2-aminobencimidazol (2abi)	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>		934-32-7
2-cianometilbencimidazol (2cmbi)	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>		4414-88-4
2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> OS		37052-78-1
2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi)	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S		2818-66-8

## Objetivos

### 1.1. Objetivo General.

Realizar el estudio termoquímico de cuatro derivados del imidazol y cuatro derivados del bencimidazol utilizando técnicas experimentales como calorimetría diferencial de barrido, calorimetría de combustión, microcalorimetría Calvet, termogravimetría y herramientas computacionales como cálculos *ab initio* con metodología Gaussian-n. Con esto, se pretende correlacionar la estructura molecular y las propiedades energéticas de los compuestos en estudio.

### 1.2. Objetivos Particulares.

1. Determinar experimentalmente la fracción molar ( $x$ ), la temperatura ( $T_{\text{fus}}$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H$ ), así como las capacidades caloríficas ( $C_p$ ) de los compuestos en estudio utilizando calorimetría diferencial de barrido.

2. Obtener experimentalmente la energía de combustión estándar específica ( $\Delta_c u^\circ$ ) haciendo uso de calorimetría de combustión de bomba estática y rotatoria.

3. Calcular la energía de combustión estándar molar ( $\Delta_c U^\circ$ ), la entalpía de combustión estándar molar ( $\Delta_c H^\circ$ ), y la entalpía de formación estándar molar en fase condensada ( $\Delta_f H^\circ$ ) de los compuestos en estudio.

4. Haciendo uso de microcalorimetría Calvet, obtener experimentalmente la entalpía de sublimación ( $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^\circ$ ) de los compuestos azufrados en estudio (2m1mi, 2m5abi y 2m5mbi).

5. Con la termogravimetría, obtener experimentalmente las entalpías de sublimación ( $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^\circ$ ) y vaporización ( $\Delta_1^{\text{g}}H^\circ$ ) del resto de compuesto en estudio (2abi, 2cmbi, 1bi, 13api y 12dmi).

6. Calcular la entalpía de formación estándar molar en fase gaseosa,  $\Delta_f H^\circ(\text{g})$ , de los compuestos en estudio.

7. Calcular la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa de los compuestos en estudio haciendo uso de herramientas computacionales con la metodología Gaussian-n a niveles G3 y G4.

8. Realizar una comparación entre los valores de entalpía de formación estándar molar en fase gaseosa obtenidos experimentalmente y con herramientas computacionales.

9. Con todas las propiedades anteriormente obtenidas, correlacionar la energía con la estructura molecular de cada compuesto en estudio.

## Antecedentes

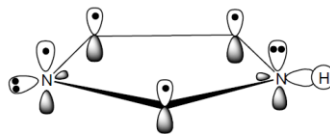
### 1.3. Derivados del imidazol y bencimidazol. Estructura y reactividad.

Los heterociclos aromáticos de cinco miembros con dos heteroátomos, uno de ellos nitrógeno de tipo imina, el otro oxígeno, azufre o nitrógeno, reciben el nombre de 1,2-azoles y 1,3-azoles. La Figura 1 muestra la estructura molecular de estos compuestos.



**Figura 1.** a) 1,2-azoles: Z=NH es pirazol; Z=O es isoxazol; Z=S es isotiazol. b) 1,3-azoles: Z=NH es imidazol; Z=O es oxazol; Z=S es tiazol.

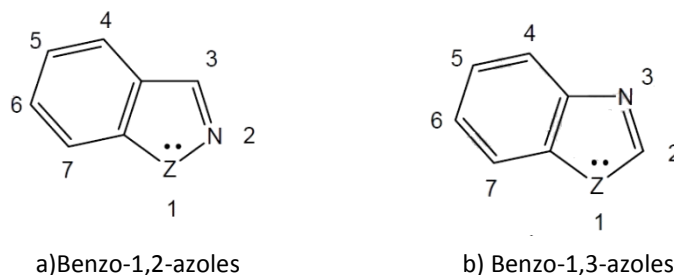
Con base en el diagrama de orbitales moleculares de estas sustancias, cada átomo de carbono aportará un electrón, el átomo de nitrógeno de tipo imina aportará un electrón, y cada heteroátomo de la posición 1 aportará dos electrones para completar el sexteto aromático del sistema. Lo anterior es ilustrado para el imidazol en la Figura 2.



**Figura 2.** Electrones que forman el sexteto aromático en el imidazol.

Este arreglo electrónico produce una capa de electrones  $\pi$  deslocalizados, lo que hace que el par de electrones del átomo de nitrógeno del azol esté localizado en un sentido ortogonal a la nube de electrones  $\pi$ . Este par de electrones permite que los azoles funcionen como bases y tengan cierto carácter nucleofílico. La basicidad de los azoles puede ir desde el imidazol, fuertemente básico ( $pK_a = 7$ ), hasta los heterociclos débilmente básicos como tiazol ( $pK_a = 2.5$ ), pirazol ( $pK_a = 2.5$ ) e isoxazol ( $pK_a = 1.3$ ) [10].

Existen azoles que están fusionados a un anillo bencénico y son conocidos como benzoazoles aromáticos. La Figura 3 muestra la estructura molecular de estos compuestos cíclicos fusionados.



**Figura 3.** a) Benzo-1,2-azoles: Z=NH es indazol; Z=O es bencisoxazol; Z=S es bencisotiazol. b) Benzo-1,3-azoles: Z=NH es bencimidazol; Z=O es benzoxazol; Z=S es benzotiazol.

En su mayor parte, estos dos grupos de heterociclos aromáticos cuentan con una gran cantidad de propiedades y reacciones características de los compuestos aromáticos, tales como sustituciones electrofílicas. Generalmente sus propiedades químicas están altamente influenciadas por la posición de los heteroátomos en el ciclo, así como de los grupos funcionales presentes.

Existen varios tipos de grupos funcionales que confieren cierta estabilidad relativa a los sistemas aromáticos. Estos grupos se conocen como activadores o desactivadores de los anillos aromáticos. Se debe entender como *activación* de un sistema aromático al estado en el cual el anillo es más susceptible a reaccionar y por lo tanto posee menos estabilidad. De forma contraria, la *desactivación* de los sistemas aromáticos corresponde al estado en el cual el anillo posee una mayor estabilidad lo que provoca una menor disposición para reaccionar. Esta clasificación puede subdividirse a su vez en activadores y desactivadores fuertes y débiles respectivamente. Los activadores y desactivadores débiles actúan con base al efecto inductivo producido por el átomo directamente unido al carbono del anillo aromático. A diferencia de los activadores y desactivadores fuertes que actúan según el efecto de resonancia [11]. Algunos de los principales grupos activadores y desactivadores se enlistan a continuación:

*Activadores débiles:* R-CH<sub>3</sub>, R-Ph.

*Activadores fuertes:* R-OH, R-SH, R-OCH<sub>3</sub>, R-NH<sub>2</sub>.

*Desactivadores débiles:* halógenos principalmente (F, Cl, Br, I)

*Desactivadores fuertes:* R-CHO, R-COOH, R-SO<sub>3</sub>H, R-NO<sub>2</sub>.

Los científicos dedicados a la síntesis orgánica alrededor del mundo, han propuesto una gran gama de metodologías para la síntesis de imidazoles y bencimidazoles sustituidos por diversos grupos funcionales. En el 2017, el grupo de investigación del Departamento de Química Medicinal del Instituto Nacional de Educación e Investigación Farmacéutica (NIPER, por sus siglas en inglés) de la India, publicó un método de síntesis de imidazoles sustituidos haciendo reaccionar a la guanidina con una serie de  $\alpha$ -bromoalquenonas, obteniendo imidazoles altamente sustituidos con rendimientos elevados [12]. Ese mismo año, el equipo de investigación

del Colegio de Química e Ingeniería Molecular de la Universidad de Zhengzhou en la República Popular de China, publicó la síntesis de bencimidazoles sustituidos a partir de la condensación del N-tocil-1,2-fenilendiamina con benzaldehído y etanol a reflujo a temperatura ambiente, obteniendo bencimidazoles sustituido en el nitrógeno de la posición 1 y en el carbono de la posición 2 con rendimientos elevados [13].

El objetivo principal de los investigadores en síntesis orgánica al obtener estos compuestos con diferentes sustituyentes es poder estudiar sus posibles funciones y aplicaciones en la industria y/o en la misma investigación. Cada cambio en la estructura molecular, por muy pequeño que sea, confiere al compuesto propiedades y aplicaciones distintas a las de su estructura base. Así es el caso de las moléculas que se estudian en este trabajo.

En la Tabla 2 se muestra a los compuestos en estudio, así como su estructura molecular y las aplicaciones de cada uno de ellos.

**Tabla 2.** Aplicaciones de los compuestos en estudio.

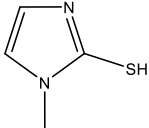
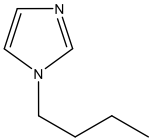
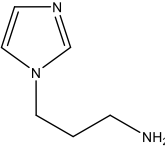
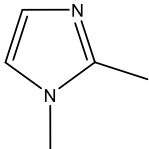
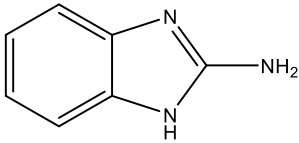
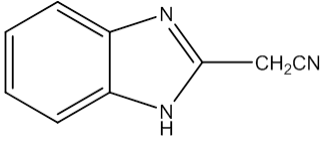
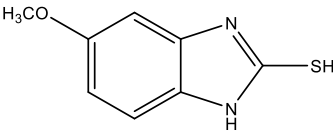
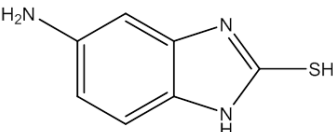
Nombre	Estructura molecular	Aplicaciones
<i>Derivados del imidazol</i>		
2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi)		Comercialmente conocido como "Metamizol", es una droga utilizada en pacientes con enfermedad tiroidea autoinmune [14].
1-butylimidazol (1bi)		Materia prima en la síntesis de líquidos iónicos con actividad antibacterial, antifúngica y anticancerígena [15].
1-(3-aminopropil)imidazol (13api)		Materia prima en la obtención de ligantes del tipo bases de Schiff, que a su vez son usados como materia prima en la síntesis de complejos con actividad antibacterial y antifúngica [16]
1,2-dimetilimidazol (12dmi)		Materia prima en la síntesis de líquidos iónicos utilizados para almacenamiento térmico [17].

Tabla 2. Aplicaciones de los compuestos en estudio (Continuación).

Nombre	Estructura molecular	Aplicaciones
<i>Derivados del bencimidazol</i>		
2-aminobencimidazol (2abi)		Materia prima en el diseño de complejos inhibidores del virus de hepatitis C por simulaciones de dinámica molecular [18].
2-cianometilbencimidazol (2cmbi)		Materia prima en la síntesis de derivados de ariloxipirazoles con actividad antimicrobiana [19].
2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi)		Materia prima en la síntesis de farmacóforos de elección para el diseño de agentes analgésicos y antiinflamatorios [20].
2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi)		Grupo funcional en nanopartículas de óxido nítrico, el cual muestra actividad antibacteriana y antifúngica [21].

#### 1.4. Calorimetría Diferencial de Barrido.

El éxito en la obtención experimental de las propiedades termoquímicas radica en el grado de pureza de la sustancia a estudiar. El valor de energía de combustión asociado a la reacción de combustión debe corresponder únicamente al compuesto puro. La presencia de cualquier impureza provocará que dicho valor no sea exclusivamente del compuesto en cuestión, lo que alterará significativamente el resultado final. Algunas propiedades termodinámicas, como la energía interna, son extensivas, es decir, dependen de la cantidad de masa, por lo tanto es indispensable que los compuestos a estudiar posean un elevado grado de pureza. Haciendo uso de técnicas de análisis térmico se puede determinar experimentalmente la fracción molar de cada compuesto y con eso calcular el porcentaje de pureza. Por el mismo método, se pueden obtener temperaturas y entalpías de fusión de compuestos sólidos, y capacidades caloríficas de compuestos en fase condensada (sólidos y líquidos).

Cualquier material al experimentar un cambio de fase o una reacción química, producirá la absorción o desprendimiento de energía en forma de calor. La gran mayoría de estos procesos, principalmente los cambios de fase, pueden ser iniciados con la variación de la temperatura. La finalidad de los sistemas de análisis térmico es registrar la diferencia en energía que tiene lugar en una muestra, comparada con una referencia, cuando se someten a una variación de temperatura. Estos sistemas pueden clasificarse en tres tipos: a) DTA (Análisis Térmico Diferencial por sus siglas en inglés) clásico, b) DTA "Boersma" y c) DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido por sus siglas en inglés).

Los sistemas DTA clásico y DTA Boersma calientan a la muestra y a la referencia mediante una sola fuente de energía. La temperatura se mide con sensores colocados en cada celda respectivamente (clásico), o dispuestos junto a los crisoles contenedores de la muestra y la referencia (Boersma). Se obtiene un gráfico de la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) en función del tiempo ( $t$ ). Esta magnitud es proporcional al cambio de entalpía, a la capacidad calorífica y a la resistencia térmica total al flujo de calor [22].

El sistema DSC es una técnica en la que se mide la diferencia de energía en forma de calor entre una muestra y una referencia mientras se someten a un calentamiento controlado. El programa de calentamiento para un análisis DSC está diseñado de tal manera que la temperatura del portaceldas de muestra y de referencia aumente de manera lineal en función del tiempo. Debido a que con esta técnica es posible estudiar transformaciones físicas de la muestra, será necesario que fluya una cantidad mayor o menor de energía en forma de calor hacia el portaceldas de muestra, en comparación con el portaceldas de referencia, para así mantener ambas celdas a la misma temperatura.

Los calorímetros diferenciales de barrido se clasifican en dos tipos: de flujo de calor y de compensación de potencia.

**a) DSC de flujo de calor:** Este tipo de DSC pertenece a la clase de calorímetros de intercambio de calor, en el cual, como su nombre lo indica, se intercambia el calor del sistema con los alrededores a través de una vía bien definida de conducción de calor con una resistencia térmica dada. La señal de medición primaria es una diferencia de temperatura; ésta determina la intensidad de intercambio de calor, y la velocidad de flujo de calor resultante  $\phi$  será proporcional a dicha intensidad [23].

Existen diferentes sistemas de medición adaptados a los nuevos equipos comerciales. A continuación se mencionan algunos:

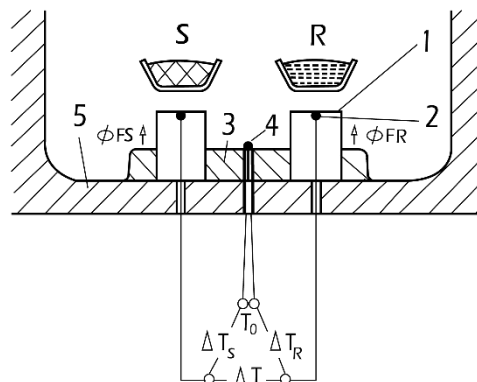
1) *Sistema de medición de tipo disco:* El intercambio de calor tiene lugar a través de un disco que sirve como soporte de la muestra sólida.

2) *Sistema de medición de tipo cilindro:* El intercambio de calor entre las cavidades de la muestra cilíndrica y el horno se lleva a cabo a través de una trayectoria con baja conductividad térmica.

3) *Sistema de medición de tipo torre:* El intercambio de calor tiene lugar a través de pequeños cilindros huecos que sirven como soporte de la muestra.

Los DSC con sistemas de medición tipo torre, presentan una característica especial: el flujo de calor pasa desde el fondo del horno a través de la chaqueta de dos cilindros de pared delgada hacia la parte superior de estos, los cilindros funcionan como soporte de la muestra y la referencia. El horno es más pequeño haciendo

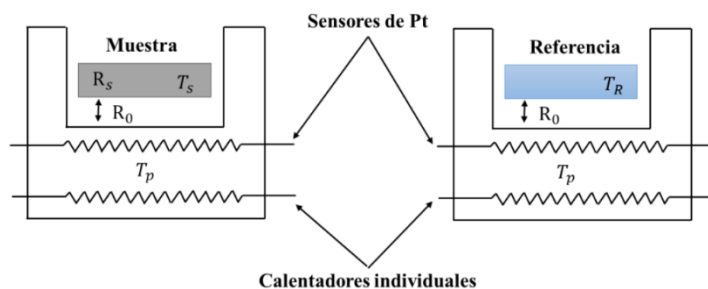
que el tiempo de respuesta térmica sea menor permitiendo velocidades de calentamiento y enfriamiento mayores. La Figura 4 muestra un esquema del DSC de flujo de calor [23].



**Figura 4.** Esquema de un DSC de flujo de calor con sistema de medición de tipo torre tomado de la referencia [23]. 1. Cilindros para la muestra y la referencia. 2. Área del termopar. 3. Estructura interna del horno. 4. Termopar. 5. Horno. S. Muestra. R. Referencia.  $\Delta T$ . Diferencia de temperatura de la plataforma.  $T_0$ . Temperatura del horno.

**b) DSC de compensación de potencia:** Pertenece a la clase de calorímetros de compensación de calor. El calor a medir es compensado (casi totalmente) con la energía eléctrica, para incrementar o disminuir la cantidad de calor durante la medición [23].

Los portaceldas, del calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia, de muestra y referencia respectivamente, presentan sistemas independientes de calentamiento (Figura 5). Esto hace posible utilizar el principio de “balance nulo” de temperatura [22]. Se debe tener en cuenta que el sistema de compensación está dividido en dos bucles distintos. Uno de ellos controla la temperatura media, de forma que la temperatura de la muestra y de la referencia aumentan a una velocidad predeterminada. El segundo bucle tiene como función asegurar que, si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra), se modifique la potencia de entrada a fin de anular esta diferencia. Básicamente en esto consiste el principio de balance nulo de temperatura. De este modo, la temperatura de los portaceldas se mantiene igual mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora [22].



**Figura 5.** Portaceldas del calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia.

En este trabajo, se utilizó un calorímetro de flujo de calor: DSC Q2000 de TA Instruments, y dos calorímetros de compensación de potencia: DSC Pyris 1 y DSC 8000, ambos de Perkin Elmer. Los tres equipos miden el flujo de energía en forma de calor asociado a la transición de un material, en función del tiempo o de la temperatura. En estos calorímetros es posible programar calentamientos controlados de forma lineal en intervalos muy pequeños de temperatura (0.1 K) a diferentes velocidades. El DSC Q2000 de TA Instruments alcanza una precisión de hasta 0.1% con una sensibilidad de hasta 0.2  $\mu\text{W}$  y un control de temperatura de  $\pm 0.1$  K. Los equipos de Perkin Elmer, DSC 8000 y DSC Pyris 1, operan en un intervalo de temperatura de 283.15 K a 873.15 K, tienen una sensibilidad de 1.0  $\mu\text{W}$  y una exactitud y precisión en la medición de la temperatura de  $\pm 0.1$  K.

Durante el transcurso del experimento se hace pasar un flujo controlado de gas de manera continua, en este caso se usa nitrógeno gaseoso de alta pureza, con la finalidad de mantener una atmósfera inerte en el área de las celdas para evitar cualquier reacción como la oxidación, ya que se alcanzan temperaturas elevadas.

Los tres equipos cuentan con sistemas de enfriamiento que permite descender la temperatura del horno calorimétrico, esto permite realizar determinaciones que requieran bajas temperaturas. También cuentan con un sistema de cómputo y el software necesario para la realización del registro de datos en tiempo real y graficarlos en coordenadas de flujo de energía en forma de calor ( $dH/dt$ ) en función de la temperatura o del tiempo. Estos gráficos reciben el nombre de termogramas. Una vez obtenido el termograma, se realiza el análisis correspondiente obteniendo propiedades como fracción molar ( $x$ ), temperatura de fusión ( $T_{\text{fus}}$ ), entalpía de fusión ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ) y capacidad calorífica ( $C_p$ ) de los compuestos de interés.

#### 1.4.1. Calibración del calorímetro diferencial de barrido.

La calibración es una serie de operaciones que establecen la relación entre la indicación que se da al aparato de medición, y el resultado de la medición [23]. Los beneficios de mantener los equipos calibrados incluyen obtener menor error y consistencia en la medición, y seguridad en la precisión y exactitud de los resultados. La calibración de los equipos de DSC consiste en determinar una constante que depende de la geometría y conductividad térmica del portaceldas, la temperatura y la presión [22].

Los estándares utilizados en la calibración del equipo pueden ser metales de alta pureza con entalpías de fusión perfectamente conocidas. La Tabla 3 muestra las propiedades de algunos estándares usados en calorimetría diferencial de barrido.

**Tabla 3.** Materiales estándar utilizados en calorimetría diferencial de barrido.

Material	$M^a$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_{\text{fus}}^b$ K	$\Delta_{\text{cr}}^1 H^b$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
<i>Estándares primarios</i>			
Indio	114.818	429.75	$3286 \pm 13$
Estaño	118.710	505.08	$7170 \pm 43$
Mercurio	200.590	234.32	$2295.3 \pm 0.8$
<i>Estándares secundarios</i>			
Aluminio	26.982	933.47	$10740 \pm 247$
Bismuto	208.980	544.55	$11250 \pm 439$
Zinc	65.380	692.68	$7026 \pm 80$

<sup>a</sup>Masas molares basadas en la recomendación de la IUPAC [24].

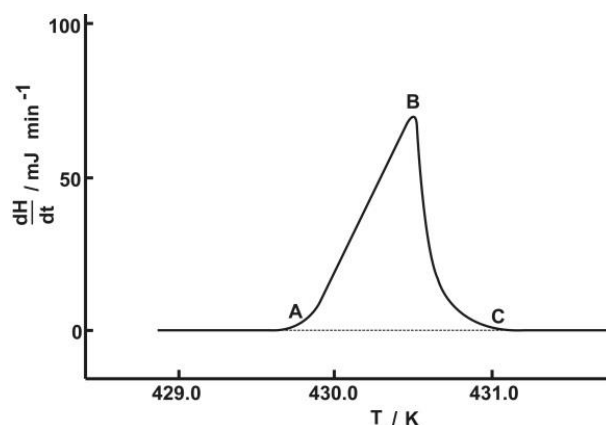
<sup>b</sup>Valores de referencia [25].

La ecuación (1) se utiliza para calcular la constante de calibración  $K$

$$K = \frac{\Delta_{\text{cr}}^1 H \cdot m}{A} \quad (1)$$

donde  $\Delta_{\text{cr}}^1 H$  es la entalpía de fusión del material de referencia en  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $m$  es la masa del material de referencia en g y  $A$  es el área bajo la curva del termograma en unidades de J, lo que hace que la constante de calibración sea adimensional.

En la Figura 6 se muestra un termograma característico obtenido en un calorímetro diferencial de barrido por la fusión de un material de referencia.



**Figura 6.** Termograma de fusión de un material de referencia.

### 1.4.2. Determinación de la fracción molar, temperatura y entalpía de fusión.

#### 1.4.2.1. Disminución de la temperatura de congelación. Propiedades coligativas.

Las propiedades coligativas (coligativo: del latín co-, “junto” y ligare, “unir”) de las disoluciones dependen sólo del número de partículas de soluto y no de su naturaleza. Cuando se adiciona un soluto a un disolvente puro A, la fracción molar de éste disminuye. La relación  $(\partial\mu/\partial x)_{T,p,n_{i\neq A}} > 0$  demuestra que la disminución de  $x$  debe traer consigo la disminución del potencial químico de A. Por tanto, la adición de un soluto a  $T$  y  $p$  constantes reduce el potencial químico del disolvente,  $\mu$ . Esta variación modifica la presión de vapor, el punto de ebullición normal, el punto de congelación normal, y da lugar al fenómeno de la presión osmótica. Estas cuatro propiedades son las llamadas coligativas. Cada una está relacionada con un tipo de equilibrio de fases [26]. En este trabajo sólo se discutirá la variación del punto de congelación normal en las soluciones debido a que la determinación de la pureza se basa en ello.

El diagrama de  $\mu$  vs  $T$  (Figura 7) muestra la disminución de la temperatura de congelación y la elevación de la temperatura de ebullición a presión constante. En la Figura 7, la línea continua se refiere al disolvente puro (líquido). Como el soluto es no volátil, no aparece en la fase gaseosa, por tal motivo la línea para el gas es la misma que para el gas puro. Suponiendo que el sólido contiene sólo al disolvente, la línea para el sólido no cambia. La línea discontinua de la Figura 7 es la representación del disolvente en una disolución ideal. El diagrama muestra directamente que los puntos de intersección con las líneas para el sólido y el gas se han desplazado. Los nuevos puntos de intersección son la temperatura de ebullición,  $T'_b$ , y la de congelación,  $T'_f$ , de la disolución. A partir del diagrama es evidente que la variación de la temperatura de congelación es mayor que la variación de la temperatura de ebullición, para una disolución de la misma concentración.

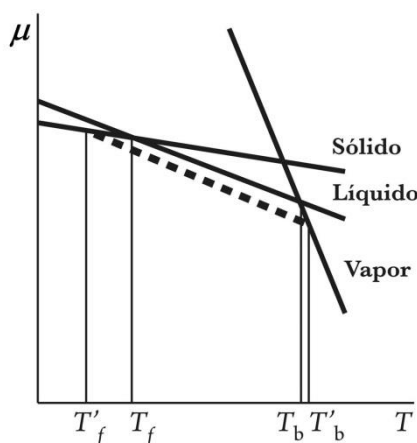
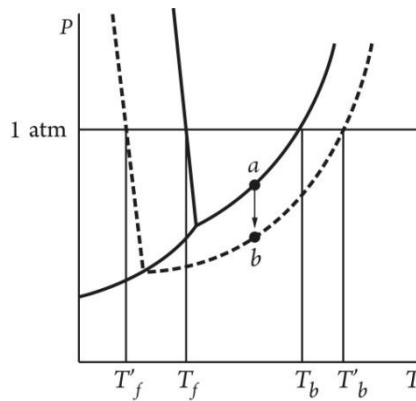


Figura 7. Diagrama de potencial químico en función de la temperatura de un disolvente puro y una disolución ideal.

Las propiedades coligativas se ilustran en el diagrama normal de fases del disolvente, mostrado para el agua por las curvas continuas de la Figura 8. La línea discontinua indica la nueva temperatura de congelación. A una atmósfera de presión, las temperaturas de congelación y de ebullición están dadas por las

intersecciones de las líneas continua y discontinua respectivamente. Este diagrama muestra que una concentración de soluto tiene mayor efecto sobre la temperatura de congelación que sobre la temperatura de ebullición.



**Figura 8.** Diagrama normal de fases del agua (líneas continuas) y con soluto (líneas discontinuas).

Considerando una disolución que se encuentra en equilibrio con el disolvente sólido puro. La condición de equilibrio exige que:

$$\mu(T, p, x) = \mu_{\text{sólido}}(T, p) \quad (2)$$

donde  $\mu(T, p, x)$  es el potencial químico del disolvente en la solución,  $\mu_{\text{sólido}}(T, p)$  es el potencial químico del sólido puro. Como el sólido es puro, el potencial químico ( $\mu_{\text{sólido}}$ ) no depende de ninguna composición variable. En la ecuación (2),  $T$  es la temperatura de equilibrio, es decir, la temperatura de congelación de la disolución. Por la forma de esta ecuación, la temperatura es alguna función de la presión y de la fracción molar del disolvente en la solución. Si la presión es constante,  $T$  sólo será función de  $x$ .

Si la disolución es ideal, entonces el potencial químico del disolvente en la disolución está dado por:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(x) \quad (3)$$

y por lo tanto, la ecuación (2) se transforma en la ecuación (4).

$$\mu^\circ + RT \ln(x) = \mu_{\text{sólido}}(T, p) \quad (4)$$

Reordenando, se llega a la expresión mostrada en la ecuación (5).

$$\ln(x) = - \left( \frac{\mu^\circ(T, p) - \mu_{\text{sólido}}(T, p)}{RT} \right) \quad (5)$$

Como  $\mu^\circ$  es el potencial químico del líquido puro,  $\mu^\circ(T, p) - \mu_{\text{sólido}}(T, p) = \Delta_{\text{cr}}^1 G$ , donde  $\Delta_{\text{cr}}^1 G$  es la energía de Gibbs molar de fusión del disolvente puro a la temperatura  $T$ . La ecuación (5) se transforma en la ecuación (6).

$$\ln(x) = -\frac{\Delta_{\text{cr}}^1 G}{RT} \quad (6)$$

Para conocer como depende la temperatura de la fracción molar, es necesario encontrar  $(\partial T / \partial x)_p$ . Derivando la ecuación (6) respecto a  $x$ , con  $p$  constante, se obtiene la ecuación (7).

$$\frac{1}{x} = -\frac{1}{R} \left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta_{\text{cr}}^1 G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_p \quad (7)$$

Aplicando la ecuación de Gibbs – Helmholtz  $\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta_{\text{cr}}^1 G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$ , se puede obtener la ecuación (8).

$$\frac{1}{x} = \frac{\Delta_{\text{cr}}^1 H}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_p \quad (8)$$

En la ecuación (8),  $\Delta_{\text{cr}}^1 H$  es la entalpía de fusión del disolvente puro a la temperatura  $T$ . Reacomodando la ecuación en forma diferencial e integrándola, se llega a la ecuación (9).

$$\int_1^x \frac{dx}{x} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta_{\text{cr}}^1 H}{RT^2} dT \quad (9)$$

El límite inferior  $x = 1$  corresponde al disolvente puro con un punto de congelación en  $T_0$ . El límite superior  $x$  corresponde a una disolución con una temperatura de congelación  $T$ . La primera integral de la ecuación (9) se puede resolver de manera inmediata, la segunda integral sólo se puede resolver si se conoce la entalpía de fusión en función de la temperatura. Para simplificar, suponemos que la entalpía de fusión es constante en el intervalo de integración  $T_0 - T$  y así, la ecuación (9) se resuelve en la ecuación (10) [27].

$$\ln(x) = -\frac{\Delta_{\text{cr}}^1 H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (10)$$

## 1.4.2.2. Equilibrio sólido-líquido en un sistema de dos componentes.

Si una disolución líquida de dos sustancias A y B se enfría a una temperatura lo suficientemente baja, aparecerá un sólido. Ambos componentes son miscibles en todas proporciones en la fase líquida y completamente inmiscibles en la fase sólida, eso quiere decir que cuando aparezca el sólido, la sustancia pura A o B se separará de la disolución [26].

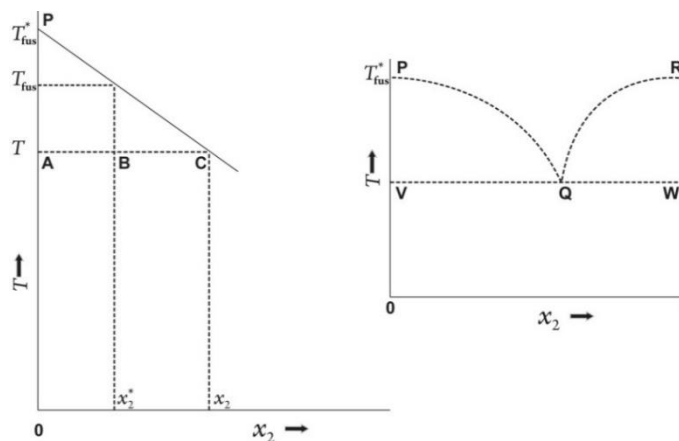
Si la disolución es suficientemente diluida se puede considerar que  $\ln(x) = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$  y de esta manera, la ecuación (10) se transforma en la ecuación (11)

$$x_2 = \frac{\Delta_{cr}^l H}{R} \left( \frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T_{fus}^*} \right) \quad (11)$$

donde  $x_2$  es la fracción molar del soluto disuelto en la disolución (impureza),  $T$  equivale a  $T_{fus}$  y  $T_0$  a  $T_{fus}^*$ . Desarrollando la suma de fracciones se obtiene la ecuación (12) [28].

$$x_2 = \frac{\Delta_{cr}^l H}{R} \left( \frac{T_{fus}^* - T_{fus}}{T_{fus} T_{fus}^*} \right) = \frac{\Delta_{cr}^l H}{R} \cdot \frac{\Delta T_{fus}}{T_{fus} T_{fus}^*} \quad (12)$$

Si la disminución de la temperatura de congelación,  $\Delta T_{fus}$ , es pequeña, entonces  $T_{fus}^* \approx T_{fus}$  y por lo tanto  $T_{fus} T_{fus}^* \approx T_{fus}^2$ . La relación anterior sólo se aplica para niveles bajos de impureza ( $x_2 < 0.03$ ), esto es, en el extremo de la curva del líquido,  $PQ$ , del diagrama de fases eutéctico simple mostrado en escala ampliada en la Figura 9.



**Figura 9.** Región de baja concentración de un diagrama de fases eutéctico simple. Por la regla de la palanca:  $BC/AB = n_{sólido}/n_{líquido}$ .  $C$  es la composición de la muestra fundida en el equilibrio con el sólido puro a  $T$ . Aquí  $x_2 > x_2^*$ . La fracción de la muestra fundida es  $F = n_1/(n_s + n_l) = AB/(BC + AB) = AB/AC = x_2^*/x_2$ .

Sólo cuando la muestra funde totalmente,  $T > T_{\text{fus}}^*$ , la fracción molar de la impureza en el líquido,  $x_2$ , es la misma que en la muestra original,  $x_2^*$ . El valor de  $x_2^*$  es el valor mínimo el cual  $x_2$  puede alcanzar. A  $T < T_{\text{fus}}^*$ , cuando la fracción de la muestra que se ha fundido,  $F$ , es menor que la unidad, se cumple que  $x_2 > x_2^*$ . Asumiendo que el segmento inicial de la curva del líquido,  $PQ$ , es lineal, y usando la ecuación (11), se obtiene la ecuación (13).

$$F = \frac{x_2^*}{x_2} = \frac{x_2^* RT_{\text{fus}}^{*2}}{\Delta_{\text{cr}}^1 H (T_{\text{fus}}^* - T_{\text{fus}})} \quad (13)$$

Reacomodando términos, se obtiene la ecuación (14).

$$T = T_{\text{fus}}^* - \left[ \frac{x_2^* RT_{\text{fus}}^{*2}}{\Delta_{\text{cr}}^1 H} \right] \frac{1}{F} \quad (14)$$

Si  $F$  puede ser determinada a varias temperaturas, un gráfico de  $T$  contra  $1/F$  dará como resultado una línea recta, siempre que la entalpía de fusión sea independiente de la temperatura. Si los valores de  $T_{\text{fus}}^*$  y  $\Delta_{\text{cr}}^1 H$  son conocidos,  $x_2^*$  puede ser determinada a partir de la pendiente de la recta resultante. La ecuación (14) es conocida como la ecuación de van't Hoff [29, 30]. Los datos de la temperatura de fusión, entalpía de fusión y fracción fundida se obtienen de los termogramas de fusión correspondientes de cada compuesto.

Los sistemas calorimétricos de compensación de potencia y de flujo de calor antes descritos, y el método de determinación de la fracción molar sólo pueden ser utilizados en muestras cuya cantidad de impureza sea suficientemente pequeña, es decir, que no sobrepasen el 3% molar. Además, la mezcla del compuesto puro y la impureza debe formar un sistema eutéctico simple y una disolución ideal. De no ser así, los picos de fusión obtenidos serán demasiado amplios, evitando que los resultados finales sean confiables y reproducibles.

### 1.4.3. Determinación de la capacidad calorífica.

#### 1.4.3.1. Capacidad calorífica.

La capacidad calorífica se define como la energía en forma de calor requerida para elevar la temperatura de una sustancia en una cantidad diferencial. Ésta depende de la temperatura y de la cantidad de sustancia, es una propiedad extensiva. De igual manera, se trata de una función de trayectoria ya que su valor está en función a la naturaleza del proceso [28].

La ecuación (15) corresponde a la definición matemática de la capacidad calorífica,  $C_x$ , para un sistema cerrado en un proceso infinitesimal.

$$C_x \equiv \frac{\delta q}{dT} \quad (15)$$

donde  $\delta q$  y  $dT$  son el calor transferido al sistema y la variación de la temperatura del mismo durante el proceso. El subíndice de  $C_x$  denota el tipo de proceso al cual está asociada la capacidad calorífica. Para un proceso a presión constante la capacidad calorífica isobárica,  $C_p$ , está definida por la ecuación (16).

$$C_p \equiv \frac{\delta q_p}{dT} \quad (16)$$

Y en el proceso a volumen constante, la capacidad calorífica isocórica,  $C_V$ , está definida por la ecuación (17).

$$C_V \equiv \frac{\delta q_V}{dT} \quad (17)$$

Estrictamente, las ecuaciones (15), (16) y (17) solo se aplican a procesos reversibles. En un calentamiento irreversible, pueden existir gradientes de temperatura en el sistema, y en ese caso no se podrá asignar un solo valor de temperatura. Si  $T$  es indefinida, la variación infinitesimal  $dT$  también será indefinida.

Para el proceso infinitesimal, las ecuaciones  $\Delta H = q_p$  y  $\Delta U = q_V$  se pueden escribir como  $\delta q_p = dH$  a presión constante y  $\delta q_V = dU$  a volumen constante. Por tanto, las ecuaciones (16) y (17) se pueden escribir como es mostrado en las ecuaciones (18) y (19).

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (19)$$

La  $C_p$  y la  $C_V$  proporcionan las variaciones de  $H$  y  $U$  con la temperatura en un sistema cerrado en equilibrio [26]. En este trabajo de investigación, las determinaciones experimentales se realizan en condiciones isobáricas ( $C_p$ ). La capacidad calorífica es utilizada en la corrección al estado estándar de los datos energéticos obtenidos por calorimetría de combustión.

Cuando una muestra es sometida a un calentamiento lineal programado, la velocidad de flujo de calor dentro de la muestra es proporcional a su capacidad calorífica en todo momento. Esta relación se muestra en la ecuación (20)

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (20)$$

donde  $dH/dt$  es la velocidad de flujo de calor por unidad de tiempo,  $m$  es la masa de la muestra,  $C_p$  es la capacidad calorífica de la muestra y  $dT/dt$  es la velocidad de calentamiento.

Para poder utilizar la ecuación (20) en la obtención de la capacidad calorífica,  $dH/dt$  y la velocidad de calentamiento programada deben ser conocidas con precisión elevada. Sin embargo, estos dos parámetros pueden ser sustituidos en el cálculo si un material con capacidad calorífica perfectamente conocida se usa para calibrar el instrumento [31]. Este material es el zafiro sintético ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) de alta pureza, del cual la capacidad calorífica ha sido determinada experimentalmente en el intervalo de temperatura de 10 K a 2250 K [32].

La velocidad de flujo de calor es función de la temperatura, y si se compara con la velocidad de flujo de calor hacia un material estándar bajo las mismas condiciones, es posible determinar la capacidad calorífica de un compuesto. Lo anterior, haciendo uso de varias metodologías como el procedimiento clásico de comparación o de los tres pasos, el método absoluto de los dos pasos, el método discontinuo y el método de la temperatura modulada [33, 34, 35]. En este trabajo se utiliza el método absoluto de los dos pasos.

Este método consiste en realizar la calibración en temperatura y en energía usando el zafiro antes mencionado para obtener el factor de calibración que es función de la temperatura,  $K_\phi(T)$ . Enseguida se obtienen dos líneas en las mismas condiciones experimentales: línea base y línea de muestra.

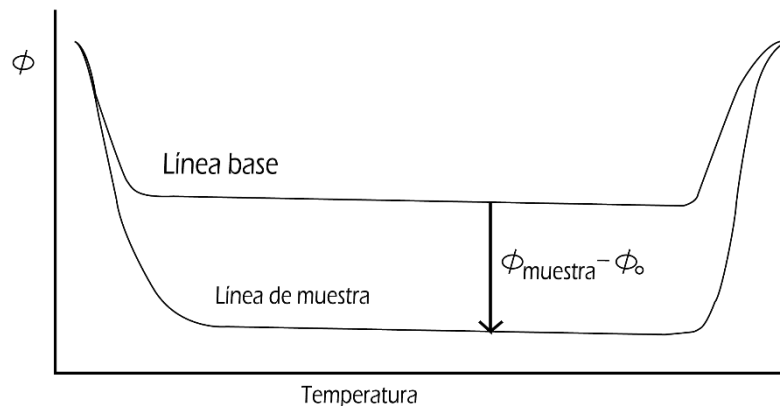
a) Línea base: se obtiene colocando dos celdas de aluminio vacías en los portaceldas de muestra y de referencia del equipo. Así se obtiene el flujo de energía en forma de calor de la línea base ( $\phi_0$ ).

b) Línea de muestra: se obtiene colocando una cantidad conocida de muestra en la misma celda utilizada para la obtención de la línea base, y dejando vacía la celda de referencia. De esta forma se registra el flujo de energía en forma de calor de la muestra ( $\phi_{\text{muestra}}$ ).

La capacidad calorífica de la muestra puede ser calculada usando la ecuación (21)

$$C_p = \frac{K_\phi(T) \cdot (\phi_{\text{muestra}} - \phi_0)}{\beta \cdot m_{\text{muestra}}} \quad (21)$$

donde  $\beta$  corresponde a la velocidad media de calentamiento, y  $m_{\text{muestra}}$  corresponde a la masa de la muestra utilizada en el experimento. La Figura 10 muestra un termograma característico de las determinaciones experimentales de capacidad calorífica utilizando calorimetría diferencial de barrido.

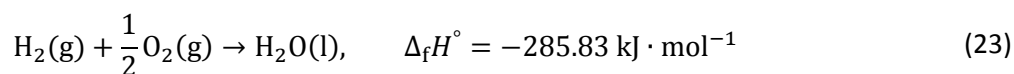
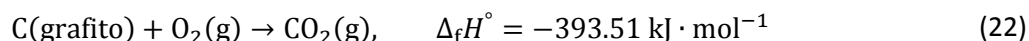


**Figura 10.** Termograma característico en la obtención experimental de la capacidad calorífica.

### 1.5. Calorimetría de Combustión.

Cómo ya se comentó anteriormente, las técnicas utilizadas para medir los cambios energéticos asociados a reacciones químicas y/o cambios físicos se conocen como calorimetría. Dentro de estas técnicas se destaca la calorimetría de combustión, que específicamente se encarga de medir la energía involucrada en una reacción de combustión. Las energías de combustión obtenidas experimentalmente tienen diversas aplicaciones, la de mayor importancia radica en el uso para el cálculo de valores de entalpía estándar de formación de compuestos orgánicos e inorgánicos. En este trabajo se utilizaron dos equipos de calorimetría de combustión: un calorímetro de combustión de bomba estática y un calorímetro de combustión de bomba rotatoria.

En algunas ocasiones es posible determinar directamente la entalpía de formación de una especie química llevando a cabo la reacción en un calorímetro. Dos ejemplos importantes son las reacciones mostradas en las ecuaciones (22) y (23).



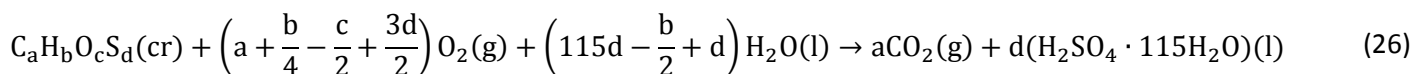
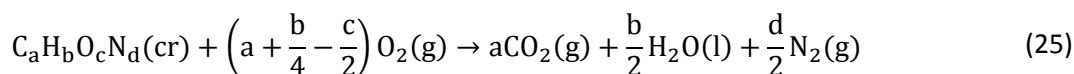
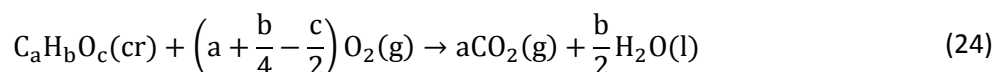
Estas reacciones pueden llevarse a cabo fácilmente en un calorímetro, las reacciones son completas y las condiciones se pueden controlar para que se forme un solo producto. Debido a la importancia de estas dos reacciones, los valores de entalpía de formación estándar han sido determinados con bastante exactitud [27].

La gran mayoría de reacciones de formación, son procesos idealizados que de manera experimental no se llevan a cabo. Para realizar la medición de la entalpía de formación es indispensable recurrir a métodos indirectos. Como la entalpía de formación es una función de estado, no depende de la trayectoria que se tome para llegar a ella, es posible utilizar diversas reacciones químicas que involucren en su proceso a la

sustancia que se desea caracterizar. Una de las reacciones más utilizadas en el cálculo de la entalpía de formación estándar es la reacción de combustión.

La reacción de combustión es un proceso destructivo en el que se oxida completamente a un compuesto orgánico en presencia de un oxidante en exceso, principalmente oxígeno de alta pureza. Los productos de dicho proceso aplicado a compuestos orgánicos que en su estructura contengan átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, son  $(\text{CO}_2, \text{g})$  y  $(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ . Para compuestos que contengan átomos de nitrógeno adicionalmente, se obtendrá  $(\text{HNO}_3, \text{aq})$ ; y átomos de azufre, se obtendrá  $(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq})$ , además de los ya mencionados.

Las reacciones de combustión idealizadas para los casos anteriormente mencionados se ilustran en las ecuaciones (24), (25) y (26) [36].



La energía asociada a los procesos descritos en las ecuaciones (24) a (26) se conoce como energía de combustión y se define como la energía necesaria para oxidar completamente un mol de compuesto con la cantidad estequiométrica de oxígeno, para formar agua líquida y dióxido de carbono gaseoso, (en el caso de que el compuesto contenga nitrógeno o azufre se obtiene ácido nítrico o ácido sulfúrico, respectivamente) en condiciones estándar y a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Los calorímetros de combustión constan principalmente de tres partes: el sitio donde se lleva a cabo la reacción de combustión (bomba calorimétrica), la parte donde se transfiere la energía en forma de calor asociada al proceso de combustión (fluido térmico) y los alrededores (chaqueta). Actualmente, existen diferentes instrumentos calorimétricos que cuentan con especificaciones para llevar a cabo la determinación de la energía de combustión de sustancias químicas. Entre ellos los calorímetros adiabáticos se caracterizan por mantener la temperatura del sistema constante y la temperatura de los alrededores es aproximadamente igual a la temperatura del sistema.

Otro tipo de calorímetros son los isoperibólicos, “iso” que significa igual y “períbolo” que es equivalente a periferia. En este equipo, los alrededores se encuentran a temperatura constante conocida, generalmente superior a la temperatura del sistema, este hecho facilita cuantificar la transferencia de energía en forma de calor de los alrededores hacia el sistema (flujo térmico) y, realizando una serie de correcciones, conocer el incremento de temperatura debida únicamente a la reacción de combustión.

En estos dispositivos la diferencia entre los valores de la temperatura del sistema ( $T_S$ ) y de los alrededores ( $T_A$ ) es conocida, de tal manera que la transferencia de energía en forma de calor depende de esta condición. Debido a que  $T_A$  permanece constante, el flujo de calor dependerá de la temperatura del sistema después de la reacción de combustión. Al finalizar la transferencia de energía debida al proceso de combustión, la temperatura del sistema se aproximará a la temperatura de los alrededores (Figura 11).

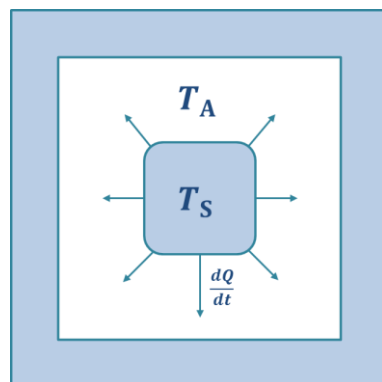


Figura 11. Esquema del flujo de energía en forma de calor después de la reacción de combustión.

Las reacciones de combustión de sustancias similares a las mostradas en las ecuaciones (24) y (25) se llevan a cabo en un calorímetro de combustión isoperibólico de bomba estática. Compuestos cuya reacción de combustión corresponda a la ecuación (26) se llevan a cabo en un calorímetro de combustión isoperibólico de bomba rotatoria, la cual tiene un recubrimiento especial de platino para evitar corrosión por la formación del ácido correspondiente.

#### 1.5.1. Calibración del calorímetro isoperibólico de combustión.

En este trabajo de investigación se utilizaron tres calorímetros isoperibólicos de combustión, uno de bomba estática y dos más de bomba rotatoria. El calorímetro de bomba estática y uno de los calorímetros de bomba rotatoria fueron calibrados y probados en el laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP [37, 38]. El segundo calorímetro de combustión de bomba rotatoria fue calibrado y probado en el laboratorio de Termoquímica del Instituto de Química Física "Rocasolano" perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, en Madrid, España [39]. En la Tabla 4 se indican los compuestos que fueron estudiados en cada calorímetro, así como el estado de agregación de éstos. El equipo 1 corresponde al calorímetro de combustión de bomba estática, el equipo 2 corresponde al calorímetro de combustión de bomba rotatoria de la BUAP y el equipo 3 corresponde al calorímetro de combustión de bomba rotatoria del CSIC.

**Tabla 4.** Compuestos estudiados por calorimetría de combustión.

Nombre	Estado de agregación	Equipo
1-butimidazol (1bi)	Líquido	1
1-(3-aminopropil)imidazol (13api)	Líquido	1
2-aminobencimidazol (2abi)	Sólido	1
2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi)	Sólido	2
2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi)	Sólido	3
2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi)	Sólido	3

Para la calibración se utilizaron estándares primarios sometidos a condiciones experimentales exactamente iguales a las necesarias en el estudio de los compuestos de interés. Existe una variedad de materiales estándar para calibrar los calorímetros de combustión. En la Tabla 5 se enlistan algunos ejemplos.

**Tabla 5.** Materiales estándares utilizados en la calibración de los calorímetros de combustión.

Material	Fórmula	$M^a$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c u^\circ(298.15 \text{ K})^b$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
<i>Estándar primario</i>			
Ácido benzoico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122.123	26 434.0 ± 1.0
<i>Estándares secundarios</i>			
Ácido succínico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	118.089	12 638.0 ± 1.6
Acetanilida	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ON	135.166	31 234.0 ± 5.0
Tiantreno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	216.328	33 468 ± 4.0

<sup>a</sup>Masas molares basadas en la recomendación de la IUPAC [24].

<sup>b</sup>Valores de referencia [25].

En este caso se utiliza el ácido benzoico estándar (Standard Reference Material® 39j) certificado por el National Institute of Standards and Technology con un valor de energía de combustión de  $\Delta_c u = -(26\,434 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  a 298.15 K [25].

El valor certificado de energía de combustión del ácido benzoico se garantiza bajo las siguientes condiciones [40]:

- La reacción de combustión es referida a 298.15 K.
- La muestra es quemada en una bomba a volumen constante en presencia de oxígeno puro a una presión inicial de 30 atm.
- La masa en gramos de la muestra quemada es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en litros.
- La masa en gramos del agua colocada en la bomba antes de la combustión es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en litros.

El ácido benzoico ha sido elegido como una sustancia estándar primaria porque:

1. Puede ser obtenido en forma de sólido estable.
2. Se puede purificar relativamente fácil.
3. No es notablemente volátil a temperatura ambiente
4. No absorbe humedad de la atmosfera.
5. Quema cuantitativamente en la bomba.
6. Puede ser comprimido en pastillas [41].

El objetivo de la calibración es calcular el equivalente en energía,  $\epsilon(\text{calor})$ , que relaciona la energía transferida al sistema y el incremento de temperatura correspondiente. En este caso los valores obtenidos son  $\epsilon(\text{calor}) = (10\ 155.3 \pm 0.4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\epsilon(\text{calor}) = (14\ 291.4 \pm 1.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  [42] y  $\epsilon(\text{calor}) = (28\ 891.0 \pm 2.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  [39], para el calorímetro de combustión de bomba estática, el calorímetro de combustión de bomba rotatoria de la BUAP y el calorímetro de combustión de bomba rotatoria del CSIC, respectivamente. El equivalente es determinado a partir de la ecuación (27)

$$\epsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta U_{\text{IBP}} - \epsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) - \epsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta U_{\text{ign}} \quad (27)$$

donde  $\Delta T_c$  es el incremento de temperatura corregido,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  es la energía asociada al proceso isotérmico de la bomba,  $\epsilon^{i,f}(\text{cont})$  es la capacidad calorífica del contenido inicial y final de la bomba respectivamente, y  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía asociada al proceso de ignición.

## 1.5.2. Determinación de la energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar.

### *1.5.2.1. Cálculo del incremento de temperatura corregido.*

Durante el experimento de combustión la temperatura es ser monitoreada y registrada con ayuda de un termistor acoplado al multímetro. Los datos de temperatura se registran en tiempo real formando un gráfico de temperatura en función del tiempo como el mostrado en la Figura 12 [41].

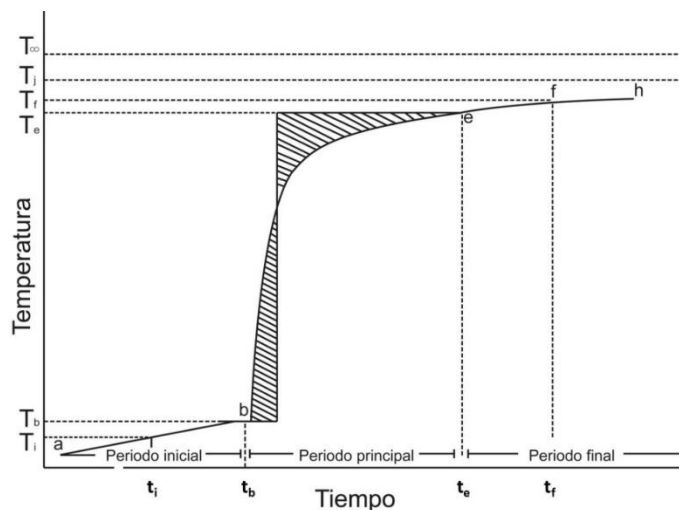


Figura 12. Termograma característico obtenido en un experimento de combustión.

donde  $T_i$  y  $t_i$  corresponden al valor de la temperatura y tiempo al inicio del experimento,  $T_f$  y  $t_f$  son el valor de la temperatura y tiempo final del experimento,  $T_b$  y  $t_b$  indican el valor de la temperatura y tiempo inicial de la reacción de combustión,  $T_e$  y  $t_e$  denotan el valor de la temperatura y tiempo final de la reacción de combustión;  $T_j$  es el valor de la temperatura de la chaqueta calorimétrica,  $T_\infty$  es el valor de la temperatura de convergencia; y las distancias  $a - b$ ,  $b - e$  y  $e - h$  corresponden al periodo inicial, periodo principal o de reacción y periodo final respectivamente.

El periodo inicial y final se caracteriza por presentar pequeños incrementos en la temperatura; esto se debe a tres factores: el auto-calentamiento del termistor con el que se mide la temperatura, la energía en forma de calor producida por el mecanismo de agitación y el flujo térmico de los alrededores hacia el sistema [41].

En el periodo principal, el incremento significativo de la temperatura está relacionado con la reacción de combustión del compuesto llevada a cabo dentro de la bomba calorimétrica. Sin embargo, los factores antes mencionados aportan energía en forma de calor al sistema y es necesario realizar la corrección correspondiente para conocer el incremento de temperatura debido únicamente a la reacción de combustión. El método empleado para realizar esta corrección se conoce como Método de Regnault-Pfaundler [43, 44].

La ecuación (28) es utilizada para calcular el incremento de temperatura corregido,  $\Delta T_c$ , debido únicamente a la reacción de combustión

$$\Delta T_c = T_e - T_b - \Delta T_{\text{corr}} \quad (28)$$

donde  $T_e$  y  $T_b$  son los valores de la temperatura final e inicial del periodo principal en el termograma respectivamente, y  $\Delta T_{\text{corr}}$  es la suma de contribuciones al cambio de temperatura debido a los factores ajenos a la reacción de combustión arriba referidos.

### 1.5.2.2. Corrección al estado estándar de la energía de combustión.

El estado estándar está definido como el estado de una sustancia pura en su estado de agregación más estable a presión estándar y a una temperatura  $T$ . La presión estándar es un valor elegido de presión denotado por  $p^\ominus$  ó  $p^\circ$ . En 1982 la IUPAC recomendó el valor de  $10^5$  Pa [45].

Generalmente, todas las propiedades termodinámicas que son reportadas en la literatura especializada deben ser referidas a procesos físicos y/o químicos que se realizan bajo condiciones estándar y a un valor de temperatura específico. Esto implica que las sustancias deben estar en su estado estándar, al inicio y al final de dichos procesos. En el caso particular de la reacción de combustión, la energía asociada a este proceso experimental difiere significativamente de la energía interna de la reacción de combustión en estado estándar. Esto se debe a que la reacción se lleva a cabo en condiciones de alta presión, no isotérmicas y existen materiales involucrados en la reacción además de la sustancia de interés.

Washburn, en el año de 1933, estudió este hecho a detalle. En su artículo titulado “Standard States for Bomb Calorimetry”, publicó una serie de correcciones aplicadas a la energía de combustión de compuestos cuya fórmula general era  $C_aH_bO_c$  [46]. Éstas son conocidas como “Correcciones de Washburn” o “Reducción de Washburn”. Sin embargo, estas correcciones no se podían aplicar a compuestos que tuvieran algún otro átomo en su estructura. En 1951, Prosen se dedicó a extender las correcciones de Washburn para poder aplicarlas a compuestos cuya fórmula general fuera  $C_aH_bO_cN_d$  [47]. Dos años más tarde, Hubbard y colaboradores trabajaron en la ampliación de las correcciones para aplicarlas a compuestos que tuvieran átomos de azufre cuya fórmula general sea  $C_aH_bO_cS_d$  [36].

Las correcciones de Washburn constan de cien pasos matemáticos para obtener la energía de combustión en estado estándar. Esta serie puede agruparse en tres grupos principalmente:

**1. Definición precisa de los estados inicial y final en el proceso de combustión.** En esta etapa se incluyen las propiedades físicas y químicas del compuesto y de los materiales auxiliares involucrados en la reacción, así como los datos acerca de la bomba calorimétrica (volumen interno, presión inicial y cantidad de agua adicionada). Para establecer el estado final se incluyen los datos estequiométricos de la reacción de combustión y de las reacciones secundarias que posiblemente se llevan a cabo. Se debe tomar en cuenta la coexistencia de dos fases dentro de la bomba: a) fase gaseosa compuesta por oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua, y b) fase líquida que consiste en la disolución acuosa de ácido sulfúrico y nítrico, si el compuesto contiene los átomos correspondientes (nitrógeno y/o azufre).

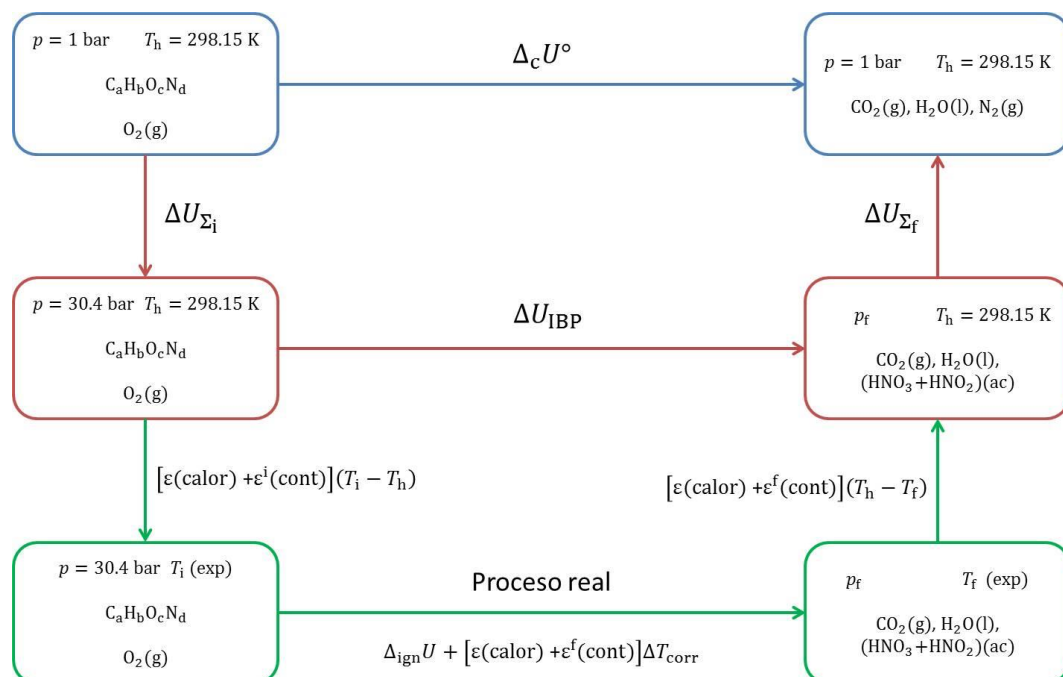
**2. Registro de factores energéticos y datos calorimétricos.** Esta etapa involucra las capacidades caloríficas y la variación de la energía en función de la presión del compuesto y de los materiales participantes en el proceso de combustión. De igual manera, se contemplan los valores de la energía de combustión de todos los componentes auxiliares, el equivalente calorimétrico (obtenido en la calibración), así como la temperatura inicial y final del experimento.

**3. Cálculo de todas las contribuciones energéticas para la determinación de la energía de combustión en condiciones estándar.** En esta etapa se calcula la variación energética asociada a todos los procesos que se lleva a cabo dentro de la bomba calorimétrica, tales como disoluciones, combustión de materiales auxiliares y de rutas trazadas para llegar al proceso idealizado.

La energía de combustión también es una función de estado y por lo tanto no depende de la trayectoria que se tome para su cálculo, sino sólo del estado inicial y final del proceso de combustión. Por esto, se pueden trazar rutas teóricas para calcular el valor energético en el estado estándar. La Figura 13 esquematiza las rutas planteadas para este cálculo. El esquema muestra que para determinar la energía de combustión se debe aplicar la ecuación (29)

$$\Delta_c U^\circ = \Delta U_{IBP} + \Delta U_{\Sigma_i} + \Delta U_{\Sigma_f} \quad (29)$$

donde  $\Delta U_{IBP}$  es la energía del proceso isotérmico en la bomba,  $\Delta U_{\Sigma_i}$  y  $\Delta U_{\Sigma_f}$  son las variaciones energéticas debidas a las correcciones al estado estándar (correcciones de Washburn), en el estado inicial y final del experimento, respectivamente



**Figura 13.** Esquema general de rutas trazadas para el cálculo de la energía de combustión estándar.

Se supone que la reacción de combustión se lleva a cabo en el interior de un recipiente completamente aislado, es decir, se encuentra en condiciones completamente adiabáticas. Esto significa que la energía interna asociada al estado final a  $T_f$  debe ser igual a la energía interna asociada al estado inicial a  $T_i$  y por lo tanto la diferencia entre éstas será igual a cero. Realmente, el proceso de combustión no se lleva a cabo en condiciones adiabáticas, por tal motivo es necesario realizar la corrección adecuada. En general, la energía de un proceso químico se define como la energía transferida cuando se produce una reacción química donde los reactivos y productos se encuentran a la misma temperatura. Por lo anterior, es necesario determinar la energía interna entre el estado inicial y final en condiciones isotérmicas.

La finalidad de un experimento de combustión es obtener de manera experimental la energía de combustión por mol de compuesto, en condiciones estándar y a la temperatura de referencia (298.15 K), es decir, de un proceso idealizado. Esto se logra aplicando una serie de correcciones a los datos obtenidos durante el experimento real. Para calcular la energía del proceso total a temperatura constante, a partir del proceso de combustión real se puede seguir la ruta trazada de color verde en la Figura 13. Reordenando términos, se obtiene la ecuación (30) [36]

$$\Delta U_{IBP} = \varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) + \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}} \quad (30)$$

donde  $\varepsilon(\text{calor})$  es el equivalente calorimétrico obtenido en la calibración del equipo;  $\Delta T_c$  es el cambio de temperatura corregido;  $\varepsilon^i(\text{cont})$  y  $\varepsilon^f(\text{cont})$  son los contenidos energéticos de los estados inicial y final de la bomba, respectivamente;  $T_h$  es la temperatura de referencia a la cual se reporta el valor de energía de combustión; y  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía de ignición aplicada para producir la reacción de combustión.

Una vez obtenida la energía de combustión molar estándar, el siguiente paso es determinar la entalpía de combustión molar estándar y para ello se utiliza la ecuación (31)

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT \quad (31)$$

donde  $R$  corresponde a la constante universal de los gases en las unidades correspondientes,  $T$  es la temperatura igual a 298.15 K y  $\Delta n$  es la variación de los coeficientes estequiométricos de las especies en fase gaseosa involucradas en la reacción de combustión idealizada y se determina usando la ecuación (32)

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n \nu_i(\text{gas}) \quad (32)$$

donde  $\nu_i$  corresponde a los coeficientes estequiométricos, positivos para productos y negativos para reactivos, de las especies en fase gaseosa.

Si se transforma un conjunto específico de reactivos en un conjunto específico de productos, mediante más de una secuencia de reacciones, la variación total de entalpía debe ser la misma para cada secuencia ya que se trata de una función de estado. Esta regla es derivada de la primera ley de la termodinámica y se conoce como la ley de Hess [27]. La ecuación (33) expresa dicha ley aplicable a una reacción de combustión idealizada general.

$$\Delta_c H^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) \quad (33)$$

De esta manera sólo se despeja la entalpía de formación molar estándar del compuesto deseado. Para el caso particular de la reacción de combustión, los datos necesarios para llevar a cabo este cálculo se encuentran reportados en la literatura especializada.

## 1.6. Microcalorimetría Calvet.

### 1.6.1. Principios básicos.

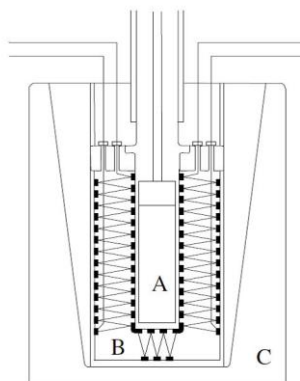
Los valores de entalpía de cambio de una fase condensada a la fase gaseosa aportan gran información acerca de las fuerzas intermoleculares de los compuestos. Estos valores pueden ser determinados experimentalmente haciendo uso de métodos directos e indirectos. En los métodos directos, la medición de la energía necesaria para el cambio de fase se lleva a cabo en un equipo calorimétrico adecuado de manera isotérmica y utilizando una cantidad de muestra rigurosamente conocida. Los métodos indirectos se caracterizan por la determinación experimental de alguna propiedad proporcional a la entalpía de cambio de fase, por ejemplo la presión de vapor o la velocidad de pérdida de masa.

Para la determinación experimental de la entalpía de sublimación de los derivados azufrados se utiliza la microcalorimetría Calvet (método directo). Esta técnica fue implementada por Sabbah y colaboradores en el año de 1972 [48]. Algunas modificaciones fueron hechas por Skinner y colaboradores en su trabajo publicado en el año de 1975 [49], donde describen la microcalorimetría de sublimación en alto vacío para compuestos sólidos. El equipo de investigación del Dr. Ribeiro da Silva del laboratorio de Termoquímica del Centro de Investigación en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto en Oporto, Portugal, utilizó esta técnica realizando la medición de entalpías de vaporización con resultados bastante satisfactorios [50].

El microcalorímetro Calvet está constituido por dos celdas calorimétricas idénticas colocadas simétricamente en dos cavidades y en un bloque metálico de capacidad calorífica elevada controlado isotérmicamente con gran precisión a una  $T$  determinada.

La Figura 14 muestra el esquema de la cavidad donde se encuentran las celdas y el bloque metálico. Se puede observar que entre la celda y bloque metálico se encuentran dos termopilas constituidas por una gran

cantidad de termopares idénticos, colocados en una distribución regular en la pared de la celda, proporcionando una elevada sensibilidad y conductividad térmica. Una de estas termopilas permite detectar cualquier diferencia de temperatura entre la celda y el bloque, y la otra termopila se utiliza para compensar, por efecto de Peltier (para compensar la liberación de energía en forma de calor inherente a los procesos exotérmicos) o por efecto Joule (para compensar la absorción de energía en forma de calor durante procesos endotérmicos), las variaciones de energía en la celda, permitiendo así que la temperatura sea constante [51, 52].



**Figura 14.** Esquema de la celda calorimétrica insertada en la cavidad del bloque metálico rodeada por las dos termopilas. A. Celda calorimétrica. B. Sistema de termopares. C. Bloque metálico isotérmico (adaptado de [48]).

Las celdas calorimétricas están unidas de forma opuesta, en el interior del bloque isotérmico, de manera que se eliminan las fluctuaciones de temperatura que pudieran ocurrir en el bloque, siempre que éstas afecten de igual forma a las dos celdas. Así se obtiene una diferencia de temperatura nula entre las dos celdas. En el proceso de transición de fase de un compuesto, durante un experimento, la celda de la muestra se encuentra a una temperatura diferente a la celda de referencia. Esta última establece el cero de temperatura, en relación con la celda de muestra donde ocurre el proceso en estudio. Si la distribución de los termopares alrededor de la celda es regular, rodeándola completamente, existe una proporcionalidad directa entre el flujo de energía en forma de calor procedente de la celda y la señal obtenida por el calorímetro [52].

Es importante aclarar que es imposible cubrir toda la celda con termopares, como es el caso de la parte superior de la celda, donde existe una pérdida de energía en forma de calor. Para reducir esta pérdida, las celdas utilizadas son largas y de diámetro pequeño, de modo que la parte superior corresponda a un mínimo porcentaje de la superficie total de la celda. Sin embargo, esta fuga térmica puede ser corregida realizando experimentos de calibración con sustancias estándares.

El microcalorímetro Calvet utilizado en este trabajo fue instalado, calibrado y probado por el equipo de investigadores del laboratorio de Termoquímica de la Universidad de Oporto en Portugal [53], obteniendo incertidumbres en el método inferiores al 2%.

En cada experimento se utilizan dos tubos capilares de masas muy parecidas, la diferencia debe ser aproximadamente de 10  $\mu\text{g}$ , como máximo. La muestra en estudio se coloca en uno de los capilares, y el otro capilar quedará vacío, siendo éste el colocado en la celda de referencia. Ambos capilares son lanzados de forma simultánea en cada celda del calorímetro a temperatura ambiente, cayendo a la zona caliente a temperatura constante  $T$ . Cuando los tubos capilares, en la zona caliente de cada celda, se estabilizan térmicamente, la muestra empieza a vaporizar o sublimar y es removida de la zona caliente del calorímetro por vacío.

El estudio termocinético del proceso de cambio de fase es obtenido como resultado de la medición del flujo de energía en forma de calor en función del tiempo. Del termograma resultante y de la integración de éste, se obtendrá el área bajo la curva que corresponde a la variación entálpica total asociada al proceso de cambio de fase,  $\Delta H_{\text{observ}}$ , incluyendo todas las contribuciones entálpicas de procesos que ocurren durante el experimento, como la caída de los capilares, y el calentamiento de los capilares y de la muestra de temperatura ambiente a la temperatura  $T$  del experimento, así como el propio proceso de transición de fase [51].

## 1.6.2. Calibración del microcalorímetro Calvet.

### 1.6.2.1. Ensayos del blanco.

En cada experimento se utiliza un par de tubos capilares de vidrio con masas tan próximas como sea posible. Debido a la diferencia en masa de los tubos capilares y a la diferencia en sensibilidad de las dos celdas frente a perturbaciones térmicas, es necesario realizar correcciones del blanco para tener en cuenta el efecto energético de la caída de los tubos capilares en cada ensayo experimental. En los ensayos del blanco, se lanzan dos tubos capilares vacíos en cada celda calorimétrica, registrando la señal entálpica resultante.

Los ensayos del blanco fueron realizados en trabajos previos [53], utilizando capilares de masas comprendidas entre 20 y 30 mg. A partir de la realización de 60 ensayos del blanco, obtuvieron la ecuación (34), expresión semi-empírica correspondiente al ajuste de los resultados. Esta ecuación permite determinar el valor entálpico de la corrección de los capilares vacíos,  $\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ , siendo  $m_{\text{capm}}$  la masa del capilar de muestra,  $m_{\text{capr}}$  la masa del capilar de referencia,  $T$  la temperatura de la zona caliente del calorímetro y  $T_{\text{amb}}$  la temperatura ambiente.

$$\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco}) = -20.3902 + (3 - 0.88204m_{\text{capm}} + 0.816818m_{\text{capr}} + 1.814894)(T - T_{\text{amb}}) \quad (34)$$

## 1.6.2.2. Calibración del microcalorímetro.

La calibración del microcalorímetro puede ser eléctrica o química. En este trabajo se realizó la calibración química mediante la sublimación de una sustancia estándar cuyo valor de entalpía molar de transición de fase a una temperatura determinada,  $\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T}H$ , es perfectamente conocido.

En cada experimento de calibración, la variación de entalpía correspondiente al cambio de fase de la muestra estándar,  $\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T}H(\text{calib})$ , para una determinada temperatura de trabajo, se calcula a partir del valor de la entalpía total obtenida experimentalmente,  $\Delta H_{\text{observ}}$ , corregido por la variación entálpica correspondiente a los blancos,  $\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ . Esto es mostrado en la ecuación (35), donde  $M$  y  $m_{\text{est}}$  son la masa molar y la masa utilizada en cada experimento de la sustancia estándar, respectivamente.

$$\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T}H(\text{calib}) = \frac{[\Delta H_{\text{observ}} + \Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})][M]}{m_{\text{est}}} \quad (35)$$

El valor de la entalpía de cambio de fase de la sustancia estándar a la temperatura de trabajo se calcula a partir del valor de la entalpía de cambio de fase a 298.15 K, recomendado en la literatura, y el termino de corrección,  $\Delta_{298.15\text{ K}}^T H$ , obtenido de los valores reportados por Stull y colaboradores [54]. Esto está expresando en la ecuación (36).

$$\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T}H = \Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T}H(298.15\text{ K}) + \Delta_{298.15\text{ K}}^T H \quad (36)$$

Con los valores obtenidos en las ecuaciones (35) y (36), se obtiene la constante de calibración,  $k_{\text{cal}}$ , mediante la ecuación (37).

$$k_{\text{cal}} = \frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T}H}{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T}H(\text{calib})} \quad (37)$$

La elección de la sustancia estándar para la determinación de la constante de calibración dependerá del intervalo de temperatura en el que se necesite trabajar basándose en la temperatura de fusión de los compuestos a estudiar. En la Tabla 6 se enlistan los compuestos estándar utilizados para calibrar el microcalorímetro Calvet.

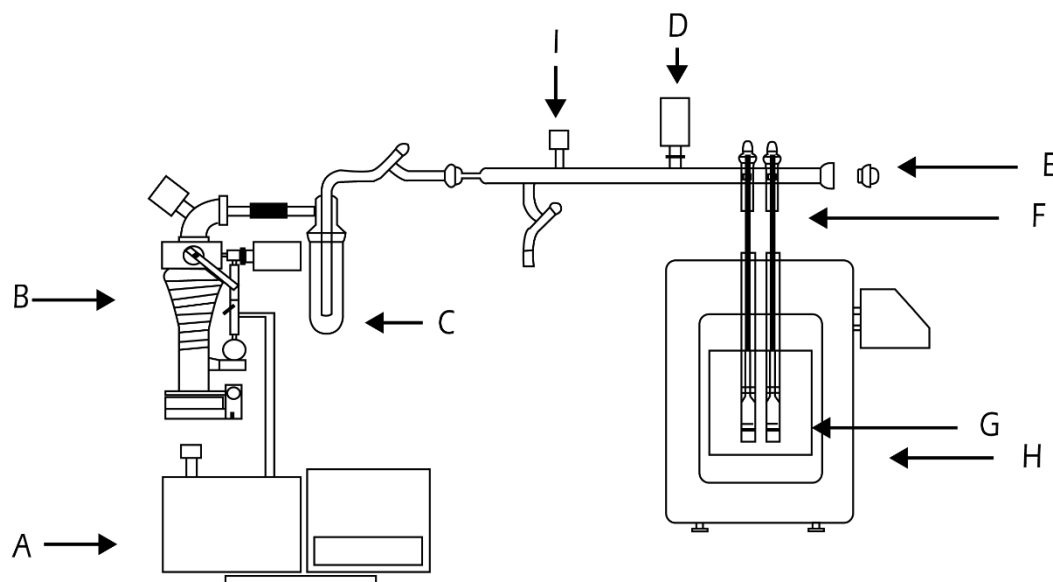
**Tabla 6.** Materiales estándares utilizados en la calibración del microcalorímetro Calvet.

Sustancia	$T_{\text{fus}}$ K	Intervalo de $T$ K	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H(298.15 \text{ K})$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	Clasificación
<i>Entalpías de sublimación</i>				
Naftaleno	353.35	[250 – 353]	$72.6 \pm 0.6^a$	Primarios
Antraceno	488.93	[338 – 360]	$100.4 \pm 0.4^b$	
<i>Entalpías de vaporización</i>				
Decano	447.15	[268 – 348]	$51.42 \pm 0.21^a$	Primarios
Undecano	469.15	[294 – 382]	$56.58 \pm 0.57^a$	

<sup>a</sup>Valores de referencia [25].<sup>b</sup>Valores de referencia [55].

### 1.6.3. Equipamiento.

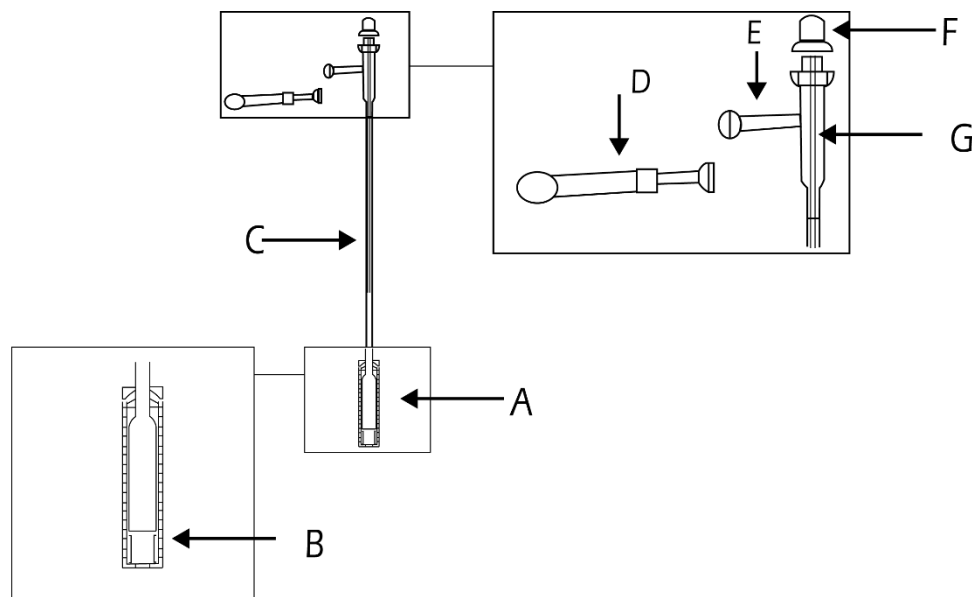
En la Figura 15 se puede observar una representación esquemática del sistema calorimétrico, que se puede dividir en cuatro partes: bloque calorimétrico, celdas calorimétricas, control y medición de la temperatura, y el sistema de vacío.



**Figura 15.** Representación esquemática del microcalorímetro Calvet [50]. A. Bomba rotatoria de vacío. B. Bomba difusora de vacío. C. Trampa de vidrio para aumentar el vacío. D. Manómetro Pirani y Penning. E. Línea de vacío. F. Celdas calorimétricas. G. Bloque isotérmico. H. Bloque calorimétrico HT1000D. I. Válvula para liberar el vacío.

**Bloque calorimétrico.** El bloque del microcalorímetro Calvet fue comercializado por Setaram (modelo HT1000D) [56], con una sensibilidad de  $3\mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$ . Como se puede observar en la imagen anterior, el bloque isotérmico posee dos cavidades que se encuentran colocadas en el centro de éste, y donde son introducidas las celdas calorimétricas. Cada cavidad contiene 496 termopares (Pt-Pt/Rh) colocadas en 16 grupos, cada grupo con 31 termopares, distribuidos de manera que rodeen por completo las celdas calorimétricas.

**Celdas calorimétricas.** La Figura 16 muestra un esquema de una celda calorimétrica. Las celdas están hechas de vidrio pyrex y tiene forma de cilindro con diámetro interno de 12 mm y longitud de 50 mm. Se encuentran dentro de un cilindro kanthal el cual proporciona un buen contacto térmico con la zona caliente. Cada una de las celdas posee una prolongación hasta el exterior del bloque calorimétrico., también hecha de vidrio pyrex, a través de la cual se hace la conexión a la línea de vacío.



**Figura 16.** Esquema de una celda calorimétrica del microcalorímetro Calvet (adaptada de [50]). A. Celda calorimétrica. B. Cilindro de kanthal. C. Prolongación de vidrio de la celda calorimétrica. D. Línea de vacío. E. Conexión a la línea de vacío. F. Tapa de la celda calorimétrica. G. Tubo de vidrio.

**Control y medición de la temperatura.** El control y medición de la temperatura se hace con un sistema de control Setaram G11, que también funciona para amplificar y digitalizar la señal proveniente de los termopares. Dicha señal se obtiene como resultado del flujo de energía en forma de calor y la diferencia de potencial ( $\mu\text{V}$ ) se convierte en unidades de energía mediante la ecuación (38), donde  $S$  representa al coeficiente de sensibilidad, obtenido a partir de la calibración del equipo a diversas temperaturas [53].

$$\Phi(\text{mW}) = \frac{\Phi(\mu\text{N})}{S} \quad (38)$$

**Sistema de vacío.** El sistema de vacío está constituido por dos bombas, una bomba rotatoria (Edwards, modelo RV5) y una bomba difusora (Edwards, modelo Diffstak 63) (Figura 14) La bomba rotatoria hace una pre-evacuación del sistema y asegura que el vacío proporcionado por la bomba difusora sea más eficaz. Dos manómetros están acoplados al sistema; un manómetro Pirani (Edwards, modelo APG-M) utilizado para medir la presión del sistema durante la pre-evacuación, y un manómetro Penning (Edwards, modelo AIM-S) utilizado para medir la presión del sistema durante el proceso de transición de fase. En la posición central de la línea de vacío se encuentra una válvula que, una vez abierta, permite la caída de presión en la zona de las

celdas calorimétricas. Entre la línea de vacío y las bombas está colocada una trampa de vidrio, la cual es enfriada con ayuda de un recipiente térmico que contiene nitrógeno líquido, con el objetivo de condensar cualquier gas proveniente de la celda de muestra y evitar la contaminación del sistema de bombas.

#### 1.6.4. Determinación de la entalpía de sublimación.

##### 1.6.4.1. Correcciones al estado estándar.

La entalpía de transición de fase estándar a una temperatura  $T$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^{\circ}$ , de un compuesto cristalino A se define como la variación de entalpía asociada al proceso isotérmico de transición de fase de 1 mol de A. Este proceso se muestra en la ecuación (39)



donde  $A(\text{cr}, T)$  y  $A(\text{g}, T)$  se encuentran en su estado estándar.

Los estados estándar referidos a la temperatura  $T$ , se definen de la siguiente forma:

-Para un sólido en su forma cristalina más estable a presión de  $10^5$  Pa y a la temperatura  $T$  [3].

-Para un gas es el estado correspondiente de un gas ideal a la presión de  $10^5$  Pa y a la temperatura  $T$ , siendo el contenido entálpico equivalente al de un gas real a presión nula y a la temperatura  $T$  [3].

La entalpía de transición de fase medida a la presión de saturación de vapor ( $p_v$ ) de la sustancia condensada a la temperatura  $T$ , puede ser relacionada con la entalpía de transición de fase en estado estándar a través del ciclo termodinámico mostrado en la Figura 17.

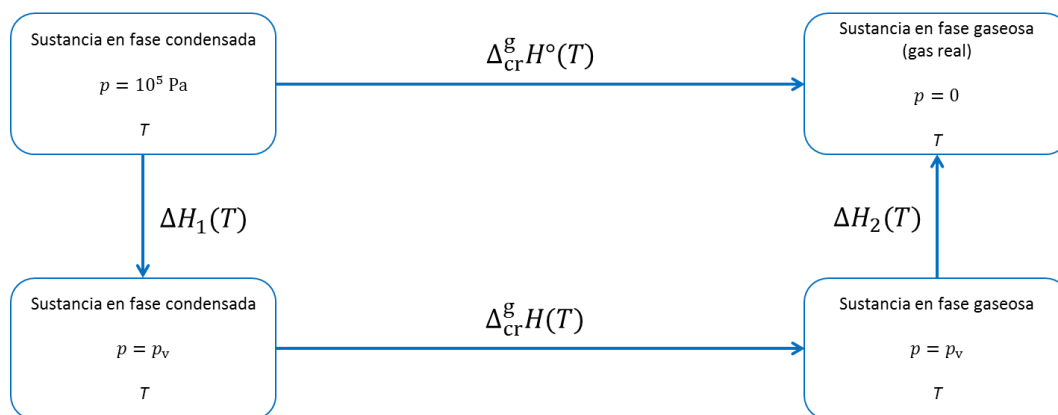


Figura 17. Ruta teórica para obtener la entalpía de transición de fase en estado estándar a una temperatura  $T$ .

Del esquema anterior se puede derivar la ecuación (40), la cual sirve para obtener la entalpía de transición de fase en estado estándar. Solo basta con sumar los términos entálpicos asociados a cada etapa del ciclo.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^{\circ}(T) = \Delta H_1(T) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(T) + \Delta H_2(T) \quad (40)$$

Las variaciones entálpicas  $\Delta H_1(T)$  y  $\Delta H_2(T)$  pueden ser obtenidas a partir de la integración de la ecuación termodinámica (41) dando como resultados las ecuaciones (42) y (43) [28].

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \quad (41)$$

$$\Delta H_1(T) = \int_{10^5}^{p_v} \left[ -T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \right] dp \quad (42)$$

$$\Delta H_2(T) = \int_{p_v}^0 \left[ -T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \right] dp \quad (43)$$

El término  $V_m$  representa el volumen molar de la fase condensada y el volumen de la fase gaseosa, en las ecuaciones (42) y (43) respectivamente. Para la solución de la ecuación (42) se considera que, para 1 mol de sustancia orgánica en fase condensada, el valor del integrando es probable que sea menor a  $10^{-4} \text{ m}^3$ , pudiendo ser considerado independiente de la presión, de esta forma se obtiene la ecuación (44) [3].

$$\Delta H_1(T) = (10^{-4})(10^5 - p_v) \quad (44)$$

Del mismo modo, para la solución de la ecuación (43) se considera que, para 1 mol de vapor orgánico, el valor del integrando estará comprendido entre  $10^{-3}$  y  $10^{-2} \text{ m}^3$ , considerándolo independiente de la presión, para obtener la ecuación (45) [3].

$$(-10^{-3}p_v) < \Delta H_2(T) < (-10^{-2}p_v) \quad (45)$$

Las contribuciones de los términos  $\Delta H_1(T)$  y  $\Delta H_2(T)$  en la ecuación (40) dependerán en gran medida del valor de  $p_v$ . Del análisis de la ecuación (44) se puede ver que la variación entálpica  $\Delta H_1(T)$  tendrá un valor máximo del orden de 10 J para  $p_v = 0$ . Tomando en cuenta que, para la mayoría de compuestos orgánicos, el orden del valor de la entalpía de transición de fase es de  $10^5$  J y que la incertidumbre asociada a los errores experimentales es del orden de  $10^1$  y  $10^3$  J, la contribución del término  $\Delta H_1(T)$  es despreciable. En cuanto a la contribución del término  $\Delta H_2(T)$  para sustancias con presiones de vapor menores a  $10^4$  Pa su valor puede ser despreciado. Sin embargo, para sustancias con presiones de vapor entre  $10^4$  y  $10^5$  Pa, el valor de la

contribución  $\Delta H_2(T)$  está comprendida alrededor de  $-100$  J y sería un grave error despreciarla en la ecuación (40) [3].

Como la gran mayoría de compuestos orgánicos, a  $298.15$  K, tienen presiones de vapor menores a  $10^4$  Pa, ambos términos pueden ser despreciados en la ecuación (40) sin introducir errores significativos, de tal manera que la entalpía de transición de fase en estado estándar es aproximadamente igual a la entalpía de transición de fase medida a la presión de vapor de la sustancia condensada a la temperatura  $T$  (ecuación (46)).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(T) \approx \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T) \quad (46)$$

#### 1.6.4.2. Determinación de la entalpía de sublimación molar estándar.

En microcalorimetría Calvet, el proceso de transición de fase que ocurre en la celda de muestra a una temperatura  $T$  está esquematizado en la ecuación (47), cuya variación entálpica corresponde a  $\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H$ .



A partir de la integración de la señal generada por el equipo en cada experimento, se obtiene la variación entálpica total ( $\Delta H_{\text{obtenida}}$ ). Las contribuciones de la diferencia de masas de los capilares utilizados y las contribuciones de las distintas respuestas en sensibilidad por las dos celdas de medición producen perturbaciones térmicas que son consideradas en el valor entálpico total. Así mismo, el valor de la corrección entálpica de los blancos ( $\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ ) es considerado en el valor entálpico medido, obteniéndose una expresión para la variación entálpica corregida ( $\Delta H_{\text{corregida}}$ ) mostrada en la ecuación (48).

$$\Delta H_{\text{corregida}} = \Delta H_{\text{obtenida}} + \Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco}) \quad (48)$$

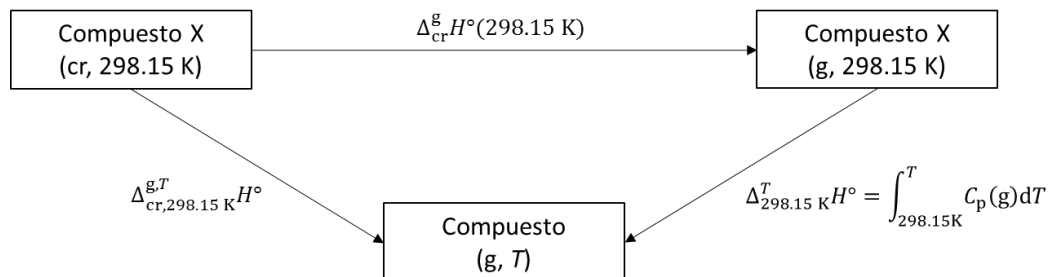
Con el valor de la variación entálpica corregida, la constante de calibración, la masa molar del compuesto en estudio y la masa de la muestra utilizada para cada experimento, se puede calcular la entalpía de transición de fase. Lo anterior se resume en la ecuación (49).

$$\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H = \frac{(k_{\text{cal}})(\Delta H_{\text{corregida}})(M)}{m_{\text{muestra}}} \quad (49)$$

Como se discutió en la sección anterior, la entalpía de transición de fase en estado estándar a una temperatura  $T$ , es aproximadamente igual a la entalpía de transición de fase a la presión de vapor de la sustancia estudiada a la temperatura  $T$  (ecuación (50)).

$$\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H \approx \Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H^{\circ} \quad (50)$$

La entalpía de transición de fase en estado estándar a 298.15 K se calcula a partir de la entalpía de transición de fase obtenida en la ecuación (49) y basándose en la ruta teórica mostrada en la Figura 18. A partir de este ciclo se obtiene la ecuación (51).



**Figura 18.** Ruta teórica para calcular la entalpía de transición de fase estándar a 298.15K.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^{\circ}(298.15\text{ K}) = \Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T}H^{\circ} - \Delta_{298.15\text{ K}}^T H^{\circ} \quad (51)$$

El segundo término de la ecuación (51) se calcula haciendo uso de los datos de capacidad calorífica en fase gaseosa de cada compuesto en estudio, obtenidos por cálculos computacionales.

### 1.7. Termogravimetría.

La termogravimetría (TG) o análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental basada en la medición de la variación de la masa (pérdida o ganancia) de una cantidad de muestra cuando es sometida a un calentamiento programado en una atmósfera controlada. Existen principalmente dos métodos experimentales para estudiar compuestos por análisis termogravimétrico:

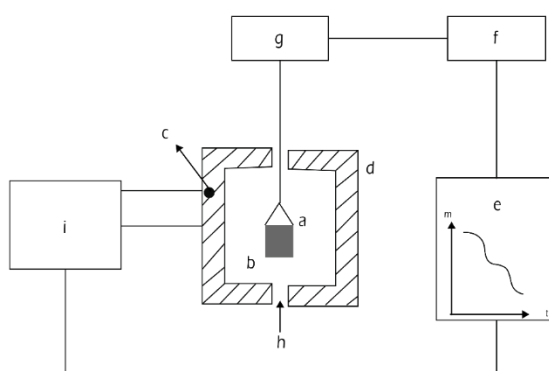
- a) método dinámico: en el cual se mide la pérdida de masa en función a la temperatura.
- b) método isotérmico: en el cual la pérdida de masa es medida a temperatura constante.

El TGA es una herramienta cuantitativa muy poderosa y utilizada ampliamente en análisis térmico, por tal motivo, es común utilizarla acoplada a otras técnicas como calorimetría diferencial de barrido principalmente. Con esta técnica se puede estudiar una amplia variedad de procesos físicos y/o químicos, algunos son mostrados en la Tabla 7 [57].

**Tabla 7.** Procesos que se pueden estudiar por termogravimetría.

Proceso	Ganancia de masa	Pérdida de masa
Adsorción y/o absorción	✓	
Desorción		✓
Deshidratación/desolvatación		✓
Sublimación		✓
Vaporización		✓
Descomposición		✓
Reacción sólido-sólido		✓
Reacción sólido-gas	✓	✓

Los equipos de análisis termogravimétrico son caracterizados por tener una termobalanza que permite medir la variación de la masa en función de la temperatura o del tiempo. La Figura 19 muestra un esquema general de los principales componentes de una unidad de TGA. Los componentes de la unidad van a variar según el diseño, y la elección de algún instrumento en particular estará basada en los requisitos del problema objeto del trabajo de investigación (intervalo de temperatura, sensibilidad, etc.). El mecanismo de balance por sí mismo suele ser del tipo de desviación nula para asegurar que la posición de la muestra dentro del horno no cambie [57].



**Figura 19.** Representación esquemática de la termobalanza: a) muestra, b) sensor de temperatura de la muestra, c) sensor de temperatura del horno, d) horno, e) registrador de la señal de la variación de la masa en función a la temperatura o tiempo, f) control de la balanza, g) microbalanza, h) gas de purga, i) programador de temperatura del horno.

Existen factores que afectan los resultados experimentales, factores asociados principalmente al equipamiento de las técnicas. El análisis termogravimétrico (TGA) tiene dos factores importantes que pueden afectar la precisión y la exactitud: instrumentales y aquellos relacionados con la muestra.

#### a) Factores instrumentales.

- **Portamuestra:** El material del que está hecho el crisol influye en la transferencia de energía en forma de calor debido a la conductividad térmica. Los materiales más utilizados para el crisol son el platino, alúmina y aluminio. La geometría del crisol también es un factor importante, un crisol ancho y poco profundo permitirá la difusión rápida de los gases reactantes hacia la muestra, así como la difusión de los gases que se producen después de una reacción y/o cambio de fase; mientras que un crisol estrecho y profundo dificulta estos procesos.
- **Velocidad de calentamiento:** La transferencia de energía en forma de calor entre la fuente y la muestra no es instantánea, depende de la conducción, convección y radiación dentro del horno calorimétrico, existe entonces un retraso térmico que será mayor cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento.
- **La atmósfera:** Las mediciones por TGA solo son posibles si la muestra no tiene interacción o intercambio de materia con su entorno inmediato. Por tanto, un requisito importante es que el ambiente que rodea a la muestra dentro del equipo sea una atmósfera que se pueda cambiar para adaptarse a las necesidades experimentales [58].

#### b) Factores relacionados con la muestra.

- Los materiales con densidad de empaquetamiento baja tienen huecos que reducen la conductividad térmica de la muestra.
- El tamaño de partícula pequeño permite que el empaquetamiento sea más denso y por tanto la conductividad térmica será mayor. El tamaño de las partículas causará un cambio en la difusión de los gases producidos, lo cual altera la velocidad de reacción y por consecuencia, la forma de la curva.
- La masa de la muestra puede afectar a la curva de TGA de tres distintas maneras:
  1. La difusión de los gases producidos a través de las partículas del sólido.
  2. La existencia de gradientes térmicos en toda la muestra, particularmente si se tiene baja conductividad térmica.
  3. Las reacciones exotérmicas o endotérmicas de la muestra causarán cambios bruscos en la temperatura de la misma durante el calentamiento lineal; cuanto mayor sea la masa de la muestra, mayor será la desviación de la temperatura [58].

1.7.1. Calibración del equipo de termogravimetría.

La termobalanza del equipo TGA mide la variación de la masa en función a la temperatura. Por lo tanto, debe asegurarse que el equipo lleve a cabo la medición con precisión y exactitud elevadas y para ello es necesario realizar la calibración del mismo. El proceso se divide en dos etapas: calibración en masa y calibración en temperatura.

**Calibración en masa:** El valor de la masa proveniente de un estándar debe ser único y no depender del valor de alguna constante física. Sin embargo, esta constante física se involucra cuando se realiza la conversión de masa a peso, y por lo tanto, se debe tomar en cuenta la fuerza de atracción gravitacional terrestre. Por otro lado, la inestabilidad producida por el mecanismo de la balanza y la electrónica asociada, así como las vibraciones y alteraciones aerodinámicas, pueden generar cambios significativos en la medición, y como resultado, alterar el termograma resultante. Es necesario contar con una masa estándar para calibrar al equipo, y así establecer la relación entre la masa estándar y la masa medida en el trabajo experimental.

**Calibración en temperatura:** Este procedimiento se lleva a cabo para que el equipo tenga un control adecuado de la temperatura, y particularmente para aquellos experimentos donde sea necesario conocer con exactitud la temperatura de transición de alguna muestra o de algún proceso en especial. Para calibrar en temperatura es necesario utilizar un estándar magnético de alta pureza cuya temperatura de Curie sea perfectamente conocida (estándar primario).

1.7.2. Determinación de la entalpía de sublimación y de vaporización.

Cuando un líquido o un sólido puro se encuentran en equilibrio con su vapor, la presión ejercida por éste sobre el condensado se denomina presión de vapor. La relación de la presión de vapor de un sólido o un líquido está dada por la ecuación de Clapeyron (ecuación (52)) [59]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T\Delta_{tr}V} \quad (52)$$

donde  $\Delta_{tr}H$  y  $\Delta_{tr}V$  son la entalpía de transición de fase y la variación del volumen molar de las fases involucradas, respectivamente.

En un equilibrio de fases entre el gas y el líquido o entre el gas y el sólido, el volumen molar del gas es mucho mayor que el volumen molar del condensado, a menos que  $T$  esté cercana a la temperatura crítica, en cuyo caso las densidades del líquido y del vapor serán semejantes (condiciones ortobáricas). Por lo tanto,  $\Delta_{tr}V$  tomará el valor del volumen de gas ( $\Delta_{tr}V \approx V_{gas}$ ), y si éste se comporta idealmente, entonces  $V_{gas} = RT/p$ . De esta manera, la ecuación (52) se transforma en la ecuación (53), recordando que  $dp/p = d \ln p$ .

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT^2} \quad (53)$$

La ecuación (53) corresponde a la ecuación de Clausius-Clapeyron, y al integrarla de manera indefinida, se obtiene la ecuación (54) [59].

$$\ln p = C - \frac{\Delta_{tr}H}{R} \frac{1}{T} \quad (54)$$

Despejando a la presión de la expresión (54), se puede obtener la ecuación (55).

$$p = e^{(C - \frac{\Delta_{tr}H}{RT})} \quad (55)$$

La propiedad medible en el TGA, proporcional a la presión de vapor de las sustancias, es la velocidad de pérdida de masa ( $dm/dt$ ). Esta relación está expresada en la ecuación de Langmuir (ecuación (56))

$$\frac{dm}{dt} \frac{1}{A} = p\gamma \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (56)$$

donde  $A$  es el área en que la muestra está expuesta al proceso de cambio de fase (sublimación o vaporización),  $p$  es la presión de vapor de la sustancia,  $M$  es la masa molar de la sustancia,  $R$  la constante de los gases ideales, y  $\gamma$  es la constante de vaporización, la cual debe ser muy cercana a la unidad en condiciones de vacío o cuando la masa molar de la sustancia analizada es muy alta.

La ecuación de Langmuir fue modificada por Pieterse y Focke con el fin de tomar en cuenta los efectos difusionales de la muestra en la fase gaseosa debido a que la ecuación de Langmuir es válida solo en condiciones de vacío, obteniendo así la ecuación (57) [60].

$$\frac{dm}{dt} = p \left( \frac{MS}{RT} \right) D \quad (57)$$

donde  $D$  es coeficiente de difusión y  $S$  es un factor característico asociado a la geometría de la celda que contiene a la muestra.

Si se sustituye la ecuación (55) en la ecuación (57) y reordenando términos de manera que se obtenga una expresión para la velocidad de pérdida de masa, llegamos a la ecuación (58).

$$\frac{dm}{dt} = \left[ e^{(C - \frac{\Delta_{tr}H}{RT})} \right] \left( \frac{MS}{RT} \right) D \quad (58)$$

Los términos constantes de la ecuación (58) se agrupan en una sola constante la cual se le puede llamar  $k$ , y aplicando logaritmos a la misma ecuación, se obtiene la ecuación (59)

$$\ln \left( \frac{dm}{dt} \cdot T \right) = k - \frac{\Delta_{tr}H}{R} \frac{1}{T} \quad (59)$$

donde  $k = \ln(MSD/R) + C$ .

Así, con la ecuación (59) se puede calcular la entalpía de sublimación y/o vaporización de las sustancias de interés. Al graficar  $\ln[(dm/dt) \cdot T]$  en función de  $1/T$  se obtendrá una línea recta, cuya pendiente será igual a  $-\Delta_{tr}H/R$ ; bastará con multiplicar la pendiente de la recta resultante por la constante de los gases ideales y se conocerá el valor de la entalpía de transición de fase de la sustancia en estudio. La velocidad de pérdida de masa será medida con el equipo de análisis termogravimétrico con una elevada precisión y exactitud [7].

### 1.8. Cálculos *Ab initio*.

La energía interna que caracteriza un sistema es igual a la suma de las contribuciones de la energía cinética de las moléculas que constituyen dicho sistema, así como de las energías de rotación y traslación, además de la energía potencial intermolecular. En el caso particular de un gas ideal, no se consideran interacciones entre las moléculas, la energía interna corresponde únicamente a la energía cinética del sistema, y a su vez ésta depende solamente de la temperatura del mismo.

El objetivo principal de un cálculo *ab initio* (o de primeros principios) es resolver la ecuación de Schrödinger ( $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ) y así conocer el valor de la energía del sistema ( $E$ ) en fase gaseosa descrito por la función de onda  $\Psi$ . Esta energía es equivalente a la energía interna del sistema gaseoso a la temperatura de cero absoluto (0 K). Cabe señalar que estos cálculos no utilizan datos experimentales más que los valores de las constantes físicas fundamentales [57].

Si el sistema se estudia a  $T = 0$  K, estrictamente no debería existir rastros de energía cinética en sus moléculas. Sin embargo, con el modelo del oscilador armónico se demostró que la energía en el estado fundamental de la molécula es igual a  $\frac{1}{2}h\nu$ , lo que implica que existen vibraciones moleculares a 0 K. Esta energía se conoce como energía del punto cero,  $E(ZPE)$  [61].

La suma del resultado de energía obtenido a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger y la energía del punto cero corresponde a la energía total de una configuración molecular en fase gaseosa a  $T = 0$  K y es equivalente a su energía interna a la misma temperatura (ecuación (60)).

$$\Delta U(0 \text{ K}) \approx E(0 \text{ K}) = E + E(\text{ZPE}) \quad (60)$$

### 1.8.1. Cálculos de cantidades relevantes en termodinámica.

#### 1.8.1.1. Cálculo de la energía electrónica con alta-precisión.

El cálculo de energías electrónicas con elevada precisión es mucho más desafiante que el cálculo de geometrías, debido a que es necesario hacer uso de niveles computacionales que requieren tiempos irrazonables de ejecución. Sin embargo, ahora es posible de manera confiable calcular diferencias de energía con desviaciones de alrededor de  $\pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Estas diferencias energéticas están dentro de la *precisión química*, aunque en años recientes ha habido tendencias disminuir a la mitad este valor. El término “precisión química” parece haber sido utilizado por primera vez, en relación con la química computacional, en 1984 por Moskowitz y Schmidt, y fue popularizado por Pople [62].

Los métodos *ab initio* necesarios para obtener resultados de precisión química incluyen correlaciones electrónicas y conjuntos de bases grandes, y son llamados métodos *compuestos* o de *alta-precisión*. Estos métodos constan de varios pasos, cada uno provee un valor de energía; sumando estos valores se obtiene una energía electrónica final cercana a la que debería de obtenerse de un cálculo más pesado en un sólo paso. Hay dos clases de método compuestos ampliamente utilizados: los métodos Gaussian-n y los métodos de conjuntos de bases completos (CBS, por sus siglas en inglés) [62].

#### **Los métodos Gaussian-n**

Esta serie de métodos compuestos inició en 1989 con Gaussian-1, G1 [63], seguido por G2 (1991) [64] y G3 (1998) [65], y más recientemente se ha publicado el Gaussian-4 (2007) [66]. G1 y G2 son obsoletos. Los métodos Gaussian-n de alta precisión más populares son G3 y la variación G3(MP2), diseñado para disminuir el tiempo computacional con una pequeña disminución de precisión. Para el G3 la desviación promedio del experimento es  $4.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y para el G3(MP2) entre  $5.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $5.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y en el caso del G3(MP2) parece ser siete u ocho veces más rápido que G3. Curtiss aporta los detalles del método G4 y lo compara con el método G3. Reporta que “... la desviación promedio absoluta del experimento muestra una mejora significativa de  $4.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (teoría G3) a  $3.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (teoría G4)” [66].

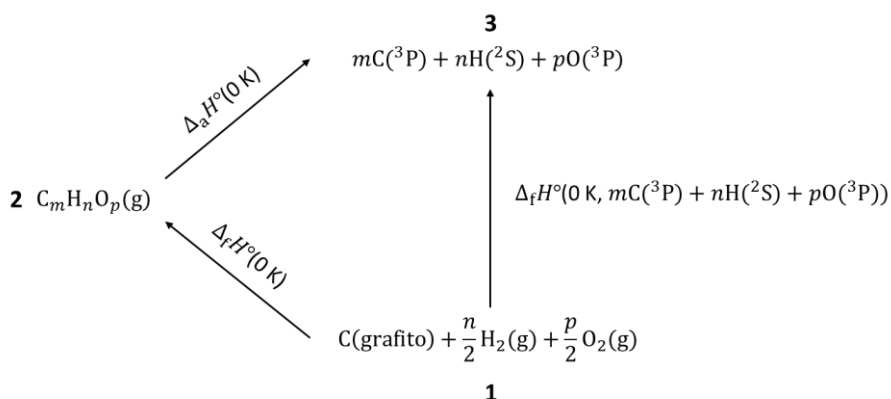
La teoría G3 corresponde a una serie de ocho pasos: 1) inicia con una optimización de la geometría a nivel HF/6-31G(d). 2) Enseguida realiza el cálculo de las frecuencias para obtener la energía de punto cero al mismo nivel de cálculo. 3) Seguido por otra optimización de geometría a nivel MP2(full)/6-31G(d) necesaria para obtener una geometría de alta precisión que se utilizará en los cálculos subsecuentes. Luego realiza el cálculo de puntos simples o únicos haciendo uso de cuatro niveles de cálculo y corresponde a los siguientes cuatro pasos, 4) QCISD(T,E4T)/6-31G(d), 5) MP4/6-31+G(d), 6) MP4/6-31G(2df, p), 7) MP2=Full/GTLarge. 8) Realiza una corrección atómica de espín-orbital, a veces empírica [62].

La teoría G4 modifica a la teoría G3 de cinco maneras: a) Procedimiento de extrapolación para obtener el límite Hartree-Fock para incluirlo en el cálculo de la energía total. b) Un incremento en el conjunto de funciones de polarización a  $3d$  en la primera fila de átomos y a  $4d$  en la segunda fila de átomos, con reoptimización de los exponentes para el conjunto  $4d$ . c) El remplazo del método QCISD(T) por CCSD(T). d) Las geometrías y la energía del punto cero obtenidas a nivel B3LYP/6-31G(2df, p). e) Dos nuevos parámetros de corrección de alto nivel para tener en cuenta deficiencias en radicales y en especies que tienen únicamente un par electrónico en el espacio de valencia [66].

### 1.8.1.2. Cálculo de la entalpía de formación.

#### Método de Reacción de Atomización

La entalpía de formación en fase gaseosa teórica, a  $T = 298.15$  K, de cualquier molécula orgánica, cuya fórmula molecular sea  $C_mH_nO_p(g)$ , puede ser calculada a partir de la reacción de atomización en fase gaseosa, a  $T = 0$  K, de dicha molécula. El primer paso es obtener la entalpía de formación de la molécula a 0 K y para eso se sigue el esquema mostrado en la Figura 20 [62].



**Figura 20.** Esquema para calcular la entalpía de formación de una molécula orgánica con carbono, hidrógeno y oxígeno en su estructura a 0 K.

Del estado 1 al estado 3 corresponde la formación de los átomos en su estado fundamental a partir de los elementos en su estado más estable. Es decir, el carbono grafito se transforma en el átomo de carbono en estado triplete  $C(^3P)$ , el hidrógeno molecular en fase gaseosa se transforma en el átomo de hidrógeno en estado doblete  $H(^2S)$ , y el oxígeno molecular en fase gaseosa se transforma en el átomo de oxígeno en estado triplete  $O(^3P)$ . Esta transformación tiene asociada un valor de energía y corresponde a la entalpía de formación a 0 K de cada átomo determinada experimentalmente (Tabla 8).

Tabla 8. Entalpías de formación a 0 K.

Compuesto	$\frac{\Delta_f H^\circ(0\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Carbono (C)	711.2
Hidrógeno (H)	216.035
Oxígeno (O)	246.8
Nitrógeno (N)	470.8
Azufre (S)	274.7

Valores tomados de la referencia [67].

Del estado 2 al estado 3 corresponde a la reacción de atomización de la molécula  $C_m H_n O_p$  en fase gaseosa. El valor energético asociado a esta reacción es la entalpía de atomización a 0 K que es determinada a partir de los resultados obtenidos en los métodos compuestos Gaussian-n ( $n = 3$  y  $4$ ), mediante la ecuación (61).

$$\Delta_a H^\circ(0\text{ K}, C_m H_n O_p(\text{g})) = E(0\text{ K}, \text{Gn}, m\text{C}({}^3\text{P}) + n\text{H}({}^2\text{S}) + p\text{O}({}^3\text{P})) - E(0\text{ K}, \text{Gn}, C_m H_n O_p(\text{g})) \quad (61)$$

donde  $E(0\text{ K}, \text{Gn})$  es la energía electrónica obtenida a los niveles G3 y G4 para cada átomo, así como de la molécula en cuestión.

Por último, la energía asociada a la reacción que se lleva a cabo del estado 1 al estado 2 corresponde a la entalpía de formación a 0 K de la molécula  $C_m H_n O_p$  en fase gaseosa. Este paso está expresando en la ecuación (62).

$$\Delta_f H^\circ(0\text{ K}, C_m H_n O_p(\text{g})) = \Delta_f H^\circ(0\text{ K}, m\text{C}({}^3\text{P}) + n\text{H}({}^2\text{S}) + p\text{O}({}^3\text{P})) - \Delta_a H^\circ(0\text{ K}, C_m H_n O_p(\text{g})) \quad (62)$$

Cabe señalar que la ecuación mostrada anteriormente es una expresión general para moléculas que contienen en su estructura átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. El mismo tratamiento se realiza para moléculas que adicionalmente contengan en su estructura átomos de nitrógeno y/o azufre.

El siguiente paso es determinar la entalpía de formación en fase gaseosa a 298.15 K. Para ello es necesario conocer la variación entálpica,  $\Delta H_T^{\text{calc}}(C_m H_n O_p(\text{g}))$ , de 0 K a 298 K de la molécula. Este valor se obtiene mediante la ecuación (63) [62],

$$\Delta H_T^{\text{calc}}(C_m H_n O_p(\text{g})) = H(298\text{ K}, \text{Gn}, C_m H_n O_p(\text{g})) - E(0\text{ K}, \text{Gn}, C_m H_n O_p(\text{g})) \quad (63)$$

donde el término  $E(0\text{ K}, \text{Gn}, C_m H_n O_p(\text{g}))$  corresponde a la energía electrónica de la molécula a 0 K, y el término  $H(298\text{ K}, \text{Gn}, C_m H_n O_p(\text{g}))$  corresponde al valor de la entalpía a 298 K. Este valor de entalpía es determinado a partir de la mecánica estadística, la cual permite obtener una función que convierte los niveles

de energía molecular en propiedades macroscópicas. Esta función se conoce como función de partición ( $Q$ ) y esta expresada como se muestra en la ecuación (64) [68].

$$Q = q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} \quad (66)$$

Conociendo la expresión analítica de la ecuación (66) se pueden determinar capacidades caloríficas a volumen y presión constante (ecuación (65) y (66)), así como variaciones entálpicas de 0 K a una temperatura  $T$  (ecuación (67)).

$$C_V = NkT \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Q) \quad (65)$$

$$C_p = C_V + R \quad (66)$$

$$H(T) - H(0) = \int_0^T C_p dT = \frac{RT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} + RT \quad (67)$$

Particularmente, la ecuación (67) es utilizada para calcular el valor de  $H(298 \text{ K}, G_n)$  y su expresión analítica corresponde a la que se muestra en la ecuación (68). Cabe señalar que esta ecuación ya considera a la función de partición como se mostró en la ecuación (64).

$$H(298) - H(0) = \frac{5}{2}RT + \frac{3}{2}RT + RT \sum_i \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right) \frac{e^{-h\nu_i/kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \quad (68)$$

Por otro lado, también es necesario conocer los valores experimentales de la variación entálpica de cada átomo presente en la molécula a 298 K ( $\Delta H_T^{\text{exp}}$ ). Estos valores se encuentran reportados en la literatura especializada y se presentan en la Tabla 9 [69, 70].

**Tabla 9.** Valores de  $\Delta H_T^{\text{exp}}$  a 298 K.

Compuesto	$\frac{\Delta H_T^{\text{exp}}(298 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
C(s)	1.050
H <sub>2</sub> (g)	8.468
O <sub>2</sub> (g)	8.680
N <sub>2</sub> (g)	8.669
S(s)	4.410

Finalmente, aplicando la ecuación (69) se obtiene la entalpía de formación en fase gaseosa de la molécula en cuestión a 298.15 K.

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(C_m H_n O_p(g), 298 \text{ K}) \\ = \Delta_f H^\circ(C_m H_n O_p(g), 0 \text{ K}) + \Delta H_T^{\text{calc}}(C_m H_n O_p) - m \Delta H_T^{\text{exp}}[C(s)] \\ - \frac{n}{2} \Delta H_T^{\text{exp}}[H_2(g)] - \frac{p}{2} \Delta H_T^{\text{exp}}[O_2(g)] \end{aligned} \quad (69)$$

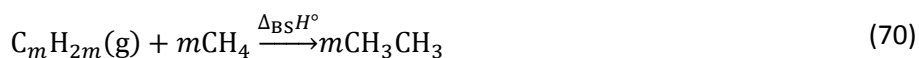
### Método de Reacciones Isodésmicas

Glukhovtsev y Laiter han demostrado que utilizando reacciones isodésmicas se puede obtener mayor precisión en los valores de entalpía de formación teórica de moléculas orgánicas [71]. La cancelación de errores para los casos que involucran enlaces químicos similares mejora de manera significativa el valor de la entalpía y se aproxima más al valor experimental.

Como Raghavachari y colaboradores han señalado, una de las deficiencias de la aproximación con reacciones isodésmicas es que se pueden configurar una gran cantidad y tipos de reacciones isodésmicas para una sola molécula produciendo resultados diferentes [72]. Es indispensable conocer las entalpías de formación en fase gaseosa, determinadas experimentalmente, de todas las especies involucradas en cada reacción isodésmica que se proponga. Eso limita al uso de las mismas, ya que los valores de entalpías de formación experimentales son escasos, quedando un número pequeño de reacciones disponibles, lo que puede provocar un error significativo al momento del tratamiento de los resultados.

Un conjunto estándar de reacciones isodésmicas es el formado por “reacciones de separación de enlace” [73], donde todos los enlaces formales entre átomos diferentes al hidrógeno son separados en moléculas más simples que contengan el mismo tipo de enlace.

Un ejemplo de reacción de separación de enlaces para hidrocarburos cíclicos saturados se muestra en la ecuación (70).



Aplicando la Ley de Hess a la ecuación (70) y haciendo uso de las entalpías a 298 K,  $H_n(298 \text{ K})$ , obtenidas con las teorías G3 y G4, se puede calcular la variación entálpica de la reacción isodésmicas de separación de enlaces ( $\Delta_{BS} H^\circ$ ) con la ecuación (71).

$$\Delta_{BS} H^\circ(298 \text{ K}) = m H_n(298 \text{ K}, CH_3 CH_3(g)) - m H_n(298 \text{ K}, CH_4(g)) - H_n(298 \text{ K}, C_m H_{2m}(g)) \quad (71)$$

Finalmente, conociendo el valor de la entalpía de la reacción isodésmicas y la entalpía de formación molar estándar a 298.15 K del metano ( $CH_4$ ) y del etano ( $CH_3 CH_3$ ) en fase gaseosa determinadas experimentalmente, se puede calcular la entalpía de formación del hidrocarburo cíclico deseado (ecuación (72)) [69].

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(C_m H_{2m}(g), 298 \text{ K}) \\ = m\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_3(g), 298 \text{ K}) - m\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(g), 298 \text{ K}) - \Delta_{\text{BS}} H^\circ(298 \text{ K}) \end{aligned} \quad (72)$$

Este procedimiento es aplicable a cualquier tipo de reacción isodésmica, únicamente se debe mantener el mismo número y tipo de enlace en ambos lados de la reacción. Así, sólo basta con realizar los cálculos de las entalpías de 298 K con las teorías G3 y G4, y conocer las entalpías de formación en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K, obtenidas experimentalmente, de todas las moléculas involucradas en las reacciones propuestas y se puede obtener la entalpía de formación teórica en fase gaseosa de un gran número de moléculas orgánicas de interés.

Cabe señalar que las reacciones isodésmica cuentan con la característica de que no tienen que ser experimentalmente realizables. Es un gran reto obtener un valor de entalpía de formación razonablemente precisa al garantizar que los errores debidos a las limitaciones de los conjuntos de bases y al tratamiento de la correlación electrónica se cancelen. Se cree que los efectos de la correlación electrónica son especialmente importantes para calcular las diferencias de energía, y tales efectos tienden a cancelarse cuando se conserva el número de pares de electrones en cada clase [62].

Una característica fuerte del método de reacción de atomización, a diferencia de una reacción isodésmica, es que corresponde a un modelo químico; término que aparentemente fue usado por primera vez por Pople para denotar un procedimiento bien definido que no requiere elegir entre varias posibilidades, como diferentes esquemas isodésmicos, y que, por lo tanto no variará entre usuarios [62].

## Capítulo 2

### Desarrollo Experimental y Teórico

Los compuestos estudiados fueron provistos por: Sigma-Aldrich y Alfa Aesar. Ambos proveedores reportan purezas mayores al 98% para cada compuesto. Se utilizaron diversas técnicas de purificación para elevar la pureza, y obtener la adecuada, para las determinaciones experimentales de las propiedades termodinámicas buscadas. Para corroborar la pureza de cada compuesto, después de la purificación, se utilizó calorimetría diferencial de barrido principalmente, así como resonancia magnética nuclear y cromatografía de gases.

#### 2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

La determinación experimental de la fracción molar, entalpía y temperatura de fusión de algunos compuestos se realizó con dos calorímetros diferenciales de barrido: un DSC Pyris 1 de Perkin Elmer ubicado en el laboratorio de Termoquímica del Instituto de Química Física “Rocasolano” del CSIC en Madrid, España; y un DSC Q2000 de TA Instruments ubicado en el laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. La capacidad calorífica de todos los compuestos estudiados se determinó utilizando un DSC 8000 de Perkin Elmer ubicado en el laboratorio de Termoquímica de la BUAP. Los tres equipos son mostrados en la Figura 21. Previo al análisis de los compuestos estudiados, se realizó la calibración de estos equipos utilizando indio metálico (In) como estándar primario [58]. En la siguiente sección se explica con detalle el proceso de calibración de cada equipo.



a) DSC Pyris 1 Perkin Elmer



b) DSC Q2000 TA Instruments



c) DSC 8000 Perkin Elmer

**Figura 21.** Equipos utilizados en el desarrollo experimental de calorimetría diferencial de barrido.

### 2.1.1. Calibración del DSC Pyris 1 y del DSC 8000 de Perkin Elmer.

Los equipos DSC Pyris 1 y DSC 8000 son fabricados por la misma compañía, Perkin Elmer. El procedimiento de calibración es el mismo para ambos equipos y se detalla a continuación. En este caso la calibración debe realizarse en dos parámetros: energía y temperatura, y finalmente calibrar el horno calorimétrico.

Se utilizan celdas de aluminio cerradas herméticamente. Se preparan dos celdas, una de referencia vacía y otra con una cantidad conocida del material de referencia (indio metálico).

Ambos equipos cuentan con la función de calentamiento rápido que permite llevar el horno calorimétrico hasta una temperatura deseada en poco tiempo. De esta manera, los experimentos de calibración se realizan en periodos cortos de tiempo. Todos los experimentos, en ambos equipos, son realizados bajo una atmósfera de nitrógeno de alta pureza.

1. Se programa el método de calentamiento para la calibración considerando el intervalo de fusión del indio. En este caso las velocidades de calentamiento que se utilizaron son: 1.0 K/min en el intervalo de 425.15 K a 433.15 K para el DSC Pyris 1 y 10.0 K/min en el intervalo de 403.15 K a 443.15 K para el DSC 8000. Se colocan las celdas en su respectivo lugar y se inicia el experimento.

2. Con ayuda del software de cada equipo, se realiza el análisis del termograma obtenido en el experimento, la temperatura y entalpía de fusión del indio deben ser muy similares a los recomendados en la literatura [25]. De no ser así, es necesario repetir el procedimiento hasta llegar al valor recomendado. Por cada experimento que se realiza y el correspondiente análisis del termograma, es muy importante cargar los datos obtenidos para cada equipo como datos de calibración y así asegurar que el procedimiento lleve el curso correcto. Una vez que se llegan a los valores recomendados en la literatura de temperatura y entalpía de fusión del indio, los equipos quedan calibrados en temperatura y energía.

3. El paso final es realizar la calibración del horno calorimétrico para asegurar que el control de temperatura sea adecuado. Este procedimiento debe realizarse inmediatamente después de la calibración en temperatura y energía. Para esto es necesario retirar las celdas de aluminio de los portaceldas de muestra y

referencia. Los intervalos de calibración son: 303.15 K a 573.15 K para el DSC Pyris 1 y 323.15 K a 723.15 K para el DSC 8000.

Al finalizar este procedimiento, cada equipo queda calibrado y listo para realizar la determinación experimental de la fracción molar, entalpía y temperatura de fusión, así como de la capacidad calorífica de los compuestos en estudio.

### 2.1.2. Calibración del DSC Q2000 de TA Instruments.

El equipo DSC Q2000 de TA Instruments debe ser calibrado en temperatura y energía. Para esto, se debe determinar la constante de celda o constante de calibración del calorímetro como se mencionó en el capítulo 1. Se utiliza indio metálico para realizar la calibración del equipo.

El procedimiento para la calibración es el descrito a continuación.

1. Se preparan dos celdas de aluminio y se cierran herméticamente. Una de ellas vacía y la otra con una muestra de indio metálico (3 mg a 5 mg). Cada celda se coloca en el portaceldas correspondiente.

2. Con ayuda del software del equipo, se programa el siguiente método: equilibrio isotérmico a 373.15 K seguido por una rampa de calentamiento a una velocidad de 10.0 K/min hasta 453.15 K con un flujo de nitrógeno de alta pureza igual a 50.0 cm<sup>3</sup>/min.

3. Finalmente se analiza el termograma resultante y se obtienen los valores de entalpía de fusión y temperatura de fusión del indio. Estos valores deben estar muy cercanos a los reportados en la literatura especializada [25]. De no ser así, el procedimiento debe repetirse hasta conseguirlo. Los datos resultantes de cada experimento deben ser guardados como datos de calibración.

### 2.1.3. Determinación de la fracción molar, temperatura de fusión y entalpía de fusión.

La fracción molar, temperatura de fusión y entalpía de fusión pueden ser determinadas en un solo experimento. Estas propiedades están asociadas a compuestos en fase sólida. El procedimiento general se describe a continuación.

1. Se preparan las celdas a utilizar tal como en los experimentos de calibración. Se pesa una cantidad de muestra dentro de la celda correspondiente, entre 3 mg y 5 mg, con ayuda de una balanza Mettler Toledo UMX2 con una precisión de  $\pm 0.1$   $\mu$ g. Se cierran herméticamente las celdas y se colocan dentro del portaceldas del horno calorimétrico.

2. Se programa el método en el software de cada equipo con las especificaciones necesarias para cada compuesto. En la Tabla 10 se muestran los métodos, equipos y flujos de nitrógeno de alta pureza utilizados para cada compuesto en fase sólida.

**Tabla 10.** Métodos, equipos y flujos de nitrógeno utilizados en los experimentos de fusión.

Compuesto	Método	Flujo de N <sub>2</sub>
	DSC Pyris 1 de Perkin Elmer	
	Isoterma por 2 minutos a 398.15 K	
2m1mi	Calentamiento de 398.15 K a 433.15 K a 5.0 K/min	20 cm <sup>3</sup> /min
	Isoterma por 1 minuto a 433.15 K	
	DSC Q2000 de TA Instruments	
2abi	Equilibrio a 303.15 K	
2cmbi	Rampa de calentamiento hasta 523.15 K a 10 K/min	50 cm <sup>3</sup> /min

Antes de la elección del método a usar, se realiza un calentamiento a una velocidad lenta (entre 1.0 K/min y 3.0 K/min) desde temperatura ambiente hasta la temperatura después de la fusión con la finalidad de observar el comportamiento general de cada compuesto. Con este antecedente se elige el intervalo adecuado para el análisis del proceso de fusión.

3. Al finalizar cada experimento, se obtiene el termograma que describe el proceso de fusión. Del análisis se conoce la fracción molar, entalpía y temperatura de fusión basándose en el método de fusión fraccionada y aplicando la ecuación de van't Hoff [29, 30]. Si el pico de fusión es demasiado ancho, da una idea de la cantidad de impurezas presentes en la muestra. Si el pico es angosto y bien definido, se puede intuir que la pureza del compuesto es elevada.

Los compuestos 2m5mbi y 2m5abi que también están en fase sólida, se sometieron a un proceso de purificación por sublimación a presión reducida. La fracción molar de éstos se cuantificó por cromatografía de gases, usando un detector de ionización de flama (GC-FID) en un equipo Agilent 4890D con una columna HP-5 (15 m de longitud y 0.53 mm de diámetro con una fase estacionaria. La fase está constituida por 5% difenilo y 95% dimetilpolisiloxano). El equipo está ubicado en el laboratorio de Termoquímica del Centro de Investigación en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto en Oporto, Portugal.

En el caso de los compuestos 1bi y 13api (líquidos), no se pudo cuantificar la fracción molar con calorimetría diferencial de barrido. Sin embargo, como técnicas auxiliares se utilizaron resonancia magnética nuclear de 300 MHz y análisis elemental (C, H, N). Los resultados que se obtuvieron fueron satisfactorios para realizar los experimentos de combustión.

#### 2.1.4. Determinación de la capacidad calorífica.

La capacidad calorífica de todos los compuestos estudiados en este trabajo fue determinada utilizando el método absoluto de los dos pasos [23] con un equipo DSC 8000 de Perkin Elmer. Antes de usar el equipo, éste debe ser calibrado usando zafiro sintético como material de referencia [32]. El procedimiento se describe a continuación.

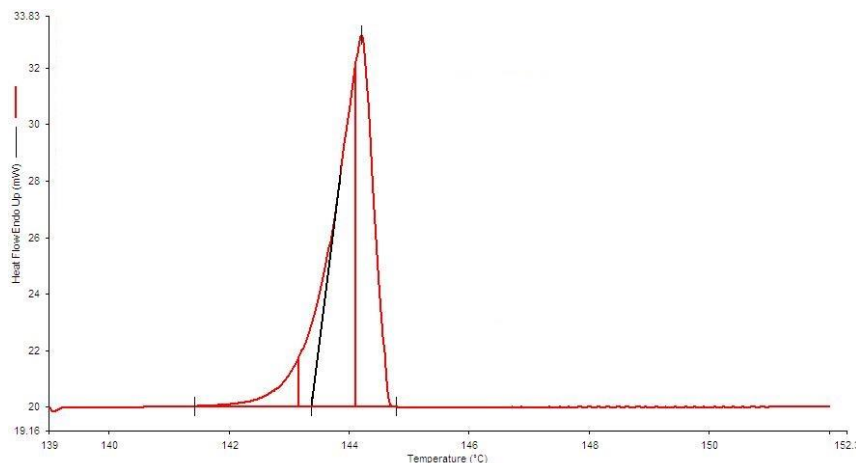
1. Se preparan dos celdas de aluminio vacías, una servirá para las muestras y la otra como referencia. Únicamente se sella la celda de referencia. Se colocan en cada portaceldas del calorímetro. Con ayuda del software se programa el método a utilizar, el cual es un calentamiento de 273.15 K a 333.15 K a una velocidad de 10.0 K/min. Se inicia el experimento. El termograma resultante corresponde a la línea base para el cálculo de la capacidad calorífica de las muestras, incluido el zafiro sintético.

2. El siguiente paso es retirar la celda de muestra vacía y colocar dentro de ella un disco de zafiro sintético de masa conocida (25.987 mg). Se tapa la celda, sin sellarla herméticamente. Se coloca nuevamente dentro del portaceldas de muestra, se cierra el equipo y se inicia el experimento con el mismo método programado anteriormente. El termograma resultante corresponde a la línea muestra.

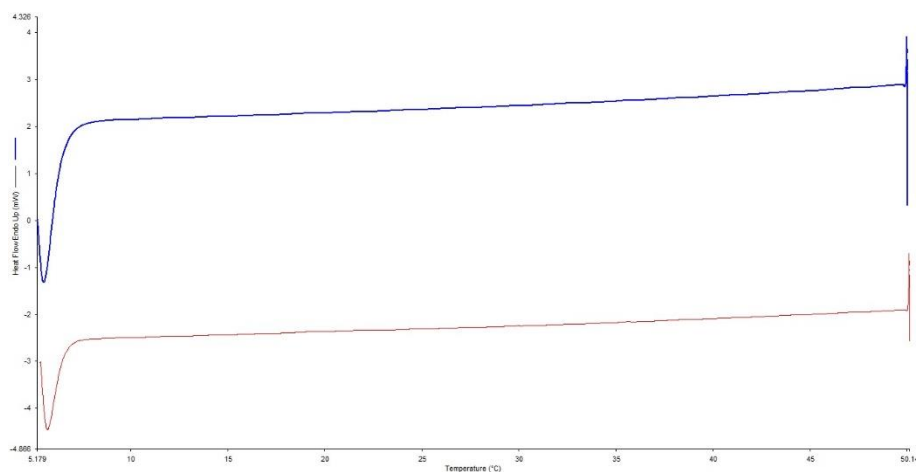
Con ayuda del software *Pyris* se calcula la capacidad calorífica del zafiro sintético. El valor esperado debe ser igual o similar a  $79.01 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a 298.15 K [25]. De lo contrario, se repite el procedimiento hasta lograr un valor experimental similar al reportado en la literatura. Una vez obtenido el valor buscado, el siguiente paso es la medición de las muestras deseadas.

3. Finalmente, se retira la celda de muestra del portaceldas y se retira el disco de zafiro sintético. Haciendo uso de la balanza Mettler Toledo UMX2 se pesa entre 5 a 10 mg de la muestra y se coloca en la celda de muestra y se cierra herméticamente. La celda se coloca dentro del portaceldas de muestra y se inicia el experimento con el mismo método mencionado anteriormente. Utilizando el software *Pyris* se obtiene la capacidad calorífica de cada muestra en estudio a 298.15 K.

La Figura 22 muestra los termogramas característicos en la determinación de la fracción molar, temperatura y entalpía de fusión, así como de la capacidad calorífica haciendo uso de calorimetría diferencial de barrido.



a) Termograma característico en los experimentos de fusión para la determinación de la fracción molar, entalpía y temperatura de fusión.



d) Termograma característico en los experimentos de obtención de capacidad calorífica.

**Figura 22.** Termogramas característicos obtenidos en DSC.

## 2.2. Calorimetría de Combustión

Los experimentos de combustión de los compuestos que contiene carbono, hidrógeno, y nitrógeno fueron llevados a cabo en un calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática, el cual ha sido descrito en trabajos previos [37]. Este equipo se encuentra ubicado en el laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. Para los compuestos que contiene azufre, además de los átomos ya mencionados, se utilizaron dos calorímetros isoperibólicos de combustión de bomba rotatoria, uno de ellos ubicado en el laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP [38], y el otro, en el Instituto de Química Física “Rocasolano” del CSIC en Madrid, España [39]. En la Figura 23 se muestran algunas imágenes de los tres equipos calorimétricos usados en el desarrollo del trabajo de investigación, así como las tres bombas calorimétricas.



a) Calorímetro de combustión de bomba estática.



b) Calorímetro de combustión de bomba rotatoria (BUAP).



c) Calorímetro de combustión de bomba rotatoria (CSIC).

**Figura 23.** Equipos de calorimetría de combustión.

Como se mencionó antes, los equipos deben ser calibrados utilizando ácido benzoico (material de referencia estándar NIST 39j). Los equivalentes energéticos,  $\epsilon(\text{calor})$ , obtenidos son los siguientes:  $(10\,155.3 \pm 0.4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  para el calorímetro de combustión de bomba estática,  $(28\,891.0 \pm 2.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  para el calorímetro de combustión de bomba rotatoria del CSIC y  $(14\,291.4 \pm 1.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  para el calorímetro de combustión de bomba rotatoria de la BUAP.

### 2.2.1. Determinación de la energía de combustión específica estándar.

El procedimiento experimental para la determinación de la energía de combustión se describe a continuación. Cabe señalar que dicho procedimiento es similar para los tres equipos calorimétricos.

1. El material de platino (hilo y crisol) es sometido a flama directa por un lapso de cinco minutos con el objetivo de eliminar cualquier residuo orgánico.

2. En el caso de las sustancias en fase sólida, se pesa aproximadamente 1.0 g de muestra y se comprime en forma de pastilla. Para las sustancias en fase líquida, es necesario realizar cápsulas de polietileno para su fácil manipulación. La cantidad de muestra es aproximadamente de 0.8 g. El polietileno ha sido caracterizado anteriormente, la fórmula empírica es  $\text{CH}_{2.073}$  y la energía de combustión específica estándar es igual a  $\Delta_c u^\circ = (-46.3726 \pm 0.0022) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$  [37, 74].

3. Se recorta un fragmento de hilo de algodón, aproximadamente 5.0 cm, el cual funcionará como mecha para producir la reacción de combustión. La energía de combustión específica estándar de los hilos de algodón utilizados en el desarrollo experimental son: para el laboratorio de la BUAP  $\Delta_c u^\circ = (-16.9452 \pm 0.0042) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$  y la fórmula empírica es  $\text{CH}_{1.742}\text{O}_{0.921}$  [37]; y para el laboratorio del CSIC  $\Delta_c u^\circ = (-17.4100 \pm 0.0037) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$  y la fórmula empírica es  $\text{CH}_{1.740}\text{O}_{0.871}$  [39].

4. Se miden las masas de cada sustancia involucradas en los experimentos de combustión utilizando una microbalanza Mettler AT-21 (precisión  $\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ ) ubicada en el laboratorio del CSIC, y una balanza Sartorius ME 215S (precisión  $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ ) ubicada en el laboratorio de la BUAP.

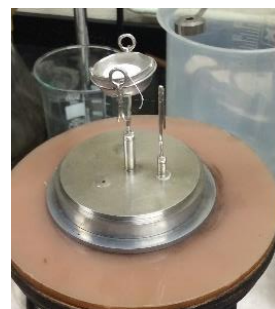
5. Enseguida se coloca el material en el cabezal de la bomba de combustión. En la Figura 24 se muestran las imágenes de los cabezales de cada bomba calorimétrica. El circuito de ignición es cerrado con el hilo de platino ( $\varnothing = 0.05 \text{ mm}$ ) de alta pureza, atado al hilo de algodón, el cual hace contacto con la pastilla o la cápsula del polietileno dentro del crisol.



a) Calorímetro de combustión de bomba estática.



b) Calorímetro de combustión de bomba rotatoria (BUAP).

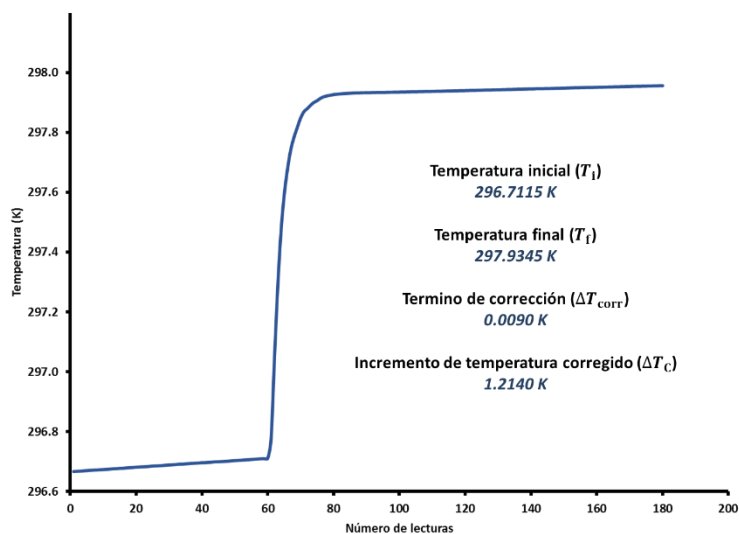


c) Calorímetro de combustión de bomba rotatoria (CSIC).

**Figura 24.** Cabezales de los equipos de calorimetría de combustión.

6. Con ayuda de una pipeta volumétrica se mide  $1 \text{ cm}^3$  y  $10 \text{ cm}^3$  de agua desionizada, y se colocan dentro de la bomba estática y de las bombas rotatorias, respectivamente. Los experimentos de combustión se llevan a cabo en presencia de 3.04 MPa de oxígeno de alta pureza (99.999 %). Cada bomba se coloca en su respectiva cubeta calorimétrica, a su vez se introducen en la chaqueta calorimétrica, se cierra cada sistema y se inicia el experimento.

7. El monitoreo de la temperatura durante el experimento se realizó con distintos termistores. En el laboratorio de la BUAP se utilizó un termistor Hart Scientific modelo 5610 calibrado en un intervalo de temperatura de 273.15 K a 373.15 K, acoplado a un multímetro Agilent modelo 34420A con una sensibilidad de  $10^{-6}$  k $\Omega$ . En el laboratorio del CSIC la temperatura fue medida dentro de  $\pm 1 \times 10^{-4}$  K por medio de un termómetro de resistencia de platino de 100  $\Omega$  usando un puente de resistencia calibrado Modelo F26, Automatic System Laboratories Ltd., y una interface a una microcomputadora programada para calcular el cambio de temperatura adiabático [75]. Al finalizar el experimento se obtienen termogramas como el mostrado en la Figura 25. Cabe señalar que el termograma mostrado es el obtenido en el experimento número 6 del 2-mercapto-1-metilimidazol.



**Figura 25.** Termograma característico obtenido en un experimento de combustión (No. 6 del 2m1mi).

8. La fase líquida obtenida en el interior de la bomba (para estática y rotatoria) es recuperada en un matraz de aforación y es diluida hasta un volumen de 100 cm<sup>3</sup>. El objetivo de este procedimiento es realizar titulaciones volumétricas y/o potenciométricas para conocer la concentración de la solución ácida formada como productos de la reacción de combustión. Para esto se utiliza una solución de hidróxido de sodio estandarizado con biftalato de potasio (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>K) de concentración perfectamente conocida. Para realizar las titulaciones volumétricas se toman alícuotas de 5.0 y/o 10.0 cm<sup>3</sup> y se adiciona una gota de solución de fenolftaleína (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>), indicador de pH que en soluciones ácidas permanece incoloro pero en presencia de bases toma un color rosado con un punto de viraje notable a pH = 8.2 y completo a pH = 10 [76]. En las titulaciones potenciométricas se utilizó un medidor de pH 700 pH/mV/°C/°F Bench y un electrodo de doble junta, cuerpo de vidrio, rellenable con referencia de Ag/AgCl, ambos de la marca Oakton.

9. Finalmente, del termograma obtenido y haciendo uso del método de Regnault-Pfaundler se calcula el incremento de temperatura debido únicamente a la reacción de combustión [43]. Enseguida se aplican las correcciones de Washburn a los datos experimentales y se obtiene la energía de combustión específica estándar de cada compuesto estudiado [46].

### 2.3. Microcalorimetría Calvet.

La entalpía de sublimación estándar de los derivados azufrados del imidazol (2m1mi, 2m5abi y 2m5mbi) fue medida por la técnica microcalorimétrica de caída de vacío descrita por Skinner y colaboradores para el estudio de sólidos [49]. Los experimentos fueron realizados en un microcalorímetro Calvet de alta temperatura Setaram HT1000 mostrado en la Figura 26, en el cual el vacío está provisto por una bomba rotatoria y una difusora de vapor. Los detalles del equipo y de la técnica están descritos en la literatura [53]. Este equipo se encuentra en el laboratorio de Termoquímica del Centro de Investigación en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto en Oporto, Portugal.



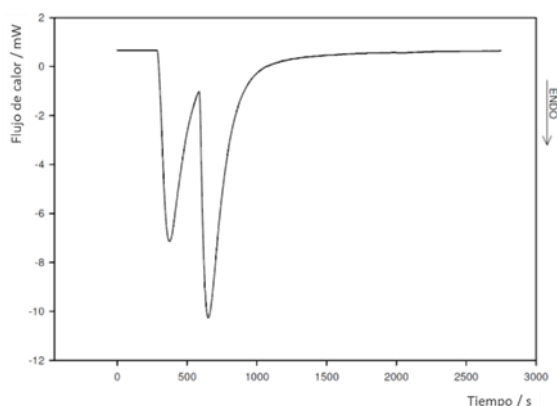
Figura 26. Microcalorímetro Calvet Setaram HT1000.

#### 2.3.1. Determinación de la entalpía de sublimación molar estándar.

El procedimiento de calibración del microcalorímetro en temperatura y energía depende de los compuestos a estudiar. En este caso se llevó a cabo la calibración determinando la entalpía de sublimación de dos compuestos estándares: antraceno y 1,3,5-trifenilbenceno, cuyos valores de entalpía de sublimación a 298.15 K son  $(100.4 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $(147.8 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente [55]. La temperatura del horno de reacción del calorímetro depende de la volatilidad de cada compuesto. Los experimentos para el 2m1mi se realizaron a  $\approx 406.5 \text{ K}$ , y para el 2m5abi y 2m5mbi se realizaron a  $\approx 512.5 \text{ K}$ . Las constantes de calibración son  $k_{\text{cal}(T=406.5 \text{ K})}=1.056 \pm 0.003$  obtenida con antraceno, y  $k_{\text{cal}(T=512.5 \text{ K})}=1.063 \pm 0.003$  obtenida con 1,3,5-trifenilbenceno.

En un experimento, para la determinación de la entalpía de sublimación, se pesan dos tubos capilares de vidrio en un microbalanza Mettler Toledo UMT2 con una presión de  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ , seleccionando aquellos que tengan masas comprendidas entre 20 y 30 mg. En cada par de tubos capilares utilizados, la masa de uno de ellos no debe diferir más de  $10 \mu\text{g}$  con respecto al otro, para garantizar que las correcciones térmicas debidas a la masa de vidrio sean muy pequeñas. La muestra se coloca dentro de un tubo capilar, entre 2 y 6 mg, siendo el otro utilizado como el tubo de referencia.

Después de que el equipo logra una estabilización térmica entre el portaceldas y el bloque del calorímetro, de la muestra y de la referencia respectivamente, se introducen de manera simultánea los tubos capilares de muestra y referencia a temperatura ambiente. Posteriormente se cierran los portaceldas con sus respectivas tapas. El primer pico que aparece en el termograma (Figura 27) corresponde al calentamiento de los tubos capilares desde la temperatura ambiente hasta la temperatura experimental. Cuando esta temperatura se ha alcanzado, y la línea comienza a regresar a la base, se hace vacío en el sistema, comenzando por hacer un pre-vacío con la bomba rotatoria y después vacío más elevado con la bomba difusora. A medida que el compuesto va sublimando, el flujo de calor resultante es registrado en el termograma (segundo pico de la Figura 27.). El experimento se da por terminado cuando se alcanza la línea base nuevamente. La conexión con el sistema de vacío se cierra y se introduce aire en la línea de vacío, para que los portaceldas puedan ser abiertos.



**Figura 27.** Curva típica obtenida en un experimento de sublimación (modificada de [19]).

La diferencia de potencial entre las dos termopilas, que se encuentran en cada bloque calorimétrico, se amplifica y digitaliza por el controlador del Setaram G11 y se registran en el programa Setsoft [77]. Este programa permite realizar la programación de las condiciones experimentales, así como el tratamiento de los datos.

## 2.4. Termogravimetría.

La entalpía de sublimación del 2cmbi y del 2abi, así como la entalpía de vaporización del 1bi, 13api y 12dmi, se determinaron en un equipo de termogravimetría TGA Q500 mostrado en la Figura 28. Este equipo fue calibrado en masa y en temperatura. Los detalles del equipo y de la técnica están descritos en la literatura [7]. El analizador TGA Q500 se encuentra en el laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.



**Figura 28.** Equipo de termogravimetría TGA Q500.

#### 2.4.1. Calibración del TGA Q500.

La calibración del equipo TGA Q500 se realiza en masa y en temperatura.

Para la calibración en masa se utilizan dos pesas de referencia del NIST, una de 100 mg y otra de 1000 mg. El equipo es programado en modo “Calibración”, la celda vacía se coloca en el portaceldas del equipo y de manera automática es colocada en el brazo de la balanza interna y ésta se tara. El equipo almacena esta información de manera automatizada. Al finalizar la tara, se coloca la primera pesa de 100 mg en la celda vacía. Con ayuda del software, se carga la celda y se cierra el horno del analizador termogravimétrico. Se introduce el valor de la masa de la pesa y el equipo comenzará a medir la masa combinada entre la celda y la pesa. El mismo procedimiento es realizado para la pesa de 1000 mg. Al finalizar con ambas pesas, el equipo queda calibrado en masa.

La calibración en temperatura debe realizarse tomando en cuenta el intervalo de temperatura en el que se desea trabajar. En ocasiones es necesario utilizar más de un estándar, teniendo cuidado especial que la temperatura de Curie difiera en al menos 10 K entre éstos. En este caso particular se utiliza alumel y níquel cuyas temperaturas de Curie son 425.75 K y 631.15 K respectivamente [7]. Antes de iniciar el procedimiento experimental para la calibración en temperatura, los datos de temperatura deben ser restablecidos en el software. Al igual que el procedimiento anterior, la balanza es tarada con la celda puesta.

Se programa el método experimental a utilizar considerando una isoterma de equilibrio de 100 K por debajo de la temperatura de Curie de cada estándar, y la velocidad de calentamiento necesaria para el resto de experimentos. Es necesario colocar un imán por debajo del horno para asegurar la ganancia de peso en aproximadamente el 2% (el imán debe mantenerse en la misma posición durante todo el proceso de calibración). En este momento, el equipo está listo para iniciar la calibración y el experimento se inicia. El método utilizado en la calibración se muestra a continuación.

- Equilibrio a 303.15 K
- Rampa de calentamiento de 303.15 K hasta 743.15 K a una velocidad de 10.0 K/min.

Los experimentos son realizados bajo atmósfera de nitrógeno puro con flujos de 40.0 cm<sup>3</sup>/min y 60.0 cm<sup>3</sup>/min en la balanza y en el horno respectivamente.

Al finalizar el experimento, el termograma obtenido es analizado con ayuda del software *Universal Analysis* y se determina la temperatura de Curie de cada estándar. Se introducen los datos reportados de la temperatura de Curie así como los datos obtenidos en el experimento de calibración en el equipo, y con eso se concluye el procedimiento de calibración en temperatura.

#### 2.4.2. Determinación de la entalpía de cambio de fase (sublimación y vaporización) molar estándar.

El procedimiento general para la obtención experimental de las entalpías de cambio de fase es descrito a continuación.

1. El crisol de platino es sometido a flama directa por 3 minutos con la finalidad de retirar cualquier residuo orgánico o de compuestos anteriormente estudiados.

2. Una vez que el crisol se encuentra a temperatura ambiente, se coloca en el portaceldas y se tara la balanza. El equipo cargará de manera automática la celda de platino en el brazo de la balanza.

3. Enseguida se coloca entre 10 y 20 mg para los compuestos sólidos, y una o dos gotas para los compuestos líquidos. El objetivo es que la muestra esté distribuida uniformemente en la superficie de la celda. Se carga la celda en la balanza y se cierra el horno.

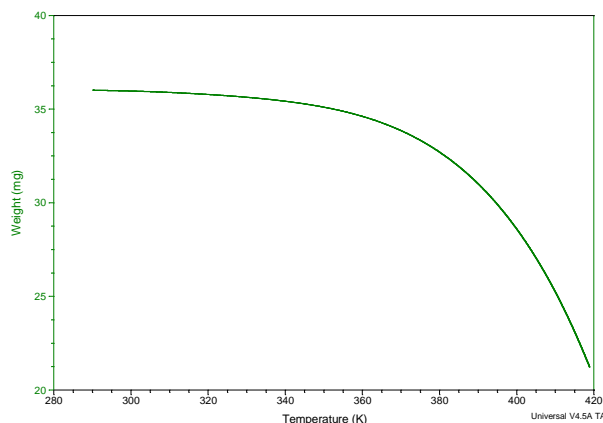
4. El método es programado en el software del equipo y se inicia el experimento. La Tabla 11 muestra los métodos experimentales para cada compuesto estudiado.

**Tabla 11.** Métodos experimentales para la determinación de la entalpía de cambio de fase.

Compuesto	Método	Flujo de N <sub>2</sub> <sup>a</sup>
Entalpía de sublimación		
2abi	Rampa de calentamiento de 303.15 K a 523.15 K a una velocidad de 10.0 K/min.	100.0 cm <sup>3</sup> /min
2cmbi		
Entalpía de vaporización		
1bi	Rampa de calentamiento de 303.15 K a 423.15 K a una velocidad de 10.0 K/min.	100.0 cm <sup>3</sup> /min
13api	Rampa de calentamiento de 303.15 K a 573.15 K a una velocidad de 10.0 K/min.	
12dmi	Rampa de calentamiento de 303.15 K a 423.15 K a una velocidad de 10.0 K/min.	

<sup>a</sup>El flujo de N<sub>2</sub> corresponde a la suma de 40.0 cm<sup>3</sup>/min y 60.0 cm<sup>3</sup>/min en la balanza y el horno del equipo respectivamente.

La Figura 29 muestra un termograma característico obtenido en cada experimento de termogravimetría. Haciendo uso del software *Universal Analysis*, se puede obtener la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura para calcular las entalpías de cambio de fase.



**Figura 29.** Termograma característico de los experimentos de termogravimetría.

## 2.5. Detalles computacionales.

Los cálculos estándares *ab initio* fueron realizados con paquetería Gaussian 09 [78] haciendo uso de métodos compuestos Gaussian-n (G3 y G4) cómo se mencionó en el capítulo anterior.

El procedimiento general se describe a continuación:

1. Se construye la molécula haciendo uso del software Spartan '14. Enseguida se envía un cálculo a nivel HF/6-31G\* donde se analizan los posibles conformeros de cada molécula en el mismo software. Al finalizar el cálculo, cada conformero se guarda como archivo del tipo Protein Data Bank (pdb). Es indispensable conocer los conformeros que se pueden formar por molécula debido a que se está calculando la energía total a una temperatura de 298.15 K. A esta temperatura, la contribución conformacional de la molécula contribuye significativamente a los valores de entalpías de formación en fase gaseosa como se verá en el capítulo 3 de resultados.

2. Una vez listo el análisis conformacional por molécula, para cada conformero se toman las coordenadas cartesianas correspondientes a la posición de cada átomo del archivo con extensión *pdb*. De igual manera, se colocan las especificaciones correspondientes para el cálculo, donde se debe poner la memoria disponible y el número de procesadores a utilizar en el sistema de cómputo, así como el nivel del cálculo (G3 y G4), la carga de la molécula (para moléculas neutras es igual a 0) y la multiplicidad de espín de la molécula (para moléculas orgánicas es igual a 1). La Figura 30 muestra un ejemplo de lo antes mencionado para el conformero 1 del 1-butylimidazol (1bi).

```

%chk=lbi_1_G3.chk
%mem=4GB
%nproc=1
#p G3 Test

G3 del 1-butylimidazol conformero 1

0 1
C      1.689 -1.058  0.315
C      2.882 -0.788 -0.260
C      1.836  1.044 -0.210
N      1.011  0.135  0.349
N      2.963  0.538 -0.586
H      3.690 -1.462 -0.454
H      1.555  2.073 -0.310
H      1.267 -1.962  0.701
C     -0.339  0.360  0.826
C     -1.410 -0.078 -0.172
C     -2.827  0.171  0.349
C     -3.905 -0.265 -0.642
H     -4.898 -0.076 -0.247
H     -3.831 -1.326 -0.860
H     -3.814  0.273 -1.581
H     -2.966 -0.358  1.289
H     -2.950  1.229  0.573
H     -1.259  0.455 -1.107
H     -1.280 -1.134 -0.393
H     -0.459 -0.165  1.767
H     -0.437  1.418  1.040

```

**Figura 30.** Datos de entrada para llevar a cabo el cálculo a nivel G3 del conformero 1 del 1-butylimidazol.

3. Una vez listo el archivo correspondiente para cada conformero, se envían los cálculos haciendo uso de la paquetería Gaussian 09. El gasto computacional dependerá del número de procesadores con los que se cuenta para llevar a cabo cada cálculo, y de la cantidad de átomos de cada conformero.

3. Al finalizar cada cálculo, se verifica que no se obtengan frecuencias vibracionales imaginarias, esto indica un estado de transición en el conformero y por lo tanto de poca estabilidad. En caso de existir al menos una frecuencia imaginaria, se busca el sustituyente del conformero al que corresponde dicha frecuencia y se modifica la posición de los átomos del mismo. Una vez realizado esto, se envía el cálculo nuevamente hasta que la frecuencia imaginaria desaparezca.

4. Finalmente, se obtiene la energía electrónica a 0 K y la entalpía a 298 K para cada conformero por cada nivel de cálculo. La Figura 31 muestra el resumen de datos energéticos que arroja cada cálculo, destacando la energía electrónica y la entalpía para el conformero 1 del 1-butylimidazol. Con estos valores, y haciendo uso de los métodos de atomización y reacciones isodésmicas, anteriormente descritos, se obtienen los valores de las entalpías de formación molar estándar a 298.15 K para cada molécula en estudio.

```

Temperature=          298.150000 Pressure=          1.000000
E(ZPE)=              0.177291 E(Thermal)=          0.186758
E(QCISD(T))=        -382.300442 E(Empiric)=         -0.159650
DE(Plus)=           -0.023413 DE(2DF)=          -0.323251
E(Delta-G3)=        -0.511405 E(G3-Empiric)=        -0.159650
G3(0 K)=            -383.140871 G3 Energy=         -383.131404
G3 Enthalpy=        -383.130460 G3 Free Energy=        -383.176636

```

**Figura 31.** Resultados obtenidos a partir del cálculo a nivel G3 del conformero 1 del 1-butylimidazol.

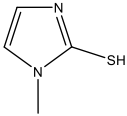
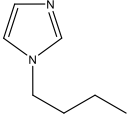
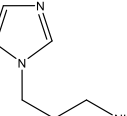
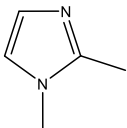
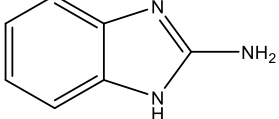
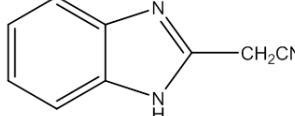
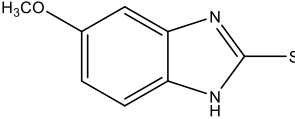
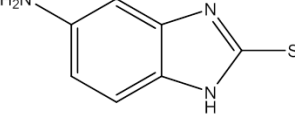
## Capítulo 3

### Resultados y Discusión

#### 3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido

Como ya se mencionó anteriormente, los compuestos estudiados son productos comerciales Sigma-Aldrich y Alfa Aesar. La Tabla 12 muestra el nombre, la estructura molecular, el estado de agregación, y el porcentaje de pureza de cada molécula estudiada proporcionado por cada proveedor.

**Tabla 12.** Fórmula, estructura molecular y pureza reportada de cada compuesto en estudio.

Nombre	Estructura molecular	Estado de agregación	Pureza
<i>Derivados del imidazol</i>			
2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi)		Sólido	≥99%
1-butimidazol (1bi)		Líquido	98%
1-(3-aminopropil)imidazol (13api)		Líquido	≥97%
1,2-dimetilimidazol (12dmi)		Líquido	98%
<i>Derivados del bencimidazol</i>			
2-aminobencimidazol (2abi)		Sólido	97%
2-cianometilbencimidazol (2cmbi)		Sólido	99%
2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi)		Sólido	99%
2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi)		Sólido	96%

## 3.1.1. Fracción molar, entalpías y temperaturas de fusión, y capacidades caloríficas.

La Tabla 13 muestra los resultados de fracción molar, temperaturas y entalpías de fusión (para sustancias en fase sólida), así como capacidades caloríficas de los compuestos estudiados, obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

**Tabla 13.** Resultados de fracción molar, temperaturas y entalpías de fusión, y capacidades caloríficas de los compuestos en estudio.

Nombre	$M^a$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$	$T_{\text{fus}}$ $\text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^1 H(T_{\text{fus}})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_p(298.15 \text{ K})$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
<i>Derivados del imidazol</i>					
2m1mi (s)	114.169	$0.9999 \pm 0.0001$	$418.6 \pm 0.4$	$17.8 \pm 0.3$	$129.8 \pm 0.7$
1bi (l)	124.184	-	-	-	$276.7 \pm 1.8$
13api (l)	125.172	-	-	-	$305.2 \pm 1.4$
12dmi (l)	96.130	-	-	-	$214.7 \pm 1.0$
<i>Derivados del bencimidazol</i>					
2abi (s)	133.151	$0.9996 \pm 0.0001$	$501.6 \pm 0.3$	$21.6 \pm 0.4$	$155.6 \pm 0.4$
2cmbi (s)	157.172	$0.9999 \pm 0.0001^b$	$481.6 \pm 0.3$	$23.7 \pm 0.6$	$176.8 \pm 0.3$
2m5mbi (s)	180.227	$0.9994^c$	-	-	$195.4 \pm 1.2$
2m5abi (s)	165.216	$0.9976^c$	-	-	$172.0 \pm 1.0$

<sup>a</sup>Masas molares recomendadas por la IUPAC en el 2013 [24].

<sup>b</sup>Compuesto purificado por recristalización utilizando etanol como disolvente.

<sup>c</sup>Compuestos purificados por sublimación a presión reducida. La pureza se cuantificó por cromatografía de gases.

De la Tabla 13 se puede observar que para los compuestos en fase sólida la fracción molar es mayor a 0.995 lo que indica que el porcentaje de pureza es mayor al 99.5%, y eso dio pie a realizar los experimentos de calorimetría de combustión y las determinaciones de entalpías de cambio de fase. En el caso del 2m1mi y 2abi no fue necesario someterlos a algún proceso de purificación. El 2cmbi se purificó por recristalización utilizando etanol grado HPLC como disolvente. El 2m5mbi y el 2m5abi se purificaron mediante sublimación en un sistema a presión reducida montado en el laboratorio de Termoquímica del Centro de Investigación en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto en Oporto, Portugal (Figura 32), y la fracción molar fue cuantificada en un cromatógrafo de gases, ubicado en el mismo laboratorio, como se mencionó en el capítulo anterior (sección 2.1.3.).



Figura 32. Sistema de sublimación a presión reducida.

Para los tres compuestos en fase líquida, no fue posible cuantificar el porcentaje de pureza por DSC, por lo que se utilizó resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés) para tal fin. Las Figuras 33, 34 y 35 muestran los espectros de  $^1\text{H}$  obtenidos en un equipo de 300 MHz ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, para el 1bi, 13api y 12dmi, respectivamente. Es posible apreciar que para cada espectro no aparecen señales que indiquen la presencia de protones adicionales a los que pertenecen a la molécula, esto da idea de que cada compuesto tiene una pureza adecuada.

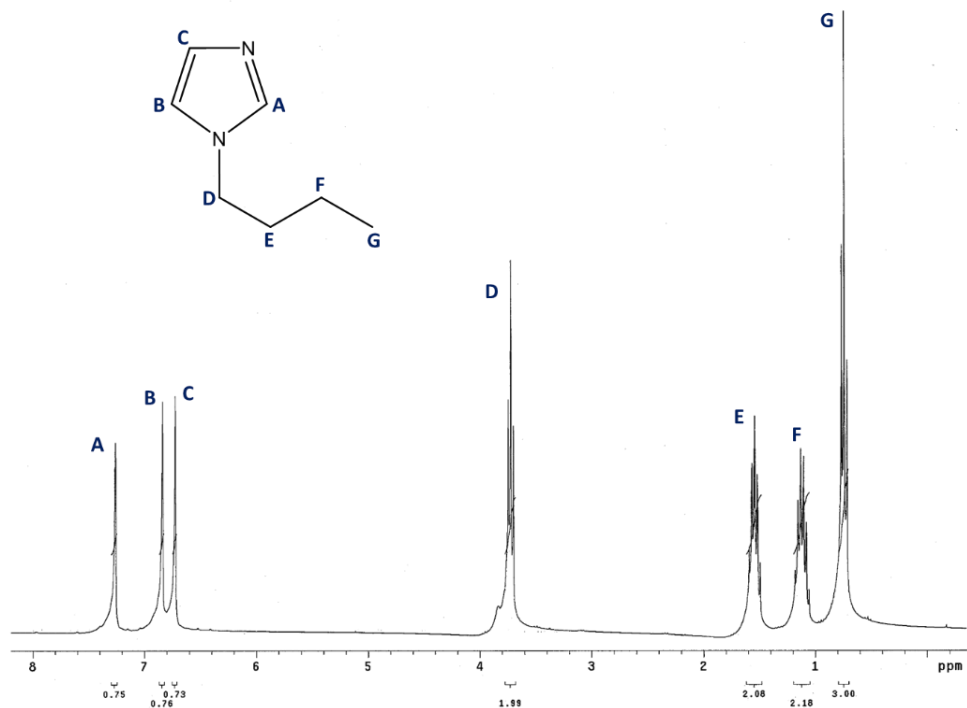


Figura 33. Espectro de  $^1\text{H}$  del 1-butylimidazol.

En el espectro del 1-butimidazol (Figura 33), la señal que aparece entre 7.2 ppm y 7.4 ppm integra para un protón y corresponde al hidrógeno de la posición A del anillo aromático. La señal entre 6.8 ppm y 7.0 ppm, y la señal entre 6.6 ppm y 6.8 ppm, integran para un protón cada una y corresponde a los protones marcados con las letras B y C del anillo respectivamente. La señal que aparece entre 3.6 ppm y 4.0 ppm y corresponde a un triplete e integra para los dos protones del metileno (-CH<sub>2</sub>-) marcado con la letra D. La señal entre 1.4 ppm y 1.6 ppm corresponde a un quintuplete e integra para los dos protones del metileno (-CH<sub>2</sub>-) marcado con la letra E. La señal que aparece entre 1.0 ppm y 1.2 ppm corresponde a un sextuplete e integra para los dos protones del metileno (-CH<sub>2</sub>-) marcado con la letra F. Y finalmente, la señal entre 0.6 ppm y 0.8 ppm corresponde a un triplete e integra para los tres protones del metilo (-CH<sub>3</sub>) indicado con la letra G.

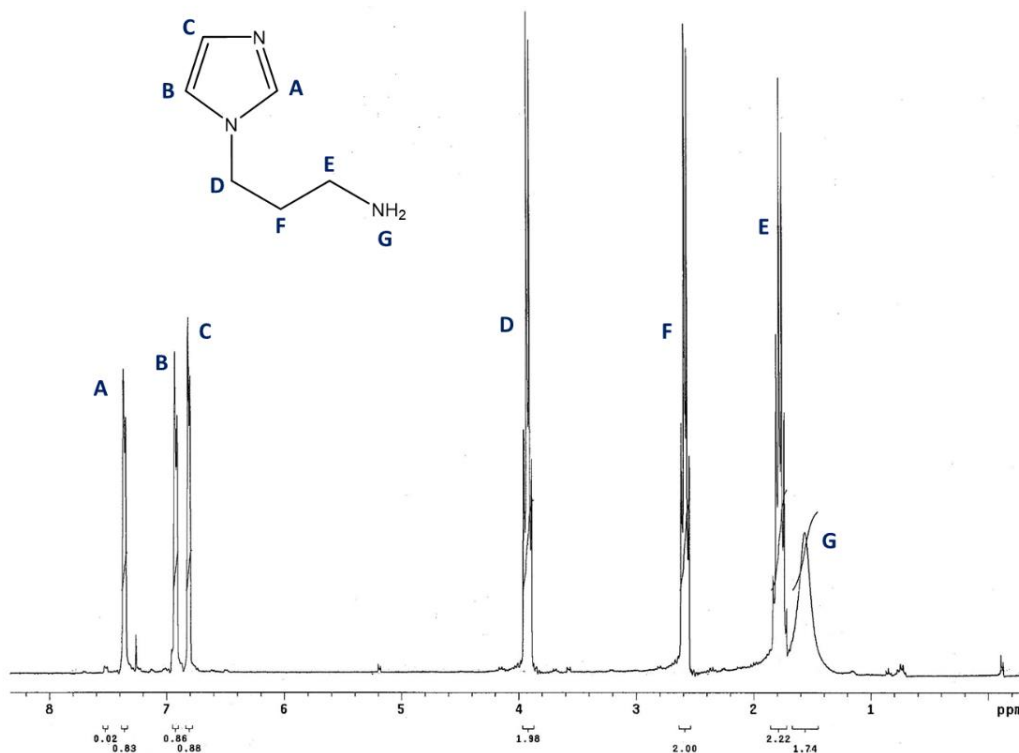


Figura 34. Espectro de <sup>1</sup>H del 1-(3-aminopropil)imidazol.

En el espectro del 1-(3-aminopropil)imidazol (Figura 34), se puede observar que las señales entre 7.2 ppm y 6.8 ppm integran para los protones del anillo aromático marcados con las letras A, B y C, al igual que en el compuesto anterior. La señal que aparece entre 3.8 ppm y 4.0 ppm e integra para los dos protones del metileno (-CH<sub>2</sub>-) marcado con la letra D. La señal entre 2.4 ppm y 2.8 ppm integra para los dos protones del metileno (-CH<sub>2</sub>-) marcado con la letra F. La señal que aparece entre 1.8 ppm y 2.0 ppm integra para los dos protones del metileno (-CH<sub>2</sub>-) marcado con la letra E. Y finalmente, la señal ancha entre 1.4 ppm y 1.6 ppm integra para los dos protones del grupo amino (-NH<sub>2</sub>) indicado con la letra G.

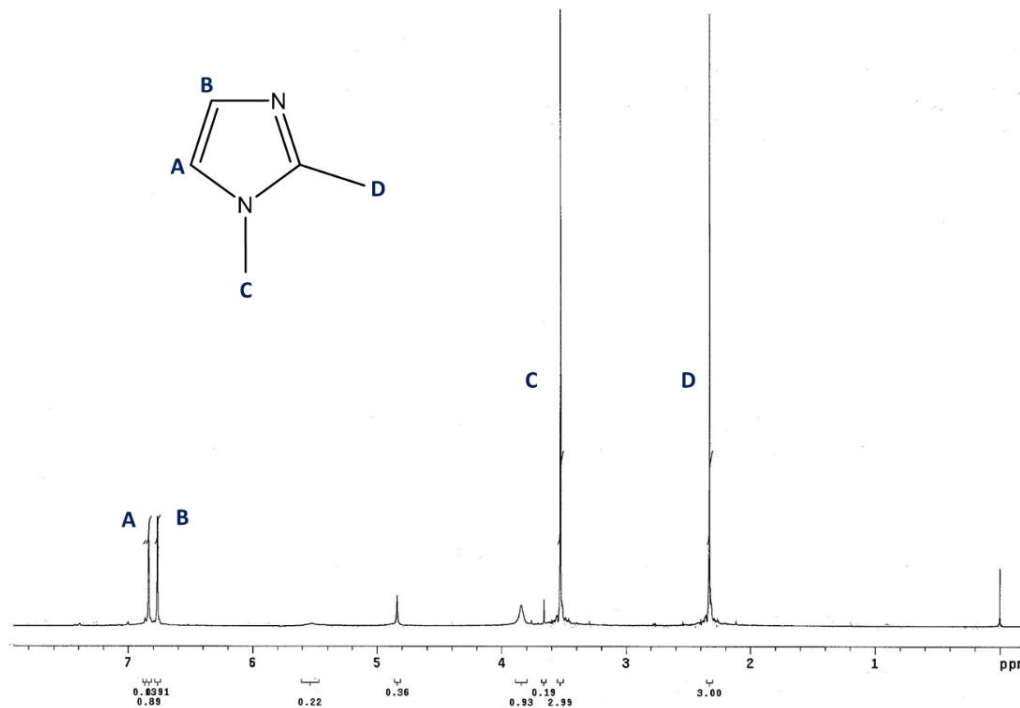


Figura 35. Espectro de  $^1\text{H}$  del 1,2-dimetilimidazol.

En el espectro del 1,2-dimetilimidazol (Figura 35), se observa que las señales entre 6.6 ppm y 7.0 ppm integran para los dos protones del anillo aromático marcados con las letras A y B. La señal que aparece entre 3.4 ppm y 3.6 ppm integra para los tres protones del metilo ( $-\text{CH}_3$ ) marcado con la letra C. Y finalmente, la señal entre 2.2 ppm y 2.4 ppm integra para los tres protones del metilo ( $-\text{CH}_3$ ) marcado con la letra D.

De igual forma, se realizó un estudio de análisis elemental C H N en el Departamento de Química del Cinvestav-IPN, a los tres compuestos en fase líquida. Los resultados son satisfactorios y se muestran en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Análisis elemental de los tres compuestos en fase líquida.

Nombre	Fórmula molecular	Teórica <sup>a</sup>	Experimental <sup>b</sup>
1bi	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	124.184 g·mol <sup>-1</sup>	124.100 g·mol <sup>-1</sup>
Carbono	C	67.71 %	67.75 %
Nitrógeno	H	9.74 %	9.75 %
Hidrógeno	N	22.56 %	22.57 %
13api	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	125.172 g·mol <sup>-1</sup>	125.095 g·mol <sup>-1</sup>
Carbono	C	57.58 %	57.61 %
Nitrógeno	H	8.86 %	8.86 %
Hidrógeno	N	33.57 %	33.59 %
12dmi	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	96.130 g·mol <sup>-1</sup>	96.069 g·mol <sup>-1</sup>
Carbono	C	62.48 %	62.52 %
Nitrógeno	H	8.39 %	8.39 %
Hidrógeno	N	29.14 %	29.16 %

<sup>a</sup>Calculo de las masas molares recomendadas por la IUPAC en el 2013 [24].

<sup>b</sup>Obtenidas experimentalmente mediante análisis elemental C H N.

Finalmente, con estos resultados se puede decir que los compuestos presentan un grado de pureza aceptable y pueden ser utilizados para estudios por calorimetría de combustión y determinaciones de entalpías de cambio de fase.

La temperatura y la entalpía de fusión son propiedades que dependen de la estructura cristalina de las moléculas. Aportan información valiosa a cerca de las fuerzas de atracción intermoleculares en la red cristalina en estado sólido. Haciendo un análisis de las temperaturas de fusión de los tres compuestos sólidos: 2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi), 2-aminobencimidazol (2abi) y 2-cianometilbencimidazol (2cmbi) (Tabla 13), se puede observar que en orden creciente está primero el 2m1mi, seguido por el 2cmbi y finalmente 2abi. Esto se puede atribuir a la presencia del anillo bencénico en el 2cmbi y el 2abi, a diferencia del 2m1mi que sólo está conformado por un anillo aromático. Los anillos bencénicos producen interacciones  $\pi - \pi$  entre ellos [79]. Por esta razón, la temperatura de fusión de los dos derivados del bencimidazol es mayor en comparación con el derivado del imidazol.

Ahora, entre los dos compuestos derivados del bencimidazol (2abi y 2cmbi), es posible la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular y/o intramolecular en la estructura cristalina de cada uno de ellos. El enlace de hidrógeno es una forma de asociación entre un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno unido a un segundo átomo relativamente electronegativo. Es considerado como una interacción electrostática, favorecida por el pequeño tamaño del hidrógeno, que permite la proximidad de los dipolos o cargas que interactúan. Ambos átomos electronegativos son usualmente (pero no necesariamente) de la

primera fila de la tabla periódica, es decir, nitrógeno, oxígeno y flúor. En química orgánica teórica se considera al enlace de hidrógeno como un tipo particular de multicentro (tres átomos y cuatro electrones)  $X-H\cdots Y$  en el que el átomo central de hidrógeno unido covalentemente a un átomo electronegativo X (C, N, O, S) forma un enlace más débil con el átomo Y (N, O, S) en la dirección de su único orbital de par de electrones [45].

El posible enlace de hidrógeno que forma el 2-aminobencimidazol es de tipo intermolecular, interaccionando los hidrógenos del grupo amino ( $-NH_2$ ) con el nitrógeno del mismo grupo de alguna molécula vecina. El enlace de hidrógeno que posiblemente se pueda formar en el 2-cianometilbencimidazol que es de carácter intramolecular entre el nitrógeno del grupo ciano ( $-CN$ ) y el hidrógeno unido al nitrógeno de la posición 1 del anillo aromático. El enlace de hidrógeno intermolecular es un poco más fuerte que el enlace de hidrógeno intramolecular por la disposición espacial en la red cristalina, lo que hace que el 2abi tenga mayor temperatura de fusión que el 2cmbi.

Por otro lado, recordando que la capacidad calorífica está definida como la cantidad de energía en forma de calor que es necesario suministrar a una sustancia para elevar su temperatura en una cantidad diferencial a presión constante, y realizando un análisis de dicha propiedad reportada en la Tabla 13, se puede observar que la tendencia creciente inicia con el 2m1mi, seguido del 2abi, 2m5abi, 2cmbi, 2m5mbi, 12dmi, 1bi y finalmente el de mayor capacidad calorífica es el 13api. Esto significa que es necesarios suministrar una mayor cantidad de energía en forma de calor al 1-(3-aminopropil)imidazol, en comparación a las demás sustancias, para elevar en una cantidad diferencial su temperatura.

Desde el punto de vista de la termodinámica estadística, la capacidad calorífica de la fase gaseosa depende de las contribuciones energéticas de los estados traslacionales, rotacionales, vibracionales, electrónicos y nucleares de las moléculas. Si se considera que un sólido no tiene grados de libertad traslacionales y/o rotacionales, que las funciones de partición electrónicas se reducen a un solo término de su desarrollo en serie y que la función de partición nuclear es igual a 1, eso indica que la capacidad calorífica del sólido depende altamente de las contribuciones energéticas vibracionales de los enlaces moleculares [80]. En el caso del líquido ocurre algo similar, la contribución por traslación de la molécula se hace presente. Sin embargo, la parte de vibraciones de la molécula sigue aportando el mayor peso a la capacidad calorífica. Con esto, se puede decir que los enlaces moleculares del 13api le confieren la capacidad de distribuir de mejor manera la energía que le es suministrada produciendo que el incremento de la temperatura que experimentará sea menos pronunciado comparado con las demás sustancias estudiadas.

## 3.2. Calorimetría de Combustión.

### 3.2.1. Energías y entalpías de combustión.

Cómo se mencionó anteriormente, es indispensable conocer la respuesta de un instrumento analítico ante las mediciones que realiza. Por esto, se realizó la calibración de los equipos de calorimetría de combustión de bomba estática y rotatoria haciendo uso de ácido benzoico, como estándar primario, certificado por el NIST como material de referencia (39)). Para los calorímetros 1 y 2 (Tabla 4) se realizaron seis y siete experimentos de combustión con ácido benzoico respectivamente y las Tablas 15 y 16 muestran los resultados obtenidos para estas dos series de experimentos.

**Tabla 15.** Valores de los experimentos de combustión del ácido benzoico del calorímetro 1 a  $T = 298.15$  K,  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{ab})/\text{g}$	1.04013	0.99856	0.99838	0.99733	0.99714	0.99548
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00245	0.00320	0.00310	0.00268	0.00298	0.00238
$m(\text{Pt})/\text{g}$	11.50550	11.51161	11.50489	11.49520	11.50175	11.50098
$\Delta T_c = (T_f - T_i - \Delta T_{\text{corr}})/K$	2.7074	2.6006	2.5996	2.5964	2.5970	2.5914
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0184	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0415	0.0543	0.0526	0.0454	0.0505	0.0403
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{ab})/\text{kJ}$	27.4949	26.3958	26.3911	26.3633	26.3582	26.3144
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	10.1553	10.1554	10.1568	10.1560	10.1537	10.1549
$\langle \varepsilon(\text{calor})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \rangle = 10.1553 \pm 0.0004$						

$m(\text{ab})$  es la masa del ácido benzoico;  $m(\text{algodón})$  es la masa del hilo de algodón;  $m(\text{Pt})$  es la masa del platino;  $\Delta T_c$  es la temperatura corregida;  $\varepsilon_i(\text{cont})$  es el equivalente energético inicial de la bomba;  $\varepsilon_f(\text{cont})$  es el equivalente energético final de la bomba;  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía de ignición;  $-m\Delta_c u^\circ$  es el producto de la masa del ácido benzoico o del algodón respectivamente, y la energía de combustión estándar específica;  $\varepsilon(\text{calor})$  es el equivalente energético del calorímetro. La incertidumbre asociada con el resultado promedio de energía de combustión específica es la desviación estándar de la media, la cual implica una incertidumbre del tipo A [81].

**Tabla 16.** Valores de los experimentos de combustión del ácido benzoico del calorímetro 2 a  $T = 298.15$  K,  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{ab})/\text{g}$	1.00018	1.00310	0.99848	1.0018	1.00345	0.99909	0.99991
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00412	0.00409	0.00437	0.00404	0.00417	0.00379	0.00370
$m(\text{Pt})/\text{g}$	11.46867	11.46597	11.46520	11.46689	11.46785	11.46797	11.46449
$\Delta T_c = (T_f - T_i - \Delta T_{\text{corr}})/K$	1.8524	1.8584	1.8503	1.8557	1.8593	1.8502	1.8523
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0184	0.0184	0.0183	0.0184	0.0184	0.0183	0.0183
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0698	0.0693	0.0741	0.0685	0.0707	0.0643	0.0627
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{ab})/\text{kJ}$	26.4386	26.5159	26.3939	26.4815	26.5251	26.4098	26.4315
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	14.2955	14.2905	14.2898	14.2924	14.2893	14.2939	14.2885
$\langle \varepsilon(\text{calor})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \rangle = 14.2914 \pm 0.0010$							

$m(\text{ab})$  es la masa del ácido benzoico;  $m(\text{algodón})$  es la masa del hilo de algodón;  $m(\text{Pt})$  es la masa del platino;  $\Delta T_c$  es la temperatura corregida;  $\varepsilon_i(\text{cont})$  es el equivalente energético inicial de la bomba;  $\varepsilon_f(\text{cont})$  es el equivalente energético final de la bomba;  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía de ignición;  $-m\Delta_c u^\circ$  es el producto de la masa del ácido benzoico o del algodón respectivamente, y la energía de combustión estándar específica;  $\varepsilon(\text{calor})$  es el equivalente energético del calorímetro. La incertidumbre asociada con el resultado promedio del equivalente energético es la desviación estándar de la media, la cual implica una incertidumbre del tipo A [81].

Los equivalentes energéticos obtenidos son  $\varepsilon(\text{calor}) = (10.1553 \pm 0.0004) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$  para el calorímetro de combustión de bomba estática 1,  $\varepsilon(\text{calor}) = (14.2914 \pm 0.0011) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$  para el calorímetro de combustión de bomba rotatoria 2 [42], y para el calorímetro de combustión de bomba rotatoria 3 se hicieron algunos experimentos con ácido benzoico y se corroboró el valor del equivalente energético igual a  $\varepsilon(\text{calor}) = (28\,891.0 \pm 2.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  [39]. Ya que los equipos están calibrados, se procede a realizar los experimentos de combustión de los compuestos en estudio.

Los compuestos 1-butilimidazol (1bi), 1-(3-aminopropil)imidazol (13api) y 2-aminobencimidazol (2abi) fueron estudiados en el calorímetro de combustión de bomba estática 1, el compuesto 2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi) fue estudiado en el calorímetro de combustión de bomba rotatoria 2, y los compuestos 2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi) y 2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi) fueron estudiados en el calorímetro de combustión de bomba rotatoria 3 (Tabla 4). La Tabla 17 muestra las propiedades de los materiales auxiliares (polietileno y algodón para los calorímetros 1 y 2, y algodón para el calorímetro 3) utilizados en los experimentos de combustión.

Tabla 17. Propiedades de los materiales auxiliares.

Material	Fórmula molecular	$M^a$ (g · mol <sup>-1</sup> )	$-(\partial u / \partial p)^b$ (J · g <sup>-1</sup> · MPa <sup>-1</sup> )	$\rho^c$ (g · cm <sup>-3</sup> )	$-\Delta_c u^\circ$ (kJ · g <sup>-1</sup> )
<i>Calorímetros 1 y 2</i>					
Algodón	CH <sub>1.742</sub> O <sub>0.921</sub> <sup>d</sup>	28.500	0.289	1.500	16.9452 ± 0.0042 <sup>d</sup>
Polietileno	CH <sub>2.073</sub> <sup>e</sup>	14.098	0.228	0.918	46.3726 ± 0.0022 <sup>e</sup>
<i>Calorímetro 3</i>					
Algodón	CH <sub>1.740</sub> O <sub>0.871</sub> <sup>c</sup>	27.698	0.289	1.500	17.4100 ± 0.0037 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Masas molares recomendadas por la IUPAC en el 2013 [24].

<sup>b</sup>Valores tomados de la referencia [74].

<sup>c</sup>Valores tomados de la referencia [39].

<sup>d</sup>Valores tomados de la referencia [37].

<sup>e</sup>Valores tomados de la referencia [82].

Para el 1bi y el 13api, que se encuentran en fase líquida, se utilizaron cápsulas fabricadas de polietileno para manipular la muestra. El polietileno está perfectamente caracterizado como se indica en la Tabla 17. El resto de compuestos se encuentran en fase sólida y no fue necesario utilizar auxiliares adicionales para asegurar que el proceso de combustión fuera completo, lo que significa que para ningún compuesto existió la presencia de hollín.

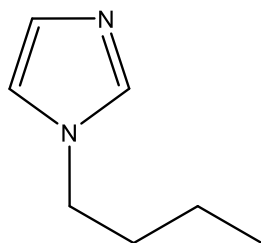
Las Tablas 18, 19 y 20 muestran los resultados de seis experimentos de combustión del 1-butilimidazol (1bi), 1-(3-aminopropil)imidazol (13api) y 2-aminobencimidazol (2abi) respectivamente, realizados en el calorímetro de combustión de bomba estática 1. La Tabla 21 muestra los resultados de seis experimentos de combustión del 2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi) realizados en el calorímetro de combustión de bomba rotatoria 2. Finalmente las Tablas 22 y 23 muestran los resultados obtenidos de seis experimentos de combustión del 2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi) y del 2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5mabi) respectivamente, realizados en el calorímetro de combustión de bomba rotatoria 3. De forma general, cada tabla reporta las masas del compuesto y de los materiales utilizados en la combustión, las temperaturas involucradas al inicio y final del experimento, el incremento de temperatura debido a la reacción de combustión, las contribuciones energéticas de la bomba y de los procesos alternos a la combustión, la contribución energética debida a la corrección al estado estándar, las energías de combustión de los materiales auxiliares, la energía de combustión específica estándar obtenida en cada experimento, calculada con la ecuación (73), y finalmente el valor medio de la energía de combustión de cada compuesto en estudio así como la incertidumbre asociada, la cual corresponde a la desviación estándar de la media y es del tipo A [81].

$$\Delta_c u^\circ = \frac{\Delta U_{IBP} - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón y/o polietileno}) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_{\Sigma}}{m(\text{compuesto})} \quad (73)$$

**Tabla 18.** Valores de los experimentos de combustión del 1bi a  $T = 298.15$  K,  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{cmpt.})/\text{g}$	0.71368	0.71791	0.80284	0.60514	0.71415	0.67002
$m(\text{PE})/\text{g}$	0.09065	0.07686	0.08071	0.07025	0.07523	0.08176
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00334	0.00427	0.00333	0.00413	0.00341	0.00396
$m(\text{Pt})/\text{g}$	11.52173	11.51709	11.51271	11.51886	11.51262	11.51047
$T_i/\text{K}$	295.2906	295.1547	295.1391	295.1755	295.1388	295.1337
$T_f/\text{K}$	298.2564	298.0791	298.3735	297.6804	298.0418	297.9143
$\Delta T_c/\text{K}$	2.9369	2.8909	3.2053	2.4625	2.8682	2.7436
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0177	0.0177	0.0179	0.0175	0.0177	0.0176
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0188	0.0187	0.0190	0.0183	0.0187	0.0186
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	29.8725	29.4053	32.6045	25.0456	29.1741	27.9057
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0064	0.0068	0.0072	0.0072	0.0065	0.0061
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0114	0.0113	0.0129	0.0093	0.0112	0.0106
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{PE})/\text{kJ}$	4.2038	3.5643	3.7428	3.2577	3.4887	3.7915
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0566	0.0724	0.0564	0.0700	0.0578	0.0671
$(-\Delta_c u^\circ)(\text{cmpt.})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	35.8624	35.8687	35.8542	35.8618	35.8607	35.8652
$\langle (-\Delta_c u^\circ)/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 35.8622 \pm 0.0020$						

$m(\text{cmpt.})$ , masa del compuesto;  $m(\text{PE})$ , masa del polietileno;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{Pt})$ , masa del platino;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final,  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , equivalente energético inicial de la bomba;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , equivalente energético final de la bomba;  $\Delta_{\text{IBP}}U$ , energía del proceso isotérmico de la bomba;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición del ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta_{\Sigma}U$ , corrección al estado estándar;  $m\Delta_c u^\circ(\text{PE})$ , producto de la masa por la energía de combustión del polietileno;  $m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})$ , producto de la masa por la energía de combustión del algodón; y  $\Delta_c u^\circ(\text{cmpt.})$ , energía de combustión específica estándar del compuesto. La incertidumbre asociada con el resultado promedio de la energía de combustión específica estándar es la desviación estándar de la media, la cual implica una incertidumbre del tipo A [81].

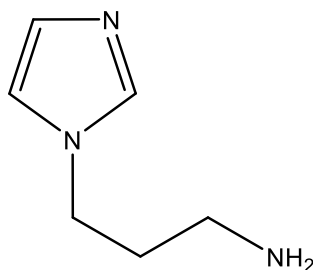


1-butylimidazol (1bi)

**Tabla 19.** Valores de los experimentos de combustión del 13api a  $T = 298.15$  K,  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{cmpt.})/\text{g}$	0.95541	0.92029	0.82380	0.99159	0.87926	0.82823
$m(\text{PE})/\text{g}$	0.07183	0.06809	0.09441	0.08802	0.07682	0.08184
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00297	0.00340	0.00254	0.00267	0.00225	0.00294
$m(\text{Pt})/\text{g}$	11.49722	11.49616	11.49414	11.49487	11.50411	11.49989
$T_i/\text{K}$	295.0841	294.7743	294.8552	294.9104	294.7945	294.7909
$T_f/\text{K}$	298.4233	297.9954	297.902	298.4427	297.9258	297.7895
$\Delta T_c/\text{K}$	3.3114	3.1859	3.0022	3.4953	3.0949	2.9600
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0184	0.0183	0.0182	0.0186	0.0183	0.0181
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0192	0.0190	0.0189	0.0194	0.0190	0.0188
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	33.6852	32.4074	30.5386	35.5562	31.4821	30.1089
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0115	0.0111	0.0099	0.0116	0.0105	0.0096
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0143	0.0137	0.0124	0.0152	0.0131	0.0123
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{PE})/\text{kJ}$	3.3310	3.1576	4.3781	4.0818	3.5624	3.7952
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0503	0.0576	0.043	0.0452	0.0381	0.0498
$(-\Delta_c u^\circ)(\text{cmpt.})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	31.6912	31.6937	31.6766	31.6687	31.6834	31.6844
$\langle (-\Delta_c u^\circ)/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 31.6830 \pm 0.0038$						

$m(\text{cmpt.})$ , masa del compuesto;  $m(\text{PE})$ , masa del polietileno;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{Pt})$ , masa del platino;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final,  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , equivalente energético inicial de la bomba;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , equivalente energético final de la bomba;  $\Delta_{\text{IBP}}U$ , energía del proceso isotérmico de la bomba;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición del ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta_{\Sigma}U$ , corrección al estado estándar;  $m\Delta_c u^\circ(\text{PE})$ , producto de la masa por la energía de combustión del polietileno;  $m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})$ , producto de la masa por la energía de combustión del algodón; y  $\Delta_c u^\circ(\text{cmpt.})$ , energía de combustión específica estándar del compuesto. La incertidumbre asociada con el resultado promedio de la energía de combustión específica estándar es la desviación estándar de la media, la cual implica una incertidumbre del tipo A [81].



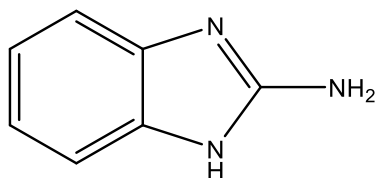
1-(3-aminopropil)imidazol (13api)

**Tabla 20.** Valores de los experimentos de combustión del Zabi a  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ .

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{cmpt.})/\text{g}$	0.82840	0.91017	0.95169	0.95135	0.95231	0.95835
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00315	0.00293	0.00342	0.00260	0.00358	0.00342
$m(\text{Pt})/\text{g}$	11.49771	11.49111	11.49297	11.49095	11.49777	11.50500
$T_i/\text{K}$	295.2825	295.2897	295.2884	295.3084	295.2886	295.3552
$T_f/\text{K}$	297.6523	297.8897	298.0015	298.0183	298.0050	298.0871
$\Delta T_c/\text{K}$	2.3266	2.5551	2.6726	2.6701	2.6747	2.6912
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0169	0.0170	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0176	0.0177	0.0178	0.0178	0.0178	0.0178
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	23.6618	25.9869	27.1822	27.1568	27.2033	27.3721
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0087	0.0088	0.0101	0.0101	0.0101	0.0102
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0149	0.0166	0.0175	0.0175	0.0175	0.0176
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0534	0.0496	0.0580	0.0441	0.0607	0.0580
$(-\Delta_c u^\circ)(\text{cmpt.})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	28.4703	28.4693	28.4721	28.4702	28.4729	28.4722

$$\langle (-\Delta_c u^\circ)/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 28.4712 \pm 0.0006$$

$m(\text{cmpt.})$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{Pt})$ , masa del platino;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final,  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , equivalente energético inicial de la bomba;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , equivalente energético final de la bomba;  $\Delta_{\text{IBP}}U$ , energía del proceso isotérmico de la bomba;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición del ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta_\Sigma U$ , corrección al estado estándar;  $m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})$ , producto de la masa por la energía de combustión del algodón; y  $\Delta_c u^\circ(\text{cmpt.})$ , energía de combustión específica estándar del compuesto. La incertidumbre asociada con el resultado promedio de la energía de combustión específica estándar es la desviación estándar de la media, la cual implica una incertidumbre del tipo A [81].

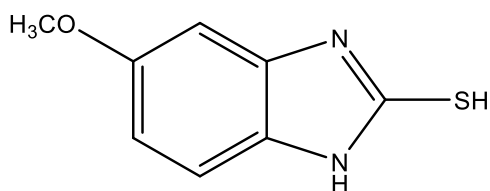


2-aminobencimidazo (Zabi)

**Tabla 21.** Valores de los experimentos de combustión del 2m5mbi a  $T = 298.15$  K,  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{cmpt.})/\text{g}$	0.99894	0.98104	0.99104	0.99936	0.99180	0.97895
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00459	0.00460	0.00401	0.00416	0.00384	0.00417
$m(\text{Pt})/\text{g}$	11.46463	11.46769	11.46231	11.46562	11.47962	11.46546
$T_i/\text{K}$	296.2018	296.2056	295.9152	295.9618	296.1098	295.4239
$T_f/\text{K}$	298.0655	298.0353	297.7703	297.8302	297.9647	297.2650
$\Delta T_c/\text{K}$	1.8489	1.8162	1.8339	1.8495	1.8353	1.8108
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	26.5193	26.0502	26.304	26.5278	26.3242	25.9723
$-\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{kJ}$	0.0007	0.0006	0.0008	0.0007	0.0008	0.0005
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0221	0.0178	0.0246	0.0226	0.0255	0.0137
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0198	0.0195	0.0195	0.0198	0.0195	0.0196
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0778	0.0780	0.0680	0.0705	0.0651	0.0707
$(-\Delta_c u^\circ)(\text{cmpt.})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	26.4276	26.4361	26.4287	26.4318	26.4308	26.4245
$\langle (-\Delta_c u^\circ)/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 26.4299 \pm 0.0016$						

$m(\text{cmpt.})$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{Pt})$ , masa del platino;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final,  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , equivalente energético inicial de la bomba;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , equivalente energético final de la bomba;  $\Delta_{\text{IBP}}U$ , energía del proceso isotérmico de la bomba;  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , energía de dilución del ácido sulfúrico;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición del ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta_\Sigma U$ , corrección al estado estándar;  $m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})$ , producto de la masa por la energía de combustión del algodón; y  $\Delta_c u^\circ(\text{cmpt.})$ , energía de combustión específica estándar del compuesto. La incertidumbre asociada con el resultado promedio de la energía de combustión específica estándar es la desviación estándar de la media, la cual implica una incertidumbre del tipo A [81].

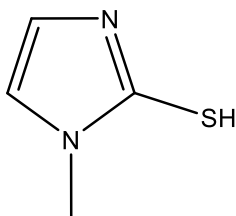


2-mercapto-5-metoxibenzimidazole (2m5mbi)

**Tabla 22.** Valores de los experimentos de combustión del 2m1mi a  $T = 298.15\text{ K}$ ,  $p^\circ = 0.1\text{ MPa}$ .

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{cmpt.})/\text{g}$	1.25681	1.27815	1.30639	1.24898	1.34942	1.30854
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00309	0.00255	0.00303	0.00277	0.00236	0.00278
$m(\text{Pt})/\text{g}$	4.98820	4.98670	4.98668	4.98662	4.98662	4.98659
$T_i/\text{K}$	296.9543	296.9540	296.7115	296.9536	297.1396	296.9548
$T_f/\text{K}$	298.1291	298.1486	297.9345	298.1216	298.3973	298.1791
$\Delta T_c/\text{K}$	1.1678	1.1875	1.2140	1.1605	1.2526	1.2171
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0511	0.0511	0.0511	0.0511	0.0512	0.0512
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0514	0.0515	0.0515	0.0514	0.0516	0.0515
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	33.7981	34.3682	35.1351	33.5868	36.2526	35.2251
$-\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{kJ}$	0.0066	0.0072	0.0077	0.0067	0.0073	0.0074
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.3382	0.3583	0.3711	0.3464	0.3544	0.3830
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0054	0.0048	0.0045	0.0052	0.0056	0.0047
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0537	0.0444	0.0527	0.0481	0.0411	0.0483
$(-\Delta_c u^\circ)(\text{cmpt.})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	26.5759	26.5702	26.5670	26.5714	26.5681	26.5862
$\langle (-\Delta_c u^\circ)/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 26.5731 \pm 0.0029$						

$m(\text{cmpt.})$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{Pt})$ , masa del platino;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final,  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , equivalente energético inicial de la bomba;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , equivalente energético final de la bomba;  $\Delta_{\text{IBP}}U$ , energía del proceso isotérmico de la bomba;  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , energía de dilución del ácido sulfúrico;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición del ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta_\Sigma U$ , corrección al estado estándar;  $m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})$ , producto de la masa por la energía de combustión del algodón; y  $\Delta_c u^\circ(\text{cmpt.})$ , energía de combustión específica estándar del compuesto. La incertidumbre asociada con el resultado promedio de la energía de combustión específica estándar es la desviación estándar de la media, la cual implica una incertidumbre del tipo A [81].

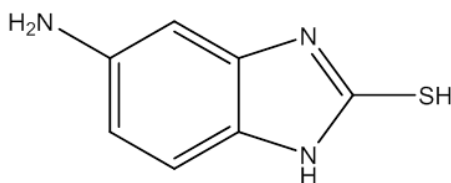


2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi)

**Tabla 23.** Valores de los experimentos de combustión del 2m5abi a  $T = 298.15$  K,  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{cmpt.})/\text{g}$	1.30875	1.34551	1.30400	1.24255	1.30755	1.29251
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00242	0.00268	0.00220	0.00194	0.00209	0.00214
$m(\text{Pt})/\text{g}$	4.98629	4.98598	4.98442	4.98426	4.98425	4.98430
$T_i/\text{K}$	296.9551	296.9551	296.9558	296.9552	296.9542	296.9660
$T_f/\text{K}$	298.1725	298.2085	298.1682	298.1113	298.1711	298.1681
$\Delta T_c/\text{K}$	1.2100	1.2459	1.2049	1.1478	1.2087	1.1945
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0510	0.0511	0.0510	0.0510	0.0510	0.0510
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0514	0.0513	0.0514	0.0513	0.0514	0.0514
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	35.0193	36.0585	34.8717	33.2191	34.9817	34.5707
$-\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{kJ}$	0.0039	0.0050	0.0038	0.0033	0.0040	0.0037
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.3043	0.3694	0.2911	0.2605	0.2968	0.2827
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0209	0.0197	0.0212	0.0207	0.0209	0.0210
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0421	0.0467	0.0382	0.0338	0.0364	0.0373
$(-\Delta_c u^\circ)(\text{cmpt.})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	26.4772	26.4752	26.4733	26.4811	26.4828	26.4831
$\langle (-\Delta_c u^\circ)/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 26.4788 \pm 0.0017$						

$m(\text{cmpt.})$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{Pt})$ , masa del platino;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final,  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , equivalente energético inicial de la bomba;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , equivalente energético final de la bomba;  $\Delta_{\text{IBP}}U$ , energía del proceso isotérmico de la bomba;  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , energía de dilución del ácido sulfúrico;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición del ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta_\Sigma U$ , corrección al estado estándar;  $m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})$ , producto de la masa por la energía de combustión del algodón; y  $\Delta_c u^\circ(\text{cmpt.})$ , energía de combustión específica estándar del compuesto. La incertidumbre asociada con el resultado promedio de la energía de combustión específica estándar es la desviación estándar de la media, la cual implica una incertidumbre del tipo A [81].

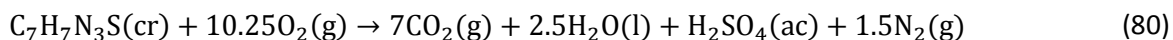
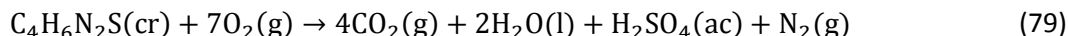
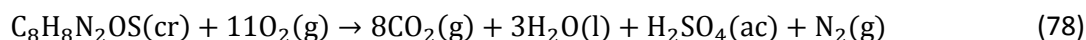
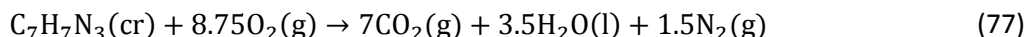
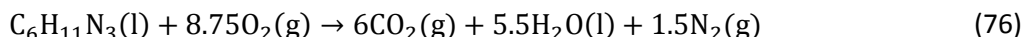
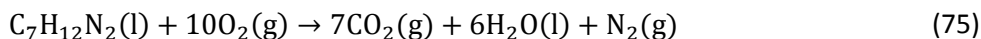


2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi)

Una vez obtenida la energía de combustión específica estándar de cada compuesto, se realizan los cálculos necesarios para la obtención del resto de propiedades termoquímicas de interés. Basta realizar una multiplicación aritmética entre la masa molar de cada compuesto (Tabla 13) por su respectiva energía de combustión específica estándar, para obtener la energía de combustión molar estándar ( $\Delta_c U^\circ$ ).

El siguiente paso es determinar la entalpía de combustión molar estándar ( $\Delta_c H^\circ$ ) de cada compuesto. Para eso se utiliza la ecuación (31),  $\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT$ , que se deriva de la primera ley de la Termodinámica, donde  $\Delta n$  corresponde a la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos en fase gaseosa involucrados en la reacción de combustión,  $R$  corresponde a la constante universal de los gases y es igual a  $8.314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  y  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Con la ecuación (31) y las reacciones de combustión idealizadas mostradas en la ecuación (75) para el 1bi, ecuación (76) para el 13api y ecuación (77) para el 2abi se pueden obtener la entalpía de combustión molar estándar de cada derivado. En el caso de los compuestos azufrados, las reacciones idealizadas corresponden a la ecuación (26) para cada compuesto. Sin embargo, las reacciones de combustión utilizadas para la determinación de la entalpía de combustión son las que se muestran en la ecuación (78) para el 2m5bi, ecuación (79) para el 2m1mi y ecuación (80) para el 2m5abi.



En la Tabla 24 se resumen las tres propiedades energéticas asociadas a la reacción de combustión a  $T = 298.15 \text{ K}$  de cada compuesto estudiado. Las incertidumbres asociadas corresponden a la desviación estándar de la media calculada a partir de los valores experimentales. La entalpía de combustión molar estándar está definida como la cantidad de energía en forma de calor liberada en una reacción de combustión de un mol de sustancia a presión constante.

**Tabla 24.** Propiedades energéticas asociadas a la reacción de combustión a  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ .

Nombre	$-\frac{\Delta_c u^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_c U^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_c H^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
<i>Derivados del imidazol</i>			
1bi (l)	35.8622 ± 0.0020	4453.5 ± 1.2	4458.5 ± 1.2
13api (l)	31.6830 ± 0.0038	3965.8 ± 1.3	3968.9 ± 1.3
2m1mi (cr)	26.5731 ± 0.0029	3033.8 ± 1.0	3038.8 ± 1.0
<i>Derivados del bencimidazol</i>			
2abi (cr)	28.4712 ± 0.0006	3791.0 ± 0.9	3791.6 ± 0.9
2m5mbi (cr)	26.4299 ± 0.0016	4763.4 ± 1.4	4768.3 ± 1.4
2m5abi (cr)	26.4788 ± 0.0017	4374.7 ± 1.2	4379.0 ± 1.2

Con base en eso y analizando los valores de la entalpía de combustión de los dos grupos de compuestos estudiados se puede observar que para los derivados del imidazol: el 1-butilimidazol libera mayor energía cuando un mol es sometido a una reacción de combustión, seguido por el 1-(3-aminopropil)imidazol y finalmente por el 2-mercapto-1-metilimidazol. Esto puede ser atribuido al tipo de sustituyentes y tipos de enlaces presentes en las moléculas. En el caso del 1bi y el 13api, la diferencia estructural corresponde al cambio de un grupo metilo por un grupo amino al final del sustituyente unido al imidazol. La ruptura del enlace carbono-carbono libera mayor energía que la ruptura del enlace carbono-nitrógeno. Siguiendo esa lógica, en el 2m1mi la ruptura del enlace carbono-azufre libera menor energía en comparación con los enlaces anteriormente mencionados.

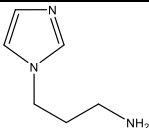
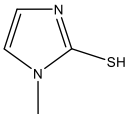
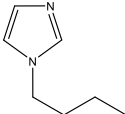
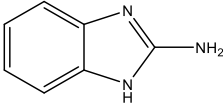
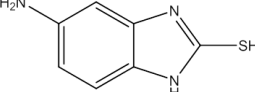
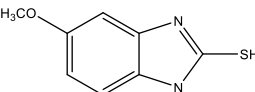
En el caso de los derivados del bencimidazol: el 2-mercapto-5-metoxibencimidazol libera mayor energía cuando un mol sufre reacción de combustión, seguido por el 2-mercapto-5-aminobencimidazol y finalmente el 2-aminobencimidazol. La diferencia entre el 2m5abi y el 2abi es la posición del grupo amino y la presencia de un grupo mercapto, lo que implica que existe mayor número de enlaces en la molécula y por lo tanto mayor energía liberada al momento de romper dichos enlaces. El sustituyente en el 2m5mbi corresponde a un grupo metoxilo, el cual cuenta con un enlace carbono-oxígeno que libera más energía al romperse en comparación con los tres enlaces ya mencionados.

Cabe señalar que la energía de combustión además de involucrar la energía liberada en la ruptura de todos los enlaces de la molécula, también incluye la energía para formar agua líquida, dióxido de carbono gaseoso, nitrógeno molecular gaseoso y ácido sulfúrico acuoso, según sea el caso.

## 3.2.2. Entalpías de formación molar estándar en fase condensada.

El siguiente paso fue calcular la entalpía de formación molar estándar en fase condensada aplicando la ley de Hess (ecuación (33)), a la reacción de combustión idealizada de cada sustancia (ecuaciones (75) a (80)). La Tabla 25 muestra los resultados de entalpías de formación molar estándar en fase condensada a  $T = 298.15$  K de los seis compuestos en estudio así como la estructura molecular de cada uno de ellos.

**Tabla 25.** Resultados de entalpías de formación molar estándar a  $T = 298.15$  K y  $p^\circ = 0.1$  MPa de los compuestos estudiados.

Nombre	Estructura molecular	Fase	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{cr, l})^a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
<i>Derivados del imidazol</i>			
1-(3-aminopropil)imidazol (13api)		Líquida	$35.8 \pm 2.0$
2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi)		Cristalina	$5.3 \pm 1.1$
1-butilimidazol (1bi)		Líquida	$-(11.0 \pm 1.5)$
<i>Derivados del bencimidazol</i>			
2-aminobencimidazol (2abi)		Cristalina	$36.6 \pm 1.0$
2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi)		Cristalina	$22.1 \pm 1.5$
2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi)		Cristalina	$-(125.0 \pm 1.7)$

<sup>a</sup>La incertidumbre asociada corresponde a la incertidumbre expandida e incluye la contribución de la calibración con ácido benzoico y de la energía de combustión de los materiales auxiliares, con un nivel de confianza del 0.95 a un factor de cobertura  $k = 2$  [83].

Analizando los dos grupos de compuestos, se observa que para los derivados del imidazol se requiere de suministrar energía en forma de calor para formar un mol de 1-(3-aminopropil)imidazol en fase líquida en mayor cantidad que para formar un mol de 2-mercapto-1-metilimidazol en fase cristalina. A diferencia del 1-butilimidazol, que la formación de un mol en fase líquida libera energía en forma de calor. Este comportamiento puede asociarse a la sustitución del imidazol. Todos los sustituyentes en las tres moléculas son del tipo activadores lo que hace que el sistema aromático sea susceptible a reaccionar y por lo tanto sea

menos estable. Sin embargo, el aminopropilo en el 13api, cuyo valor de entalpía de formación es el mayor, es un grupo activador más fuerte que el butilo en el 1bi, cuyo valor de entalpía de formación es el menor, haciendo que el 1bi sea más estable que el 13api. En el grupo de los derivados del bencimidazol se puede observar que para formar un mol de 2-aminobencimidazol en fase cristalina se debe suministrar mayor energía en comparación con la formación de un mol de 2-mercapto-5-aminobencimidazol en la misma fase. Para el caso del 2-mercapto-5-metoxibencimidazol, la formación de un mol en fase cristalina libera energía en forma de calor. Nuevamente, esto puede ser atribuido a los sustituyentes presentes en las moléculas. El 2abi está sustituido únicamente por un grupo amino, el cual activará al sistema aromático disminuyendo su estabilidad y provocando que se requiera energía para su formación. En el caso del 2m5abi, además de contar con el grupo amino como sustituyente, presenta un grupo mercapto, el cual aumentará la estabilidad del sistema aromático por efecto de resonancia y así el valor de la entalpía de formación disminuirá en comparación con el 2abi. De igual forma ocurre en el 2m5mbi, cuya estructura es aún más estabilizada por efecto de resonancia inducido por el grupo metoxilo, lo que provoca que la entalpía de formación sea mucho menor en comparación con los valores de las otras moléculas.

### 3.3. Microcalorimetría Calvet.

#### 3.3.1. Entalpías de sublimación molar estándar.

Al finalizar el desarrollo experimental para la determinación de la entalpía de sublimación ( $\Delta_{cr}^g H^\circ$ ) por microcalorimetría Calvet, se realiza el procesamiento de los datos y las correcciones necesarias para la obtención de dicha propiedad termoquímica a 298.15 K de los compuestos estudiados.

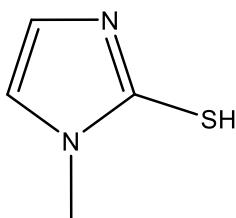
Cabe señalar que estas determinaciones se realizaron en el laboratorio de Termoquímica de la Universidad de Oporto en Oporto, Portugal, como parte del trabajo de estancia de investigación. Los compuestos estudiados por esta técnica fueron el 2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi), el 2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi) y el 2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi).

Las Tablas 26, 27 y 28 muestran los resultados obtenidos para el proceso de sublimación llevado a cabo en el microcalorímetro Calvet de los tres compuestos antes mencionados.

**Tabla 26.** Resultados experimentales obtenidos en el proceso de sublimación del 2m1mi por microcalorimetríaCalvet a  $T_{\text{med}} = 406.54 \pm 0.03$  K.

	1	2	3	4	5	6
$T/\text{K}$	406.58	406.45	406.58	406.45	406.58	406.46
$m(\text{cap-muestra})/\text{mg}$	22.837	22.676	22.886	24.779	22.402	20.517
$m(\text{cap-referencia})/\text{mg}$	22.888	22.736	22.957	24.868	22.493	20.542
$m(\text{muestra})/\text{mg}$	4.693	4.714	5.198	4.671	4.044	4.178
$\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})/\text{mJ}$	40.987	41.719	42.381	40.949	44.886	42.547
$\Delta H_{\text{obtenida}}/\text{J}$	4.850	4.811	5.277	4.749	4.099	4.369
$\Delta H_{\text{corregida}}/\text{J}$	4.891	4.853	5.319	4.790	4.144	4.412
$\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	125.62	124.09	123.33	123.61	123.51	127.27
$\Delta_{298.15\text{ K}}^T H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	13.63	13.61	13.61	13.61	13.63	13.61
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	112.0	110.5	109.7	110.0	109.9	113.7
$\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rangle = 111.0 \pm 2.0$						

$T$ , es la temperatura del microcalorímetro;  $m(\text{cap-muestra})$ , es la masa de la cápsula de muestra;  $m(\text{cap-referencia})$ , es la masa de la cápsula de referencia;  $m(\text{muestra})$ , es la masa de la muestra;  $\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ , es la corrección entálpica del blanco;  $\Delta H_{\text{obtenida}}$ , es la variación entálpica obtenida en el equipo,  $\Delta H_{\text{corregida}}$ , es la variación entálpica corregida obtenida de la siguiente manera:  $\Delta H_{\text{corregida}} = \Delta H_{\text{obtenida}} + \Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ ;  $\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H^{\circ}$ , es la entalpía de sublimación a  $T_{\text{med}}$ ;  $\Delta_{298.15\text{ K}}^T H^{\circ}$ , es la corrección entálpica correspondiente de la  $T_{\text{med}}$  a  $T = 298.15\text{ K}$ ;  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15\text{ K})$ , es la entalpía de sublimación a 298.15 K de cada experimento. La incertidumbre asociada al valor medio de la entalpía de sublimación a 298.15 K corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre combinada estándar (la cual incluye la contribución de las incertidumbres de la calibración) y el factor de cobertura  $k = 2.57$  para un nivel de confianza del 0.95 [81].



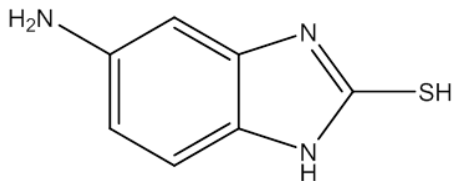
2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi)

**Tabla 27.** Resultados experimentales obtenidos en el proceso de sublimación del 2m5abi por microcalorimetríaCalvet a  $T_{\text{med}} = 512.52 \pm 0.03$  K.

	1	2	3	4	5	6
$T/\text{K}$	512.48	512.59	512.42	512.58	512.58	512.48
$m(\text{cap-muestra})/\text{mg}$	25.071	24.208	24.149	23.329	23.567	22.286
$m(\text{cap-referencia})/\text{mg}$	25.091	24.242	24.199	23.495	23.556	22.292
$m(\text{muestra})/\text{mg}$	5.373	4.051	4.163	4.338	5.055	4.442
$\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})/\text{mJ}$	45.923	50.826	53.317	73.315	45.974	52.197
$\Delta H_{\text{obtenida}}/\text{J}$	6.017	4.500	4.709	4.697	5.754	4.873
$\Delta H_{\text{corregida}}/\text{J}$	6.063	4.551	4.762	4.771	5.800	4.925
$\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	198.16	197.29	200.90	193.14	201.53	194.73
$\Delta_{298.15\text{ K}}^T H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	45.07	45.10	45.06	45.10	45.10	45.07
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	153.1	152.2	155.8	148.0	156.4	149.7

$$\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rangle = 152.5 \pm 3.4$$

$T$ , es la temperatura del microcalorímetro;  $m(\text{cap-muestra})$ , es la masa de la cápsula de muestra;  $m(\text{cap-referencia})$ , es la masa de la cápsula de referencia;  $m(\text{muestra})$ , es la masa de la muestra;  $\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ , es la corrección entálpica del blanco;  $\Delta H_{\text{obtenida}}$ , es la variación entálpica obtenida en el equipo,  $\Delta H_{\text{corregida}}$ , es la variación entálpica corregida obtenida de la siguiente manera:  $\Delta H_{\text{corregida}} = \Delta H_{\text{obtenida}} + \Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ ;  $\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H^{\circ}$ , es la entalpía de sublimación a  $T_{\text{med}}$ ;  $\Delta_{298.15\text{ K}}^T H^{\circ}$ , es la corrección entálpica correspondiente de la  $T_{\text{med}}$  a  $T = 298.15\text{ K}$ ;  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15\text{ K})$ , es la entalpía de sublimación a 298.15 K de cada experimento. La incertidumbre asociada al valor medio de la entalpía de sublimación a 298.15 K corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre combinada estándar (la cual incluye la contribución de las incertidumbres de la calibración) y el factor de cobertura  $k = 2.57$  para un nivel de confianza del 0.95 [81].

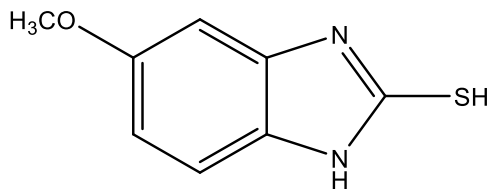


2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi)

**Tabla 28.** Resultados experimentales obtenidos en el proceso de sublimación del 2m5mbi por microcalorimetríaCalvet a  $T_{\text{med}} = 512.58 \pm 0.03$  K.

	1	2	3	4	5	6
$T/\text{K}$	512.55	512.66	512.58	512.48	512.63	512.58
$m(\text{cap-muestra})/\text{mg}$	21.147	20.684	20.538	20.012	21.922	22.302
$m(\text{cap-referencia})/\text{mg}$	21.155	20.768	20.575	20.052	21.977	22.356
$m(\text{muestra})/\text{mg}$	3.628	3.553	3.397	2.785	4.919	4.329
$\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})/\text{mJ}$	55.948	68.721	62.147	64.203	60.709	59.561
$\Delta H_{\text{obtenida}}/\text{J}$	3.569	3.501	3.362	2.753	4.896	4.329
$\Delta H_{\text{corregida}}/\text{J}$	3.625	3.570	3.424	2.817	4.956	4.388
$\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	191.45	192.50	193.10	193.75	193.05	194.22
$\Delta_{298.15\text{ K}}^T H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	48.39	48.42	48.39	48.37	48.41	48.39
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	143.1	144.1	144.7	145.4	144.6	145.8
$\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rangle = 144.6 \pm 2.2$						

$T$ , es la temperatura del microcalorímetro;  $m(\text{cap-muestra})$ , es la masa de la cápsula de muestra;  $m(\text{cap-referencia})$ , es la masa de la cápsula de referencia;  $m(\text{muestra})$ , es la masa de la muestra;  $\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ , es la corrección entálpica del blanco;  $\Delta H_{\text{obtenida}}$ , es la variación entálpica obtenida en el equipo,  $\Delta H_{\text{corregida}}$ , es la variación entálpica corregida obtenida de la siguiente manera:  $\Delta H_{\text{corregida}} = \Delta H_{\text{obtenida}} + \Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ ;  $\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H^{\circ}$ , es la entalpía de sublimación a  $T_{\text{med}}$ ;  $\Delta_{298.15\text{ K}}^T H^{\circ}$ , es la corrección entálpica correspondiente de la  $T_{\text{med}}$  a  $T = 298.15\text{ K}$ ;  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15\text{ K})$ , es la entalpía de sublimación a  $298.15\text{ K}$  de cada experimento. La incertidumbre asociada al valor medio de la entalpía de sublimación a  $298.15\text{ K}$  corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre combinada estándar (la cual incluye la contribución de las incertidumbres de la calibración) y el factor de cobertura  $k = 2.57$  para un nivel de confianza del 0.95 [81].



2-mercapto-5-metoxibencimidazole (2m5mbi)

La entalpía de sublimación a 298.15 K se calcula con la ecuación (51),  $\Delta_{cr}^g H^\circ(298.15 \text{ K}) = \Delta_{cr,298.15 \text{ K}}^{g,T} H^\circ - \Delta_{298.15 \text{ K}}^T H^\circ$ , que fue obtenida según el diagrama mostrado en la Figura 18 del capítulo 1.

Como se mencionó anteriormente, para conocer el segundo término de la ecuación (51) es necesario determinar las capacidades caloríficas de los tres compuestos estudiados en fase gaseosa mediante cálculos mecanocuánticos. Para ello se realizó la optimización de la geometría con la finalidad de conocer las frecuencias vibracionales de cada molécula utilizando un nivel HF/6-31G(d), y haciendo uso de la termodinámica estadística se obtuvieron las capacidades caloríficas en fase gaseosa (ecuación (81)). Cabe señalar que la expresión para calcular las capacidades caloríficas se deriva de las ecuaciones (64) (65) y (66) descritas anteriormente [68]. Las frecuencias vibracionales fueron escaladas por el factor 0.899 [84]. La Tabla 29 muestra los datos de capacidades caloríficas en fase gaseosa calculadas en el intervalo de 250 K a 600 K para los tres compuestos.

$$C_p(g) = C_{p,\text{trans}} + C_{p,\text{rot}} + C_{p,\text{vib}} = \frac{5}{2}R + R + R \sum \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu_i/kT}}{\left( 1 - e^{-h\nu_i/kT} \right)^2} \quad (81)$$

**Tabla 29.** Capacidades caloríficas en fase gaseosa de los compuestos azufrados.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{C_p(g)}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$		
	2m1mi	2m5abi	2m5mbi
250.00	95.58	143.60	151.51
298.15	109.95	166.25	176.36
300.00	110.50	167.10	177.30
350.00	125.17	189.31	201.93
400.00	139.08	209.75	224.89
450.00	151.95	228.24	245.85
500.00	163.67	244.78	264.77
550.00	174.27	259.52	281.73
600.00	183.82	272.67	296.92

Las Figuras 36, 37 y 38 muestran los ajustes a las curvas polinómicas de orden tres correspondientes a los datos de la Tabla 29. Las expresiones de la capacidad calorífica en fase gaseosa como función de la temperatura se presentan en las ecuaciones (82), (83), y (84) para cada compuesto estudiado.

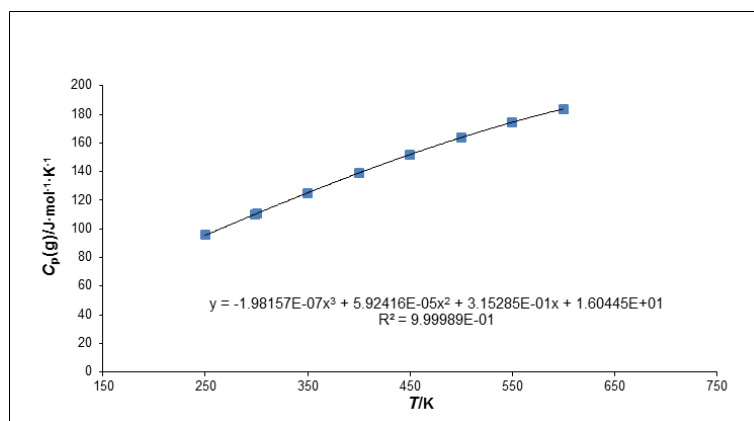


Figura 36. Ajuste de los datos de capacidad calorífica en fase gaseosa del 2m1mi.

$$C_p(g, 2m1mi)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = 16.0445 + 0.315285(T/K) + 5.92416 \times 10^{-5}(T/K)^2 - 1.98157 \times 10^{-7}(T/K)^3 \quad (82)$$

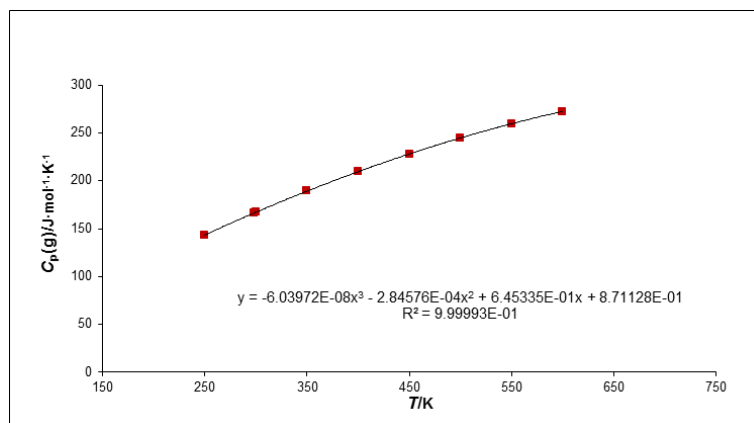


Figura 37. Ajuste de los datos de capacidad calorífica en fase gaseosa del 2m1mi.

$$C_p(g, 2m1mi)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = 0.871128 + 0.645335(T/K) - 2.84576 \times 10^{-4}(T/K)^2 - 6.03972 \times 10^{-8}(T/K)^3 \quad (83)$$

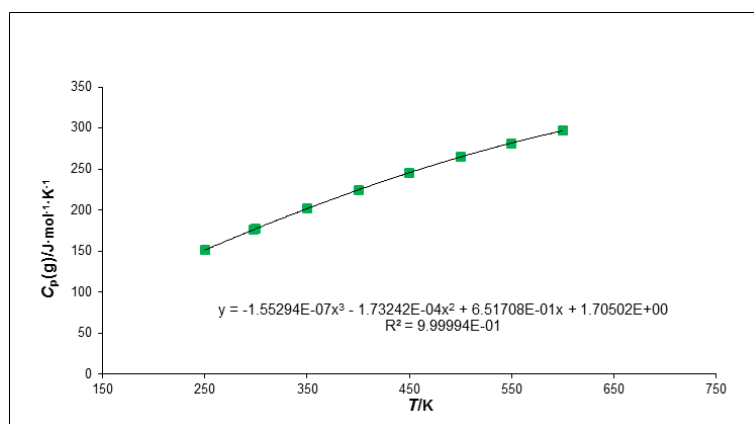
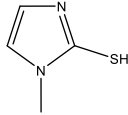
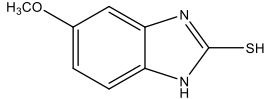
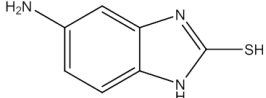


Figura 38. Ajuste de los datos de capacidad calorífica en fase gaseosa del 2m5mbi.

$$C_p(\text{g}, 2\text{m1mi}) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 1.70502 + 0.651708(T/\text{K}) - 1.73242 \times 10^{-4}(T/\text{K})^2 - 1.55294 \times 10^{-7}(T/\text{K})^3 \quad (84)$$

En la Tabla 30 se muestra la temperatura media experimental, la entalpía de sublimación a la temperatura media experimental y la entalpía de sublimación a  $T = 298.15$  K en orden creciente de los tres compuestos azufrados. Como se puede observar, el valor menor de entalpía de sublimación corresponde al 2m1mi, seguido por el 2m5mbi y finalmente el valor mayor corresponde al 2m5abi. Esto significa que para sublimar un mol de 2-mercapto-5-aminobencimidazol a presión constante y a 298.15 K se necesita suministrar  $152.5 \pm 3.4$  kJ de energía en forma de calor.

**Tabla 30.** Entalpías de sublimación obtenidas por microcalorimetría Calvet de los tres compuestos azufrados.

	Estructura molecular	$T_{\text{med}}^a$ K	$\frac{\Delta_{\text{cr},298.15}^{g,T} H^a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H(298.15 \text{ K})^b}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi)		$406.54 \pm 0.03$	$124.6 \pm 0.6$	$111.0 \pm 2.0$
2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi)		$512.58 \pm 0.03$	$193.0 \pm 0.4$	$144.6 \pm 2.2$
2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi)		$512.52 \pm 0.03$	$197.6 \pm 1.4$	$152.5 \pm 3.4$

<sup>a</sup>La incertidumbre estándar corresponde a la desviación estándar de la media para seis experimentos.

<sup>b</sup>Las incertidumbres corresponden a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre combinada estándar (la cual incluye la contribución de las incertidumbres de la calibración) y el factor de cobertura  $k = 2.57$  para un nivel de confianza del 0.95 [81]

La entalpía de sublimación da información de las posibles interacciones intermoleculares en fase cristalina de una molécula. Con esto se puede explicar la tendencia de la entalpía de sublimación de los tres compuestos azufrados. Haciendo un análisis con base en la estructura molecular de cada compuesto, se puede observar que en los compuestos 2m5mbi y 2m5abi es posible que se produzcan interacciones del tipo  $\pi - \pi$  entre los anillos bencénicos de moléculas vecinas, además de las formadas por el anillo imidazol. Esto hace que las entalpías de sublimación de los dos compuestos sean mayores a la entalpía de sublimación del 2m1mi. La diferencia de los valores de entalpías de sublimación entre el 2m5mbi y el 2m5abi, se puede atribuir al posible enlace de hidrógeno que forman los átomos de hidrógenos del grupo amino ( $\text{R-NH}_2$ ), en el 2m5abi, con el nitrógeno del mismo grupo funcional de alguna molécula vecina en la red cristalina.

### 3.4. Termogravimetría.

#### 3.4.1. Entalpías de cambio de fase (sublimación y vaporización) molar estándar.

Una de las técnicas indirectas para determinar entalpías de cambio de fase es la termogravimetría. Con esta técnica se determina la velocidad de pérdida de masa en función a la temperatura, y con el tratamiento adecuado a los datos se puede obtener la entalpía de sublimación y/o vaporización de cualquier sustancia de interés. En este trabajo se utilizó esta técnica para realizar la determinación de la entalpía de sublimación a 298.15 K del 2-aminobencimidazol (2abi) y del 2-cianometilbencimidazol (2cmbi), así como la entalpía de vaporización a 298.15 K del 1-butimidazol (1bi), 1-(3-aminopropil)imidazol (13api) y del 1,2-dimetilimidazol (12dmi).

Las Tablas 31 a 35 muestran los resultados experimentales obtenidos por análisis termogravimétrico para los cinco compuestos antes mencionados. Se reporta la temperatura  $T$ , la masa  $m$ , la velocidad de pérdida de masa  $dm/dT$ , el producto de la velocidad de pérdida de masa por la temperatura  $(dm/dt) \cdot T$ , y finalmente el inverso de la temperatura  $1/T$ . Si se gráfica los dos últimos términos el resultado es una línea recta, y de acuerdo a la ecuación (85), de la pendiente de la línea recta se obtiene la entalpía de cambio de fase (sublimación y vaporización) a la temperatura  $T$ .

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = k - \frac{\Delta_{tr}H}{R} \frac{1}{T} \quad (85)$$

Del ajuste lineal de los datos se determinó el coeficiente de correlación  $r^2$ , la incertidumbre asociada a la intersección  $\sigma_a$  y a la pendiente  $\sigma_b$ . Del valor de  $\sigma_b$  se calculó la incertidumbre asociada a la entalpía de cambio de fase. El valor promedio de la entalpía corresponde al promedio pesado,  $\mu$ , el cual se calculó con la siguiente expresión  $\mu = [\sum(x_i/\sigma_i^2)]/[\sum(1/\sigma_i^2)]$  y su desviación estándar corresponde a  $\sigma^2 = 1/\sum(1/\sigma_i^2)$ , donde  $x_i$  es igual a cada uno de los datos de entalpía de cambio de fase y su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$  [85].

**Tabla 31.** Datos experimentales y entalpías de sublimación del 2abi determinados por termogravimetría.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
<i>Serie 1</i>				
480.0	22.3404	0.7989	2.083	-14.774
482.0	22.3306	0.8643	2.075	-14.691
484.0	22.3192	1.0074	2.066	-14.534
486.0	22.3064	1.1283	2.058	-14.416
488.0	22.2921	1.2368	2.049	-14.320
490.0	22.2760	1.4380	2.041	-14.166
492.0	22.2578	1.5856	2.033	-14.064
494.0	22.2374	1.7855	2.024	-13.941
496.0	22.2145	2.0137	2.016	-13.817
498.0	22.1889	2.2041	2.008	-13.722
500.0	22.1604	2.5086	2.000	-13.589
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 15.1 - 14356.5/T; r^2 = 0.9988; \sigma_a = 0.3; \sigma_b = 166.4; \Delta_{cr}^{\#}H(490.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 119.4 \pm 1.4$				
<i>Serie 2</i>				
480.0	32.5770	0.7916	2.083	-14.783
482.0	32.5669	0.8844	2.075	-14.668
484.0	32.5556	1.0032	2.066	-14.538
486.0	32.5428	1.1243	2.058	-14.420
488.0	32.5283	1.2694	2.049	-14.294
490.0	32.5122	1.4302	2.041	-14.171
492.0	32.4941	1.5730	2.033	-14.072
494.0	32.4736	1.7985	2.024	-13.934
496.0	32.4510	1.9875	2.016	-13.830
498.0	32.4255	2.2439	2.008	-13.704
500.0	32.3972	2.4910	2.000	-13.596
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 15.0 - 14304.5/T; r^2 = 0.9998; \sigma_a = 0.2; \sigma_b = 73.6; \Delta_{cr}^{\#}H(490.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 118.9 \pm 0.6$				
<i>Serie 3</i>				
480.0	28.0022	0.8087	2.083	-14.762
482.0	27.9919	0.9124	2.075	-14.637
484.0	27.9804	1.0102	2.066	-14.531
486.0	27.9673	1.1415	2.058	-14.405
488.0	27.9527	1.2861	2.049	-14.281
490.0	27.9363	1.4514	2.041	-14.156
492.0	27.9179	1.5973	2.033	-14.056
494.0	27.8978	1.7854	2.024	-13.941
496.0	27.8749	1.9927	2.016	-13.827

498.0	27.8495	2.2215	2.008	-13.714
500.0	27.8215	2.4634	2.000	-13.607

Serie 3  $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.2 - 13886.6/T$ ;  $r^2 = 0.9998$ ;  $\sigma_a = 0.1$ ;  $\sigma_b = 70.1$ ;  $\Delta_{cr}^{\#}H(490.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 115.5 \pm 0.6$

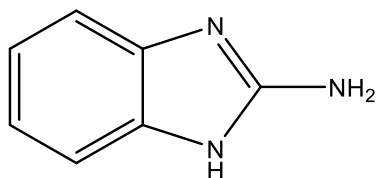
Serie 4

480.0	26.8123	0.7251	2.083	-14.871
482.0	26.8029	0.8222	2.075	-14.741
484.0	26.7926	0.9226	2.066	-14.622
486.0	26.7808	1.0515	2.058	-14.487
488.0	26.7674	1.1634	2.049	-14.382
490.0	26.7525	1.3270	2.041	-14.246
492.0	26.7355	1.4856	2.033	-14.129
494.0	26.7166	1.6695	2.024	-14.008
496.0	26.6954	1.8671	2.016	-13.892
498.0	26.6716	2.0788	2.008	-13.781
500.0	26.6450	2.3226	2.000	-13.666

Serie 4  $\ln(dm/dt \cdot T) = 15.3 - 14472.0/T$ ;  $r^2 = 0.9998$ ;  $\sigma_a = 0.1$ ;  $\sigma_b = 63.2$ ;  $\Delta_{cr}^{\#}H(490.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 120.3 \pm 0.5$

$$\langle \Delta_{cr}^{\#}H(\text{2abi}, 490.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 118.4 \pm 0.6$$

Las incertidumbres estándares  $u$  son  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ,  $u(m) = 0.1 \mu\text{g}$ , y la incertidumbre expandida combinada  $U_c$  es  $U_c(dm/dt) = 0.0666 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $U_c(1/T) = 0.001 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $U_c(\ln(dm/dt \cdot T)) = 0.020$  (con un factor de cobertura  $k = 1.96$  y un nivel de confianza del 0.95).



2-aminobencimidazo (2abi)

**Tabla 32.** Datos experimentales y entalpías de sublimación del 2cmbi determinados por termogravimetría.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
<i>Serie 1</i>				
458.0	27.9240	1.0945	2.183	-14.506
460.0	27.9096	1.2660	2.174	-14.356
462.0	27.8936	1.4207	2.165	-14.237
464.0	27.8757	1.6109	2.155	-14.107
466.0	27.8549	1.8384	2.146	-13.970
468.0	27.8316	2.0780	2.137	-13.843
470.0	27.8051	2.2938	2.128	-13.740
472.0	27.7756	2.6056	2.119	-13.609
474.0	27.7424	2.9222	2.110	-13.490
476.0	27.7043	3.3045	2.101	-13.363
478.0	27.6626	3.6754	2.092	-13.252
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 15.3 - 13647.5/T; r^2 = 0.9996; \sigma_a = 0.2; \sigma_b = 87.8; \Delta_{cr}^g H(468.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 113.5 \pm 0.7$				
<i>Serie 2</i>				
458.0	27.9395	0.7763	2.183	-14.850
460.0	27.9293	0.9077	2.174	-14.689
462.0	27.9176	1.0228	2.165	-14.565
464.0	27.9047	1.1468	2.155	-14.446
466.0	27.8902	1.3151	2.146	-14.305
468.0	27.8735	1.4666	2.137	-14.192
470.0	27.8544	1.7065	2.128	-14.036
472.0	27.8329	1.8822	2.119	-13.934
474.0	27.8087	2.1284	2.110	-13.807
476.0	27.7816	2.4175	2.101	-13.675
478.0	27.7504	2.7087	2.092	-13.557
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 15.8 - 14020.5/T; r^2 = 0.9995; \sigma_a = 0.2; \sigma_b = 109.0; \Delta_{cr}^g H(468.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 116.6 \pm 0.9$				
<i>Serie 3</i>				
458.0	24.9283	0.7177	2.183	-14.928
460.0	24.9189	0.8334	2.174	-14.774
462.0	24.9083	0.9305	2.165	-14.660
464.0	24.8962	1.0687	2.155	-14.517
466.0	24.8826	1.2101	2.146	-14.388
468.0	24.8671	1.3673	2.137	-14.262
470.0	24.8496	1.5568	2.128	-14.128
472.0	24.8297	1.7460	2.119	-14.009
474.0	24.8072	1.9835	2.110	-13.877

476.0	24.7819	2.2271	2.101	-13.757
478.0	24.7534	2.5066	2.092	-13.635

Serie 3  $\ln(dm/dt \cdot T) = 15.9 - 14092.9/T$ ;  $r^2 = 0.9998$ ;  $\sigma_a = 0.1$ ;  $\sigma_b = 63.7$ ;  $\Delta_{cr}^{\#}H(468.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 117.2 \pm 0.5$

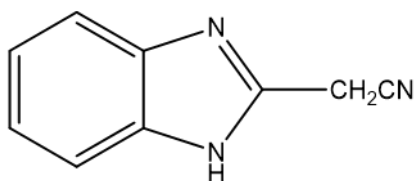
Serie 4

458.0	24.9731	0.7694	2.183	-14.858
460.0	24.9633	0.8664	2.174	-14.735
462.0	24.9522	0.9758	2.165	-14.612
464.0	24.9397	1.1031	2.155	-14.485
466.0	24.9256	1.2592	2.146	-14.349
468.0	24.9096	1.4188	2.137	-14.225
470.0	24.8914	1.5950	2.128	-14.104
472.0	24.8710	1.8070	2.119	-13.975
474.0	24.8480	2.0368	2.110	-13.851
476.0	24.8220	2.2906	2.101	-13.729
478.0	24.7927	2.5714	2.092	-13.609

Serie 4  $\ln(dm/dt \cdot T) = 15.2 - 13756.2/T$ ;  $r^2 = 0.9999$ ;  $\sigma_a = 0.1$ ;  $\sigma_b = 46.5$ ;  $\Delta_{cr}^{\#}H(468.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 114.4 \pm 0.4$

$$\langle \Delta_{cr}^{\#}H(2\text{cmbi}, 468.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 115.2 \pm 0.5$$

Las incertidumbres estándares  $u$  son  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ,  $u(m) = 0.1 \mu\text{g}$ , y la incertidumbre expandida combinada  $U_c$  es  $U_c(dm/dt) = 0.0666 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $U_c(1/T) = 0.001 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $U_c(\ln(dm/dt \cdot T)) = 0.020$  (con un factor de cobertura  $k = 1.96$  y un nivel de confianza del 0.95).



2-cianometilbencimidazol

**Tabla 33.** Datos experimentales y entalpías de vaporización del 1bi determinados por termogravimetría.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
<i>Serie 1</i>				
350	20.1469	6.5196	2.8571	-12.9905
352	20.0650	7.1275	2.8409	-12.8957
354	19.9751	7.8062	2.8249	-12.7991
356	19.8768	8.5561	2.8090	-12.7017
358	19.7693	9.3696	2.7933	-12.6053
360	19.6515	10.2386	2.7778	-12.5110
362	19.5230	11.1962	2.7624	-12.4160
364	19.3818	12.2670	2.7473	-12.3192
366	19.2286	13.3368	2.7322	-12.2301
368	19.0613	14.5102	2.7174	-12.1403
370	18.8798	15.7642	2.7027	-12.0520
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 4.5 - 6108.2/T$ ; $r^2 = 0.9999$ ; $\sigma_a = 0.1$ ; $\sigma_b = 13.3$ ; $\Delta_1^{\text{g}}H(360.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 50.8 \pm 0.1$				
<i>Serie 2</i>				
350	22.7555	6.2453	2.8571	-13.0335
352	22.6768	6.8527	2.8409	-12.9350
354	22.5905	7.4886	2.8249	-12.8406
356	22.4959	8.2316	2.8090	-12.7403
358	22.3926	9.0142	2.7933	-12.6439
360	22.2791	9.8574	2.7778	-12.5489
362	22.1551	10.8137	2.7624	-12.4508
364	22.0195	11.7761	2.7473	-12.3600
366	21.8713	12.9109	2.7322	-12.2626
368	21.7094	14.0536	2.7174	-12.1723
370	21.5329	15.3362	2.7027	-12.0795
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 4.6 - 6186.4/T$ ; $r^2 = 0.9999$ ; $\sigma_a = 0.1$ ; $\sigma_b = 15.1$ ; $\Delta_1^{\text{g}}H(360.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 51.4 \pm 0.1$				
<i>Serie 3</i>				
350	35.1057	6.5101	2.8571	-12.9920
352	35.0239	7.1327	2.8409	-12.8949
354	34.9341	7.7642	2.8249	-12.8044
356	34.8358	8.5310	2.8090	-12.7046
358	34.7290	9.3032	2.7933	-12.6124
360	34.6119	10.1578	2.7778	-12.5189
362	34.4845	11.0795	2.7624	-12.4265
364	34.3455	12.0825	2.7473	-12.3344
366	34.1937	13.1437	2.7322	-12.2447

368	34.0284	14.3061	2.7174	-12.1545
370	33.8491	15.5569	2.7027	-12.0653

Serie 3  $\ln(dm/dt \cdot T) = 4.2 - 6005.7/T$ ;  $r^2 = 0.9999$ ;  $\sigma_a = 0.1$ ;  $\sigma_b = 11.8$ ;  $\Delta_f^{\text{g}}H(360.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 49.9 \pm 0.1$

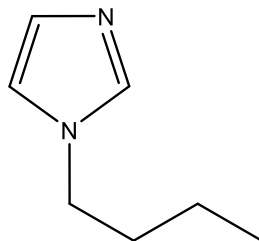
## Serie 4

350	30.2622	6.3385	2.8571	-13.0187
352	30.1822	6.9330	2.8409	-12.9233
354	30.0948	7.5872	2.8249	-12.8275
356	29.9992	8.3176	2.8090	-12.7300
358	29.8944	9.1049	2.7933	-12.6339
360	29.7801	9.9603	2.7778	-12.5386
362	29.6546	10.8785	2.7624	-12.4448
364	29.5181	11.8903	2.7473	-12.3504
366	29.3682	13.0048	2.7322	-12.2553
368	29.2060	14.1502	2.7174	-12.1655
370	29.0284	15.3910	2.7027	-12.0760

Serie 4  $\ln(dm/dt \cdot T) = 4.5 - 6128.5/T$ ;  $r^2 = 0.9999$ ;  $\sigma_a = 0.1$ ;  $\sigma_b = 14.3$ ;  $\Delta_f^{\text{g}}H(360.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 51.0 \pm 0.1$

$$\langle \Delta_f^{\text{g}}H(\mathbf{1bi}, 360.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{50.8 \pm 0.1}$$

Las incertidumbres estándares  $u$  son  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ,  $u(m) = 0.1 \mu\text{g}$ , y la incertidumbre expandida combinada  $U_c$  es  $U_c(dm/dt) = 0.066 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $U_c(1/T) = 0.001 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $U_c(\ln(dm/dt \cdot T)) = 0.020$  (con un factor de cobertura  $k = 1.96$  y un nivel de confianza del 0.95).



1-butylimidazol (1bi)

Tabla 34. Datos experimentales y entalpías de vaporización del 13api determinados por termogravimetría.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
<i>Serie 1</i>				
410	28.3252	13.1950	2.4390	-12.1273
412	28.1606	14.2936	2.4272	-12.0424
414	27.9824	15.3804	2.4155	-11.9643
416	27.7901	16.5872	2.4038	-11.8839
418	27.5830	17.8577	2.3923	-11.8053
420	27.3601	19.2394	2.3810	-11.7261
422	27.1206	20.6574	2.3697	-11.6502
424	26.8629	22.2099	2.3585	-11.5730
426	26.5861	23.8012	2.3474	-11.4991
428	26.2902	25.5135	2.3364	-11.4249
430	25.9724	27.3018	2.3256	-11.3525
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 4.5 - 6826.3/T; r^2 = 0.9999; \sigma_a = 0.1; \sigma_b = 13.8; \Delta_1^{\text{g}}H(420.0 \text{ K})/kJ \cdot \text{mol}^{-1} = 56.8 \pm 0.1$				
<i>Serie 2</i>				
410	24.2078	13.1377	2.4390	-12.1316
412	24.0439	14.2061	2.4272	-12.0486
414	23.8662	15.3228	2.4155	-11.9681
416	23.6750	16.4973	2.4038	-11.8894
418	23.4690	17.7442	2.3923	-11.8117
420	23.2479	19.1430	2.3810	-11.7311
422	23.0094	20.5424	2.3697	-11.6558
424	22.7537	22.0586	2.3585	-11.5798
426	22.4786	23.6244	2.3474	-11.5065
428	22.1844	25.3599	2.3364	-11.4310
430	21.8687	27.1308	2.3256	-11.3588
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 4.5 - 6808.4/T; r^2 = 0.9999; \sigma_a = 0.1; \sigma_b = 13.1; \Delta_1^{\text{g}}H(420.0 \text{ K})/kJ \cdot \text{mol}^{-1} = 56.6 \pm 0.1$				
<i>Serie 3</i>				
410	22.7559	12.6803	2.4390	-12.1671
412	22.5974	13.7190	2.4272	-12.0835
414	22.4260	14.8212	2.4155	-12.0013
416	22.2406	16.0001	2.4038	-11.9200
418	22.0412	17.2523	2.3923	-11.8398
420	21.8255	18.5730	2.3810	-11.7613
422	21.5938	19.9829	2.3697	-11.6834
424	21.3447	21.4871	2.3585	-11.6061
426	21.0771	23.0887	2.3474	-11.5295

428	20.7902	24.7219	2.3364	-11.4565
430	20.4825	26.4888	2.3256	-11.3828

Serie 3  $\ln(dm/dt \cdot T) = 4.7 - 6005.7/T$ ;  $r^2 = 0.9999$ ;  $\sigma_a = 0.1$ ;  $\sigma_b = 15.5$ ;  $\Delta_f^{\circ}H(420.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 57.5 \pm 0.1$

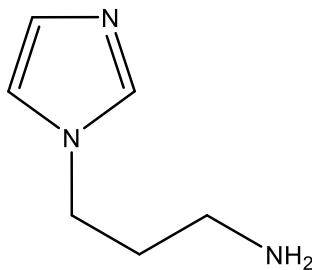
## Serie 4

410	24.5387	13.0187	2.4390	-12.1407
412	24.3759	14.0709	2.4272	-12.0581
414	24.2002	15.1858	2.4155	-11.9770
416	24.0107	16.3482	2.4038	-11.8985
418	23.8069	17.6415	2.3923	-11.8175
420	23.5872	18.9395	2.3810	-11.7418
422	23.3510	20.3736	2.3697	-11.6640
424	23.0972	21.8733	2.3585	-11.5883
426	22.8245	23.4627	2.3474	-11.5134
428	22.5323	25.1446	2.3364	-11.4395
430	22.2191	26.9075	2.3256	-11.3671

Serie 4  $\ln(dm/dt \cdot T) = 4.5 - 6819.2/T$ ;  $r^2 = 0.9999$ ;  $\sigma_a = 0.1$ ;  $\sigma_b = 13.0$ ;  $\Delta_f^{\circ}H(420.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 56.7 \pm 0.1$

$$\langle \Delta_f^{\circ}H(13\text{api}, 420.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 56.8 \pm 0.1$$

Las incertidumbres estándares  $u$  son  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ,  $u(m) = 0.1 \mu\text{g}$ , y la incertidumbre expandida combinada  $U_c$  es  $U_c(dm/dt) = 0.066 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $U_c(1/T) = 0.001 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $U_c(\ln(dm/dt \cdot T)) = 0.020$  (con un factor de cobertura  $k = 1.96$  y un nivel de confianza del 0.95).



1-(3-aminopropil)imidazol (13api)

Tabla 35. Datos experimentales y entalpías de vaporización del 12dmi determinados por termogravimetría.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
<i>Serie 1</i>				
346.0	30.9542	12.9641	2.890	-12.315
348.0	30.7930	13.8876	2.874	-12.240
350.0	30.6209	14.8253	2.857	-12.169
352.0	30.4367	15.7958	2.841	-12.100
354.0	30.2410	16.8251	2.825	-12.031
356.0	30.0332	17.8986	2.809	-11.964
358.0	29.8120	19.0180	2.793	-11.897
360.0	29.5762	20.2061	2.778	-11.831
362.0	29.3269	21.4865	2.762	-11.764
364.0	29.0604	22.8351	2.747	-11.698
366.0	28.7779	24.2765	2.732	-11.631
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 0.1 - 4302.0/T; r^2 = 0.9999; \sigma_a = 0.1; \sigma_b = 9.1; \Delta_1^{\text{g}}H(356.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 35.8 \pm 0.1$				
<i>Serie 2</i>				
346.0	32.5139	12.5069	2.890	-12.351
348.0	32.3581	13.4323	2.874	-12.273
350.0	32.1909	14.3826	2.857	-12.199
352.0	32.0114	15.4072	2.841	-12.125
354.0	31.8203	16.4673	2.825	-12.053
356.0	31.6162	17.5899	2.809	-11.981
358.0	31.3979	18.7716	2.793	-11.910
360.0	31.1652	20.0202	2.778	-11.840
362.0	30.9171	21.3600	2.762	-11.770
364.0	30.6523	22.7722	2.747	-11.701
366.0	30.3700	24.3011	2.732	-11.630
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 0.8 - 4543.8/T; r^2 = 0.9999; \sigma_a = 0.1; \sigma_b = 6.4; \Delta_1^{\text{g}}H(356.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 37.8 \pm 0.1$				
<i>Serie 3</i>				
346.0	31.3906	12.2276	2.890	-12.373
348.0	31.2382	13.1456	2.874	-12.295
350.0	31.0748	14.0987	2.857	-12.219
352.0	30.8988	15.1336	2.841	-12.143
354.0	30.7106	16.2172	2.825	-12.068
356.0	30.5094	17.3527	2.809	-11.995
358.0	30.2938	18.5637	2.793	-11.922
360.0	30.0629	19.8742	2.778	-11.848
362.0	29.8162	21.2426	2.762	-11.776

364.0	29.5526	22.7386	2.747	-11.702
366.0	29.2694	24.3234	2.732	-11.629

Serie 3  $\ln(dm/dt \cdot T) = 1.2 - 4696.9/T$ ;  $r^2 = 0.9999$ ;  $\sigma_a = 0.1$ ;  $\sigma_b = 10.3$ ;  $\Delta_f^{\circ}H(420.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 57.5 \pm 0.1$

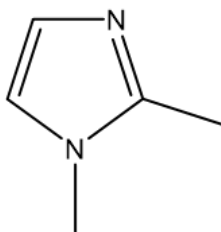
## Serie 4

346.0	38.1957	13.0972	2.890	-12.304
348.0	38.0327	13.9560	2.874	-12.235
350.0	37.8590	14.9491	2.857	-12.161
352.0	37.6736	16.0314	2.841	-12.085
354.0	37.4745	17.1073	2.825	-12.014
356.0	37.2621	18.2883	2.809	-11.942
358.0	37.0361	19.5022	2.793	-11.872
360.0	36.7946	20.7931	2.778	-11.803
362.0	36.5371	22.1476	2.762	-11.734
364.0	36.2637	23.5492	2.747	-11.667
366.0	35.9723	25.0685	2.732	-11.599

Serie 4  $\ln(dm/dt \cdot T) = 0.7 - 4483.5/T$ ;  $r^2 = 0.9999$ ;  $\sigma_a = 0.1$ ;  $\sigma_b = 9.0$ ;  $\Delta_f^{\circ}H(356.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 37.3 \pm 0.1$

$$\langle \Delta_f^{\circ}H(12\text{dmi}, 356.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 37.5 \pm 0.1$$

Las incertidumbres estándares  $u$  son  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ ,  $u(m) = 0.1 \mu\text{g}$ , y la incertidumbre expandida combinada  $U_c$  es  $U_c(dm/dt) = 0.066 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $U_c(1/T) = 0.001 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $U_c(\ln(dm/dt \cdot T)) = 0.020$  (con un factor de cobertura  $k = 1.96$  y un nivel de confianza del 0.95).



1,2-dimetilimidazol

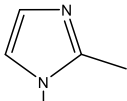
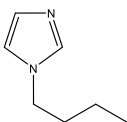
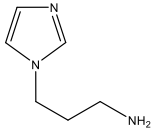
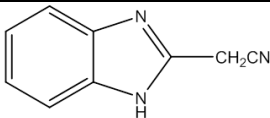
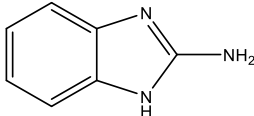
El siguiente paso es calcular las entalpías de cambio de fase a 298.15 K para cada compuesto estudiado. Para esto se utilizaron las ecuaciones semiempíricas reportadas por Chickos y colaboradores en el año de 1993 [86]. Dichas expresiones se muestran en las ecuaciones (86) y (87), las cuales corresponden a la entalpía de sublimación a 298.15 K, y a la entalpía de vaporización a 298.15 K, respectivamente.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(T_{\text{sub}}) - [-0.032(T_{\text{sub}} - 298.15 \text{ K})] \quad (86)$$

$$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H(T_{\text{vap}}) - [-0.0642(T_{\text{vap}} - 298.15 \text{ K})] \quad (87)$$

En la Tabla 36 se reportan las temperaturas medias experimentales a las que se llevó a cabo los procesos de cambio de fase, los valores de las entalpías de cambio de fase (sublimación y vaporización) a temperatura media experimental y las entalpías de cambio de fase a 298.15 K, estas últimas en orden creciente para los compuestos estudiados por termogravimetría.

**Tabla 36.** Entalpías de cambio de fase (sublimación y vaporización) obtenidas por termogravimetría de los cinco compuestos estudiados.

Estructura molecular	$T_{\text{sub,vap}}^a$ K	$\frac{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H^{\circ}(T_{\text{sub,vap}})^b}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H^{\circ}(298.15 \text{ K})^c}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	
<i>Derivados del imidazol</i>				
1,2-dimetilimidazol (12dmi) (l)		356.0	37.5 ± 0.1	41.2 ± 0.2 <sup>d</sup>
1-butimidazol (1bi) (l)		360.0	50.8 ± 0.1	54.8 ± 0.2 <sup>d</sup>
1-(3-aminopropil)imidazol (13api) (l)		420.0	56.8 ± 0.1	64.6 ± 0.2 <sup>d</sup>
<i>Derivados del bencimidazol</i>				
2-cianometilbencimidazol (2cmbi) (s)		468.0	115.2 ± 0.5	120.6 ± 1.0 <sup>e</sup>
2-aminobencimidazol (2abi) (s)		490.0	118.4 ± 0.6	124.5 ± 1.2 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ .

<sup>b</sup>Valor medio e incertidumbres estándar (es decir, desviación estándar de la media).

<sup>c</sup>Las incertidumbres corresponden a la incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k = 1.96$  para un nivel de confianza del 0.95 [81].

<sup>d</sup>Entalpía asociada al proceso de vaporización.

<sup>e</sup>Entalpía asociada al proceso de sublimación.

Haciendo un análisis de los datos mostrados en la tabla anterior se puede destacar lo siguiente: 1) De manera general, el proceso de vaporización de 1 mol de una sustancia a presión constante y a 298.15 K requiere menos energía en forma de calor para llevarse a cabo, que el proceso de sublimación de 1 mol de una sustancia en las mismas condiciones. 2) Se requiere de menor energía en forma de calor para vaporizar, a presión constante y a 298.15 K, 1 mol del 1,2-dimetilimidazol, seguido por 1 mol de 1-butilimidazol, y finalmente por 1 mol de 1-(3-aminopropil)imidazol. 3) Se puede observar que la entalpía de sublimación de los dos compuestos derivados del bencimidazol (2cmbi y 2abi), sigue la misma tendencia que la temperatura de fusión. Esto puede confirmar el hecho de la posible presencia del enlace de hidrógeno intermolecular del 2abi formado por el nitrógeno del grupo amino y los hidrógenos de este mismo grupo de moléculas vecinas en la red cristalina.

### 3.5. Entalpías de formación en fase gaseosa.

Si se llevan a cabo los procesos de cambio de fase mostrados en la ecuación (88) para sublimación y en la ecuación (89) para vaporización de una sustancia A, es necesario conocer las entalpías de formación en cada fase del compuesto A para poder utilizar la ley de Hess y calcular la entalpía de cambio de fase correspondiente.



Las expresiones que resultan de aplicar la ley de Hess a los procesos antes mencionados se muestran en las ecuaciones (90) y (91) respectivamente.

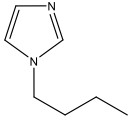
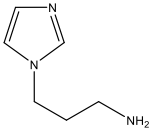
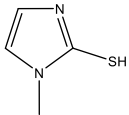
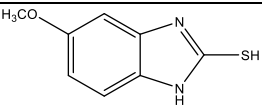
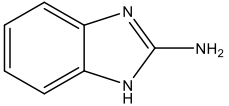
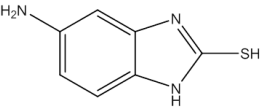
$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^{\circ} = \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(A(\text{g})) - \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(A(\text{cr})) \quad (90)$$

$$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H^{\circ} = \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(A(\text{g})) - \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(A(\text{l})) \quad (91)$$

En este trabajo se determinaron experimentalmente las entalpías de formación molar estándar en fase condensada y las entalpías de cambio de fase molar estándar, ambas a 298.15 K, de tres compuestos derivadas del imidazol: 1bi, 13api y 2m1mi; así como de tres compuestos derivados del bencimidazol: 2abi, 2m5abi y 2m5mbi.

La Tabla 37 muestra los valores de entalpías de formación molar estándar en fase condensada, entalpías de cambio de fase molar estándar y entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa, todas a 298.15 K, de los seis compuestos estudiados.

**Tabla 37.** Resultados de entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K y  $p^\circ = 0.1$  MPa de los compuestos estudiados.

Nombre	Estructura molecular	Fase	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{cr}, \text{l})^a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}, \text{l}}^\circ H^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{g})^b}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
<i>Derivados del imidazol</i>					
1bi		Líquida	$-(11.0 \pm 1.5)$	$54.8 \pm 0.2^d$	$43.8 \pm 1.5$
13api		Líquida	$35.8 \pm 2.0$	$64.6 \pm 0.2^d$	$100.4 \pm 2.0$
2m1mi		Cristalina	$5.3 \pm 1.1$	$111.0 \pm 2.0^c$	$116.3 \pm 2.3$
<i>Derivados del bencimidazol</i>					
2m5mbi		Cristalina	$-(125.0 \pm 1.7)$	$144.6 \pm 2.2^c$	$19.6 \pm 2.8$
2abi		Cristalina	$36.6 \pm 1.0$	$124.5 \pm 1.2^d$	$161.1 \pm 1.6$
2m5abi		Cristalina	$22.1 \pm 1.5$	$152.5 \pm 3.4^c$	$174.6 \pm 3.7$

<sup>a</sup>La incertidumbre asociada corresponde a la incertidumbre expandida e incluye la contribución de la calibración con ácido benzoico y de la energía de combustión de los materiales auxiliares, con un nivel de confianza del 0.95 a un factor de cobertura  $k = 2$  [83].

<sup>b</sup>Las incertidumbres fueron calculadas por el método de la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados.

<sup>c</sup>Las incertidumbres corresponden a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre combinada estándar (la cual incluye la contribución de las incertidumbres de la calibración) y el factor de cobertura  $k = 2.57$  para un nivel de confianza del 0.95 [81]. La entalpía está asociada a un proceso de sublimación.

<sup>d</sup>Las incertidumbres corresponden a la incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k = 1.96$  para un nivel de confianza del 0.95 [81]. Para el 1bi y el 13api la entalpía está asociada a un proceso de vaporización, y para el 2abi la entalpía está asociada a un proceso de sublimación.

La entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa se puede entender como la energía en forma de calor que se libera o se absorbe durante la formación de un mol de una sustancia en fase gaseosa a presión constante a partir de las especies elementales que lo componen. Con esto y analizando los datos de la Tabla 37, para los derivados del imidazol se necesita más energía para formar un mol de 2-mercapto-2-metilimidazol (2m1mi), seguido por el 1-(3-aminopropil)imidazol (13ai) y finalmente el 1-butilimidazol (1bi). En el caso de los derivados del bencimidazol, es más costoso, energéticamente, formar un mol de 2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi), seguido por el 2-aminobencimidazol (2abi) y finalmente el 2-mercapto-5-

metoxibencimidazol (2m5mbi). Este comportamiento puede ser atribuido a las sustituciones correspondientes en cada molécula. Todos los grupos funcionales presentes en cada compuesto estudiado son activadores de sistemas aromáticos, unos con mayor fuerza que otros.

Haciendo una comparación entre los grupos funcionales presentes en los derivados del imidazol, se puede observar que el aminopropilo del 13api activará más al imidazol que el grupo butilo del 1bi, esto hace que el 13api tenga una reactividad mayor y por lo tanto menor estabilidad relativa en fase gaseosa que el 1bi. Por tal motivo, la diferencia en los valores de entalpías de formación en fase gaseosa es muy marcada. En el caso del 2m1mi, los sustituyentes corresponden a un grupo metilo y un grupo mercapto. Este último es un activador fuerte provocando que el sistema aromático tenga mayor reactividad y por lo tanto menor estabilidad relativa, y así el valor de la entalpía de formación en fase gaseosa sea el más grande de los tres derivados del imidazol.

Con respecto a los derivados del bencimidazol, se puede observar que el 2m5mbi tiene el valor de entalpía de formación en fase gaseosa más pequeño, lo que indica que a pesar de los grupos activadores presentes en el sistema aromático, la molécula es estabilizada por la deslocalización electrónica a lo largo de toda la estructura. Este fenómeno se logra observar en las otras dos moléculas pero con menor intensidad. En ese caso, la presencia del grupo mercapto como activador fuerte desestabiliza al 2m5abi haciendo que el valor de la entalpía de formación sea mayor al del 2abi.

### 3.6. Cálculos *Ab initio*.

#### 3.6.1. Energías a 0 K y entalpías a 298 K obtenidas con G3 y G4.

Por otra parte, se realizaron cálculos mecanocuánticos haciendo uso de la metodología Gaussian-n ( $n = 3$  y 4) para obtener la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K de los compuestos estudiados. Se llevó a cabo un análisis conformacional de cada molécula obtenido los siguientes resultados: para el 1-butimidazol se obtuvieron 8 confórmeros (Figura 39), para el 1-(3-aminopropil)imidazol se obtuvieron 15 confórmeros (Figura 40), para el 1,2-dimetilimidazol y el 2-aminobencimidazol únicamente hay se encontró un confórmero (Figura 41), y para el 2-cianometilbencimidazol se obtuvieron dos confórmeros (Figura 42). Se determinó la energía a 0 K y la entalpía a 298 K de cada confórmero con los métodos G3 y G4 obteniendo estructuras optimizadas iguales a las mostradas en las Figuras 39, 40, 41 y 42, para cada método. La Tabla 38 muestra los resultados de energías a 0 K y de entalpías a 298 K con G3 y G4 para cada confórmero.

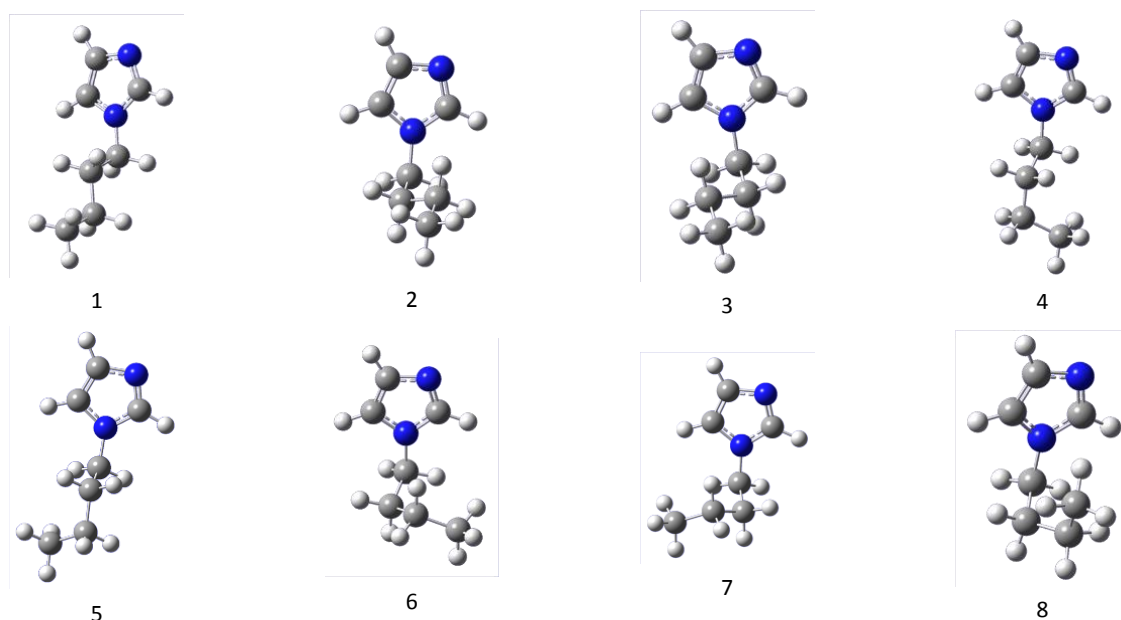
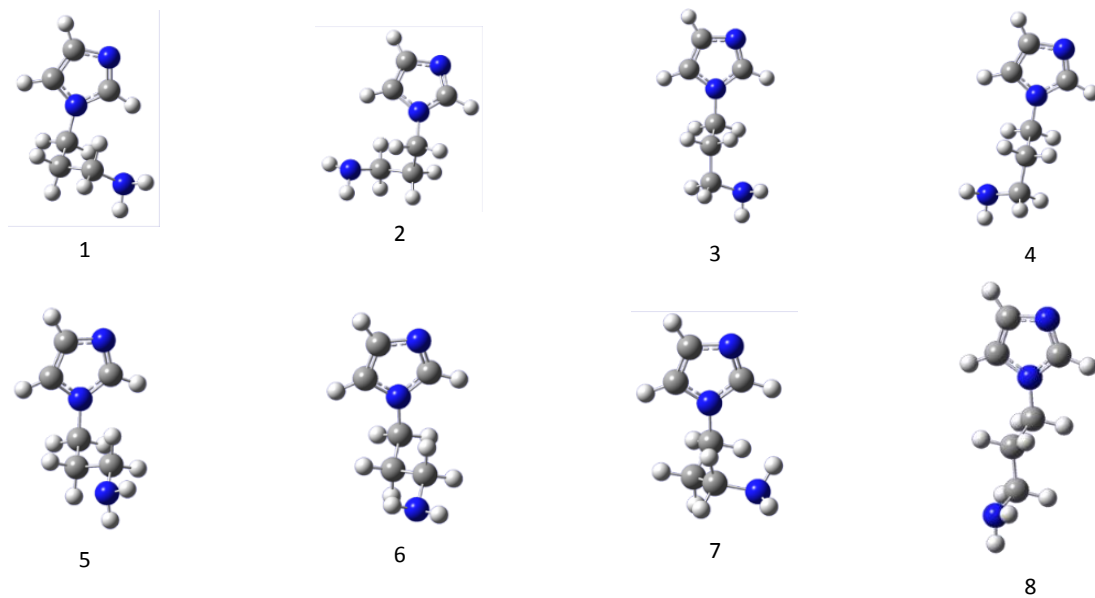


Figura 39. Confórmers del 1-butimidazol.



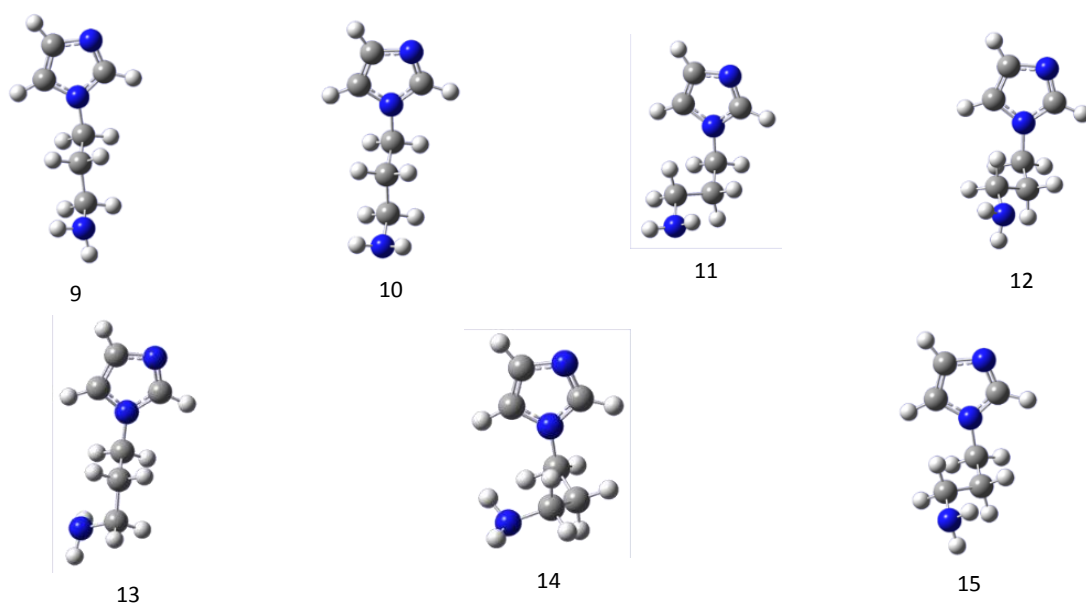


Figura 40. Confórmeros del 1-(3-aminopropil)imidazol.

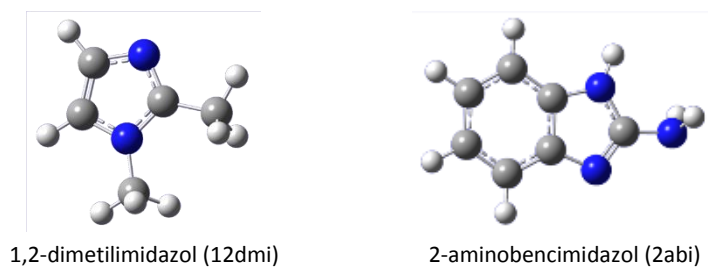


Figura 41. Confórmeros del 12dmi y 2abi.

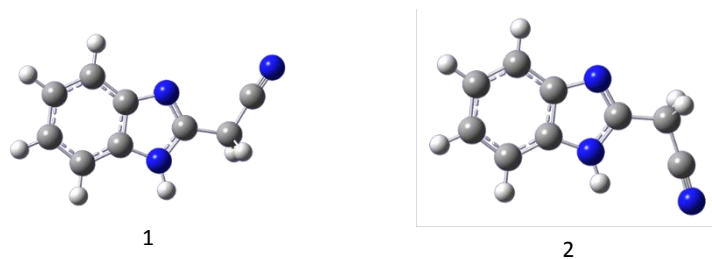


Figura 42. Confórmeros del 2-cianometilbencimidazol.

**Tabla 38.** Resultados de energías (0 K) y entalpías (298 K) calculadas a los niveles G3 y G4 para las moléculas no azufradas en hartrees. (1 hartree = 2625.5 kJ·mol<sup>-1</sup>)

Confórmero	G3		G4	
	$E_0$	$H_{298}$	$E_0$	$H_{298}$
<i>1-butylimidazol</i>				
1	-383.140871	-383.130460	-383.211498	-383.201200
2	-383.142038	-383.131757	-383.212411	-383.202207
3	-383.141283	-383.130993	-383.211631	-383.201462
4	-383.139833	-383.129467	-383.210390	-383.200137
5	-383.139750	-383.129382	-383.210313	-383.200050
6	-383.141563	-383.131356	-383.211655	-383.201516
7	-383.140780	-383.130560	-383.210812	-383.200720
8	-383.140536	-383.130319	-383.210341	-383.200242
<i>1-(3-aminopropil)imidazol</i>				
1	-399.183559	-399.173589	-399.257239	-399.247256
2	-399.182843	-399.172890	-399.256563	-399.246672
3	-399.181105	-399.170959	-399.255060	-399.244997
4	-399.180894	-399.170727	-399.254864	-399.244767
5	-399.181085	-399.170967	-399.254750	-399.244687
6	-399.180886	-399.170742	-399.254589	-399.244506
7	-399.181807	-399.171699	-399.255345	-399.245330
8	-399.179576	-399.169313	-399.253508	-399.243342
9	-399.179403	-399.169133	-399.253421	-399.243209
10	-399.179426	-399.169162	-399.253267	-399.243102
11	-399.180168	-399.170011	-399.253875	-399.243799
12	-399.180245	-399.170104	-399.253868	-399.243824
13	-399.179437	-399.169205	-399.253387	-399.243267
14	-399.180986	-399.170840	-399.254510	-399.244467
15	-399.179834	-399.169690	-399.253456	-399.243414
<i>1,2-dimetilimidazol</i>				
1	-304.604337	-304.596134	-304.660313	-304.652222
<i>2-aminobencimidazol</i>				
1	-434.928312	-434.919603	-435.006322	-434.997736
<i>2-cianometilbencimidazol</i>				
1	-511.082327	-511.071670	-511.173509	-511.163109
2	-	-	-511.168205	-511.157693





Figura 46. Confórmeros del 2-mercapto-5-metoxibencimidazol.

Tabla 39. Resultados de energías (0 K) y entalpías (298 K) calculadas a los niveles G3 y G4 para las moléculas azufradas en hartrees. (1 hartree = 2625.5 kJ·mol<sup>-1</sup>)

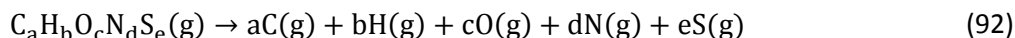
Confórmero	G3		G4	
	$E_0$	$H_{298}$	$E_0$	$H_{298}$
<i>2-mercapto-1-metilimidazol</i>				
Tiol	-663.380685	-663.372331	-663.449563	-663.441282
Tiona	-663.393447	-663.385652	-663.461600	-663.453817
<i>2-mercapto-5-aminobencimidazol</i>				
1 tiol	-832.976561	-832.965654	-833.074188	-833.063516
2 tiol	-832.976923	-832.966055	-833.074667	-833.063935
3 tional	-	-	-833.072099	-833.061412
1 tiona	-832.991151	-832.980873	-833.087838	-833.077768
<i>2-mercapto-5-metoxibencimidazol</i>				
1 tiol	-892.101898	-892.089951	-892.210238	-892.198476
2 tiol	-892.100327	-892.088333	-892.208564	-892.196801
3 tiol	-892.101351	-892.089416	-892.209787	-892.197987
4 tiol	-892.101052	-892.089104	-892.209462	-892.197638
1 tiona	-892.115264	-892.103916	-892.222706	-892.211543
2 tiona	-892.115333	-892.103970	-892.222735	-892.211560

### 3.6.2. Entalpías de formación en fase gaseosa.

El siguiente paso es determinar las entalpías de formación en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K. Para ello, en este trabajo se utilizaron dos métodos: 1) por reacciones de atomización [87, 88] y 2) por reacciones isodérmicas [89, 90], descritos en el capítulo 1.

#### Método de Reacción de Atomización

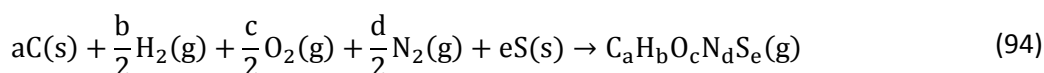
La ecuación (92) muestra la reacción de atomización general de una molécula en fase gaseosa cuya fórmula condensada sea  $C_aH_bO_cN_dS_e(g)$ .



Haciendo uso de la reacción mostrada en la ecuación (92) aplicada a cada molécula en estudio, la ley de Hess, y las energías a 0 K G3 y G4 mostradas anteriormente, se calculó la entalpía de atomización a 0 K. Una vez obteniendo este valor, se calcula la entalpía de formación a 0 K para cada molécula usando los valores de la Tabla 8 (sección 1.8.1.2).

El siguiente paso es obtener las entalpías de formación a 298.15 K. La ecuación para determinar la entalpía de formación se muestra en la expresión (93). Para utilizar dicha ecuación es necesario contar con las reacciones de formación de cada compuesto. La ecuaciones (94) muestra una expresión general de reacción de formación para moléculas cuya fórmula condensada sea  $C_aH_bO_cN_dS_e(g)$ . De igual forma es necesario contar con los valores de  $\Delta H_T^{\text{exp}}$  mostrados en la Tabla 9 (sección 1.8.1.2) y los valores de  $\Delta H_T^{\text{calc}}$  para cada molécula.

$$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) + \Delta H_T^{\text{calc}} - \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{T_i}^{\text{exp}}(r, 298.15 \text{ K}) \quad (93)$$



La Tabla 40 muestra los resultados de las entalpías de atomización y formación a 0 K, así como las entalpías de formación a 298.15 K de cada conformero para cada molécula estudiada.

**Tabla 40.** Resultados de entalpías de atomización y formación a 0 K y entalpía de formación a  $T = 298.15 \text{ K}$  de cada conformero estudiado.

Conformero	$\frac{\Delta_a H^\circ(0 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$		$\frac{\Delta_f H^\circ(0 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$		$\frac{\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	
	G3	G4	G3	G4	G3	G4
<i>1-butylimidazol</i>						
1	8417.7	8422.5	94.7	89.9	55.2	50.2
2	8420.8	8424.9	91.7	87.6	51.8	47.5
3	8418.8	8422.8	93.6	89.6	53.8	49.5
4	8415.0	8419.6	97.5	92.9	57.8	52.9
5	8414.8	8419.4	97.7	93.1	58.1	53.2
6	8419.5	8422.9	92.9	89.5	52.9	49.3
7	8417.5	8420.7	95.0	91.7	55.0	51.4
8	8416.8	8419.4	95.6	93.0	55.6	52.7

**Tabla 40.** Resultados de entalpías de atomización y formación a 0 K y entalpía de formación a  $T = 298.15$  K de cada conformero estudiado (Continuación).

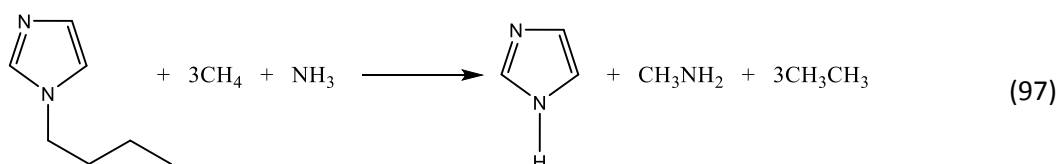
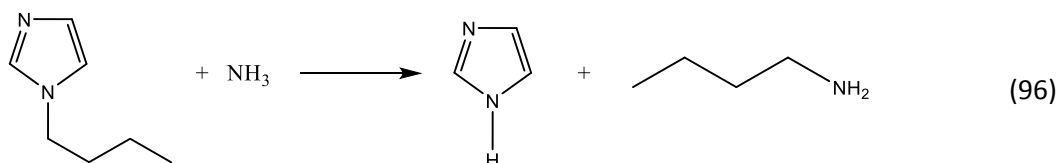
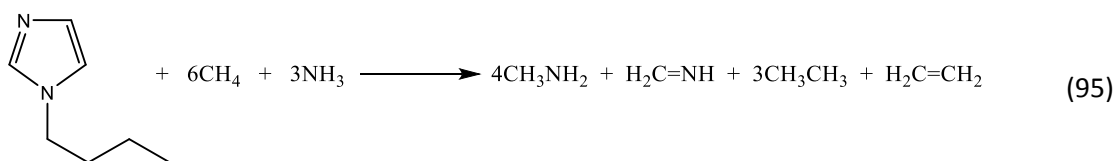
Conformero	$\Delta_a H^\circ(0\text{ K})$ kJ · mol <sup>-1</sup>		$\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$ kJ · mol <sup>-1</sup>		$\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	
	G3	G4	G3	G4	G3	G4
<i>1-(3-aminopropil)imidazol</i>						
1	7911.1	7917.5	144.8	138.5	105.1	98.8
2	7909.3	7915.7	146.7	140.3	107.0	100.4
3	7904.7	7911.8	151.3	144.2	112.0	104.8
4	7904.1	7911.3	151.8	144.7	112.7	105.4
5	7904.6	7911.0	151.3	145.0	112.0	105.6
6	7904.1	7910.5	151.9	145.5	112.6	106.0
7	7906.5	7912.5	149.4	143.5	110.1	103.9
8	7900.7	7907.7	155.3	148.3	116.4	109.1
9	7900.2	7907.5	155.8	148.5	116.8	109.5
10	7900.3	7907.1	155.7	148.9	116.8	109.7
11	7902.2	7908.7	153.7	147.3	114.5	107.9
12	7902.4	7908.6	153.5	147.3	114.3	107.8
13	7900.3	7907.4	155.7	148.6	116.7	109.3
14	7904.4	7910.3	151.6	145.7	112.4	106.1
15	7901.4	7907.6	154.6	148.4	115.4	108.9
<i>1,2-dimetilimidazol</i>						
1	6114.9	6119.5	111.0	106.4	84.7	79.9
<i>2-aminobencimidazol</i>						
1	7703.9	7709.0	199.2	194.0	172.1	166.6
<i>2-cianometilbencimidazol</i>						
1	9012.9	9018.7	312.6	306.7	288.5	281.9
2	-	9004.8	-	320.6	-	296.1
<i>2-mercapto-1-metilimidazol</i>						
1 tiol	5182.7	5190.2	174.6	167.1	153.8	146.1
1 tiona	5216.3	5221.8	141.1	135.5	118.8	113.2

**Tabla 40.** Resultados de entalpías de atomización y formación a 0 K y entalpía de formación a  $T = 298.15$  K de cada conformero estudiado. (Continuación)

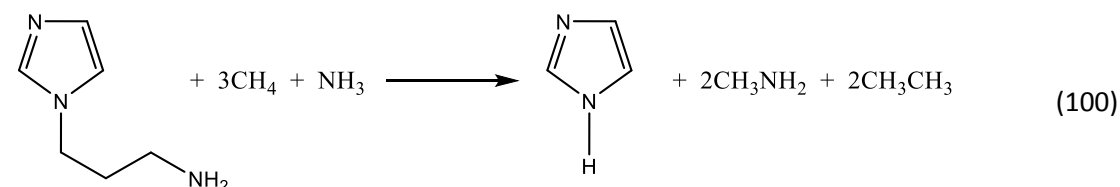
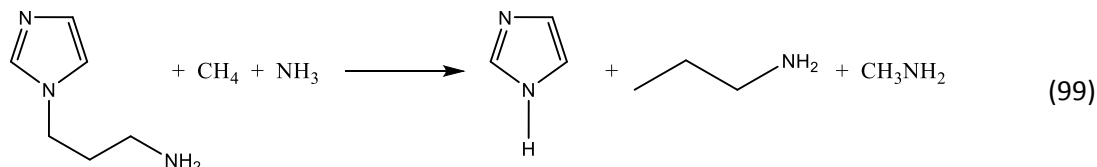
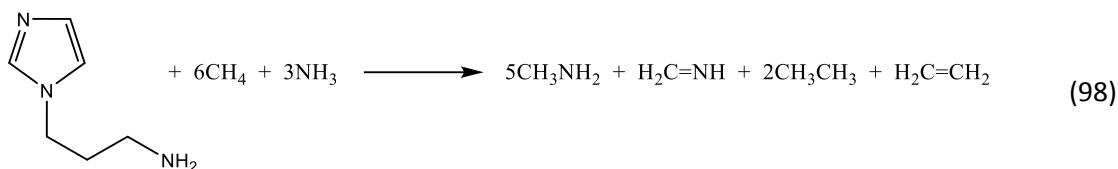
Conformero	$\Delta_a H^\circ(0\text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	G3	G4	G3	G4	G3	G4
<i>2-mercapto-5-aminobencimidazol</i>						
1 tiol	7932.6	7939.2	245.1	238.5	219.3	212.1
2 tiol	7933.6	7940.5	244.2	237.3	218.3	211.0
3 tiol		7933.8		244.0		217.7
1 tiona	7970.9	7975.1	206.8	202.7	179.4	174.7
<i>2-mercapto-5-metoxibencimidazol</i>						
1 tiol	8799.0	8802.0	82.0	78.9	53.7	50.1
2 tiol	8794.8	8797.7	86.1	83.3	57.9	54.5
3 tiol	8797.5	8800.9	83.4	80.1	55.1	51.4
4 tiol	8796.8	8800.0	84.2	81.0	55.9	52.3
1 tiona	8834.1	8834.8	46.9	46.2	17.0	15.8
2 tiona	8834.2	8834.9	46.7	46.1	16.9	15.8

### Método de Reacciones Isodésmicas

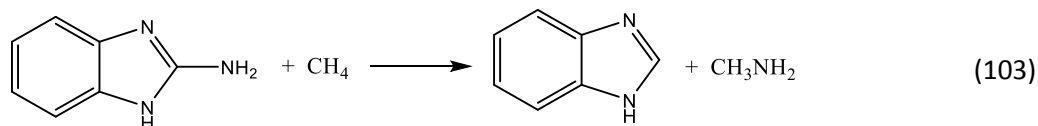
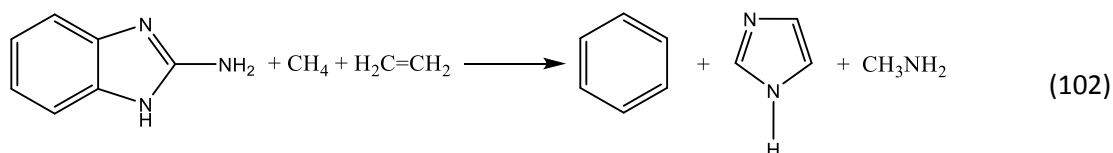
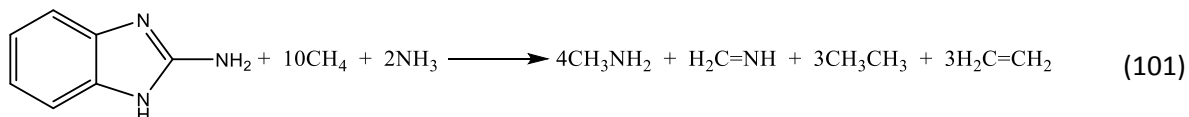
Las ecuaciones (95), (96) y (97) corresponden a las reacciones isodésmicas propuestas para el 1-butylimidazol:



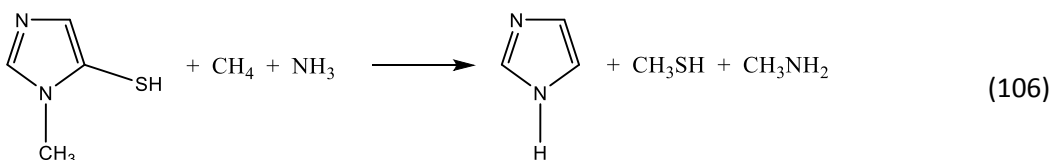
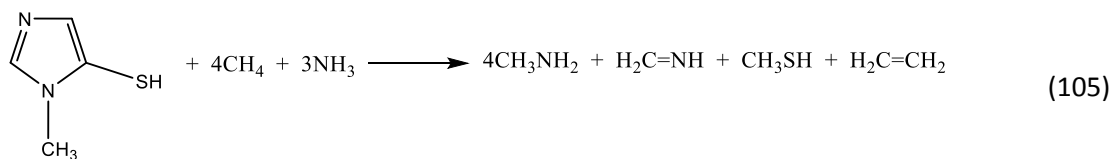
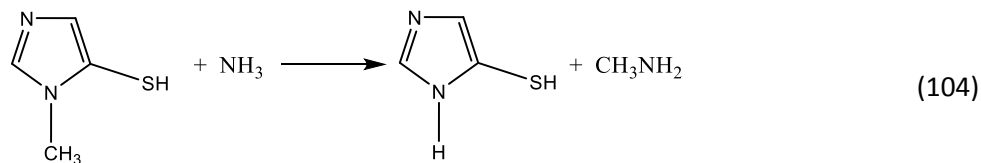
Las ecuaciones (98), (99) y (100) corresponden a las reacciones isodésmicas propuestas para el 1-(3-aminopropil)imidazol:



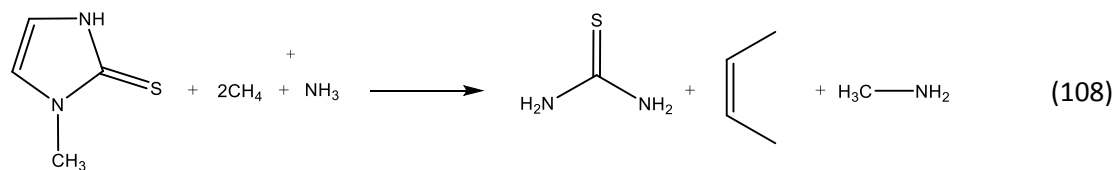
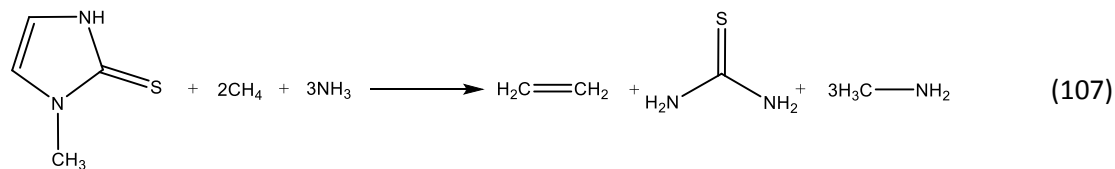
Las ecuaciones (101), (102) y (103) corresponden a las reacciones isodésmicas propuestas para el 2-aminobencimidazol:



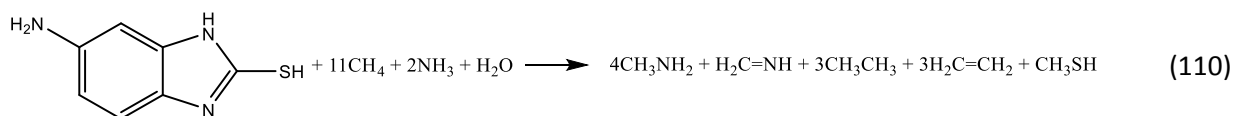
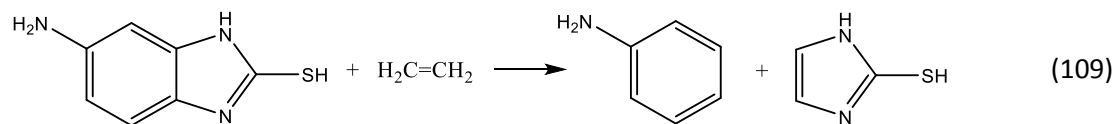
Las ecuaciones (104), (105) y (106) corresponden a las reacciones isodésmicas propuestas para el 2-mercapto-1-metilimidazol en forma tiol:

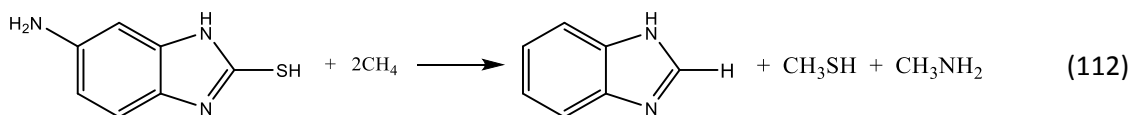
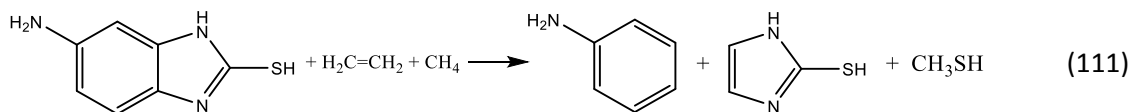


Las ecuaciones (107) y (108) corresponden a las reacciones isodésmicas propuestas para el 2-mercapto-1-metilimidazol en forma tiona:

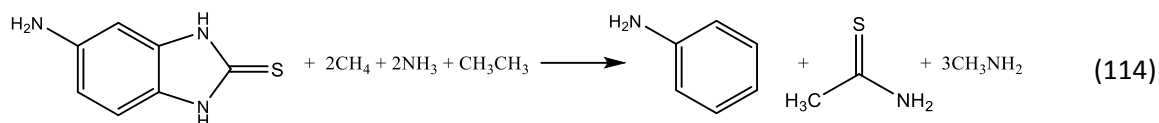
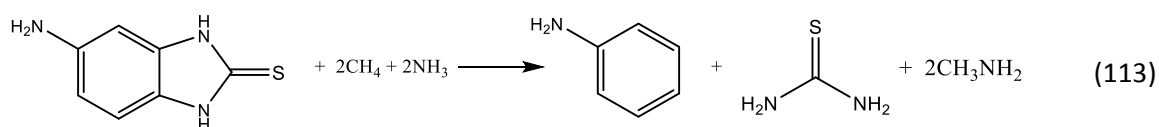


Las ecuaciones (109) a (112) corresponden a las reacciones isodésmicas propuestas para el 2-mercapto-5-aminobencimidazol en forma tiol:

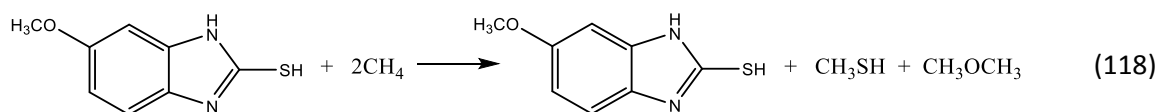
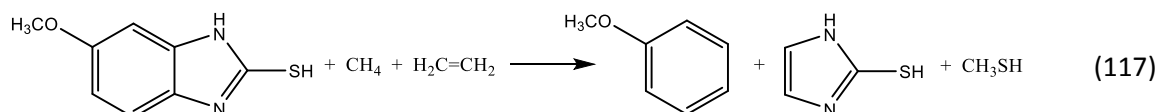
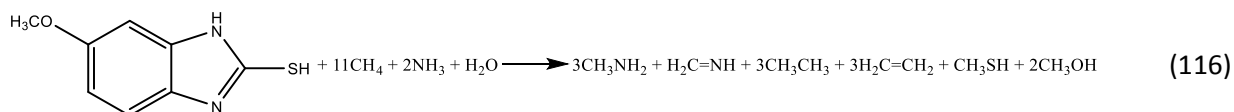
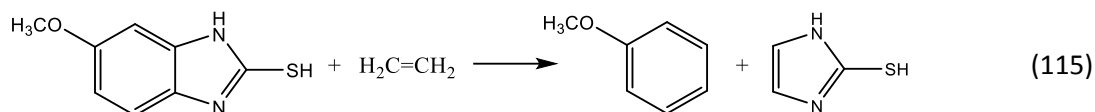




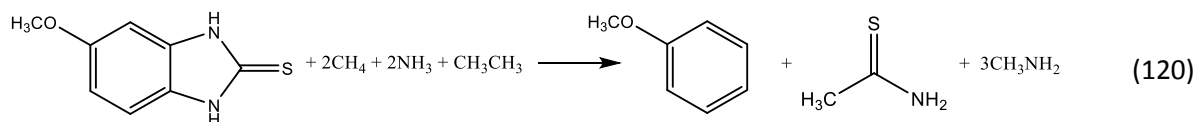
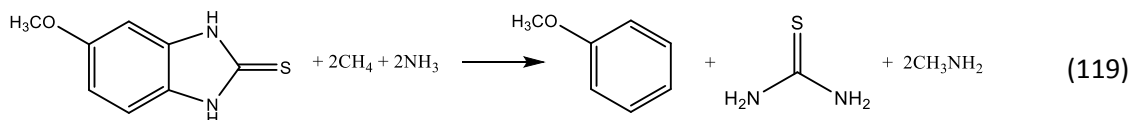
Las ecuaciones (113) y (114) corresponden a las reacciones isodésmicas propuestas para el 2-mercapto-5-aminobencimidazol en forma tiona:



Las ecuaciones (115) a (118) corresponden a las reacciones isodésmicas propuestas para el 2-mercapto-5-metoxibencimidazol en forma tiol:



Las ecuaciones (119) y (120) corresponden a las reacciones isodésmicas propuestas para el 2-mercapto-5-metoxibencimidazol en forma tiona:



La Tabla 41 muestra los resultados de las entalpías de reacción para cada reacción isodérmica mostrada anteriormente, así como los resultados de las entalpías de formación, ambas a 298.15 K para cada conformero.

**Tabla 41.** Resultados de entalpías de las reacciones isodérmicas y entalpías de formación a  $T = 298.15 \text{ K}$  de los conformeros estudiados.

Conformero	$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	G3	G4	G3	G4
<i>1-butylimidazol – reacción (95)</i>				
1	338.6	336.1	41.2	43.7
2	342.0	338.8	37.8	41.0
3	340.0	336.8	39.8	43.0
4	336.0	333.3	43.8	46.5
5	335.8	333.1	44.0	46.7
6	341.0	336.9	38.8	42.9
7	338.9	334.9	40.9	44.9
8	338.2	333.6	41.6	46.2
<i>1-butylimidazol – reacción (96)</i>				
1	35.4	33.8	51.6	53.2
2	38.8	36.4	48.2	50.6
3	36.8	34.4	50.2	52.6
4	32.8	31.0	54.2	56.0
5	32.6	30.7	54.4	56.3
6	37.8	34.6	49.2	52.4
7	35.7	32.5	51.3	54.5
8	35.0	31.2	52.0	55.8

**Tabla 41.** Resultados de entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a  $T = 298.15 \text{ K}$  de los conformémeros estudiados. (Continuación)

Confórmero	$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	G3	G4	G3	G4
<i>1-butylimidazol – reacción (97)</i>				
1	77.5	76.7	49.7	50.5
2	80.9	79.3	46.3	47.9
3	78.9	77.4	48.3	49.8
4	74.9	73.9	52.3	53.3
5	74.7	73.7	52.5	53.5
6	79.9	77.5	47.3	49.7
7	77.8	75.4	49.4	51.8
8	77.2	74.2	50.0	53.0
<i>1-(3-aminopropil)imidazol – reacción (98)</i>				
1	355.2	351.3	85.0	88.9
2	353.4	349.8	86.8	90.4
3	348.3	345.4	91.9	94.8
4	347.7	344.8	92.5	95.4
5	348.3	344.6	91.9	95.6
6	347.7	344.1	92.5	96.1
7	350.2	346.3	90.0	93.9
8	344.0	341.1	96.2	99.1
9	343.5	340.7	96.7	99.5
10	343.6	340.4	96.6	99.8
11	345.8	342.3	94.4	97.9
12	346.1	342.3	94.1	97.9
13	343.7	340.9	96.5	99.3
14	348.0	344.0	92.2	96.2
15	345.0	341.3	95.2	98.9

**Tabla 41.** Resultados de entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a  $T = 298.15$  K de los conformeros estudiados. (Continuación)

Conformero	$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	G3	G4	G3	G4
<i>1-(3-aminopropil)imidazol – reacción (99)</i>				
1	63.3	60.9	96.4	98.8
2	61.4	59.4	98.3	100.3
3	56.4	55.0	103.3	104.7
4	55.8	54.4	103.9	105.3
5	56.4	54.2	103.3	105.5
6	55.8	53.7	103.9	106.0
7	58.3	55.9	101.4	103.8
8	52.1	50.6	107.6	109.1
9	51.6	50.3	108.1	109.4
10	51.7	50.0	108.0	109.7
11	53.9	51.8	105.8	107.9
12	54.1	51.9	105.6	107.8
13	51.8	50.4	107.9	109.3
14	56.1	53.6	103.6	106.1
15	53.0	50.8	106.7	108.9
<i>1-(3-aminopropil)imidazol – reacción (100)</i>				
1	94.1	91.9	93.5	95.7
2	92.3	90.4	95.3	97.2
3	87.2	86.0	100.4	101.6
4	86.6	85.4	101.0	102.2
5	87.2	85.2	100.4	102.4
6	86.7	84.7	100.9	102.9
7	89.2	86.9	98.4	100.7
8	82.9	81.7	104.7	105.9
9	82.4	81.3	105.2	106.3
10	82.5	81.0	105.1	106.6
11	84.7	82.9	102.9	104.7

**Tabla 41.** Resultados de entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a  $T = 298.15$  K de los conformeros estudiados. (Continuación)

Conformero	$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$		$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$	
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	<b>G3</b>	<b>G4</b>	<b>G3</b>	<b>G4</b>
12	85.0	82.9	102.6	104.7
13	82.6	81.5	105.0	106.1
14	86.9	84.6	100.7	103.0
15	83.9	81.8	103.7	105.8
<i>2-aminobencimidazol – reacción (101)</i>				
1	586.8	580.1	150.9	157.6
<i>2-aminobencimidazol – reacción (102)</i>				
1	55.8	50.6	158.8	164.0
<i>2-aminobencimidazol – reacción (103)</i>				
1	71.1	69.3	161.8	163.6
<i>2-mercapto-1-metilimidazol – reacción (104)</i>				
1 tiol	34.7	34.1	152.7	153.3
<i>2-mercapto-1-metilimidazol – reacción (105)</i>				
1 tiol	322.7	318.7	137.6	141.6
<i>2-mercapto-1-metilimidazol – reacción (106)</i>				
1 tiol	61.6	59.2	145.5	147.9
<i>2-mercapto-1-metilimidazol – reacción (107)</i>				
1 tiona	177.0	175.6	115.0	116.4
<i>2-mercapto-1-metilimidazol – reacción (108)</i>				
1 tiona	72.8	73.0	114.7	114.5
<i>2-mercapto-5-aminobencimidazol – reacción (109)</i>				
1 tiol	-15.9	-19.0	215.5	218.6
2 tiol	-14.8	-17.9	214.4	217.5
3 tiol	-	-24.5	-	224.1
<i>2-mercapto-5-aminobencimidazol – reacción (110)</i>				
1 tiol	594.2	586.7	193.6	201.1
2 tiol	595.3	587.8	192.5	200.0
3 tiol	-	581.2	-	206.6

**Tabla 41.** Resultados de entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a  $T = 298.15$  K de los conformémeros estudiados. (Continuación)

Confórmero	$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$ kJ · mol <sup>-1</sup>		$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	
	G3	G4	G3	G4
<i>2-mercapto-5-aminobencimidazol – reacción (111)</i>				
1 tiol	11.0	6.1	208.1	213.0
2 tiol	12.1	7.2	207.0	211.9
3 tiol	-	0.6	-	218.5
<i>2-mercapto-5-aminobencimidazol – reacción (112)</i>				
1 tiol	78.6	75.9	205.6	208.3
2 tiol	79.7	77.0	204.5	207.2
3 tiol	-	70.4	-	213.8
<i>2-mercapto-5-aminobencimidazol – reacción (113)</i>				
1 tiona	131.4	127.0	172.8	177.2
<i>2-mercapto-5-aminobencimidazol – reacción (114)</i>				
1 tiona	190.5	184.3	162.8	169.0
<i>2-mercapto-5-metoxibencimidazol – reacción (115)</i>				
1 tiol	-12.7	-15.9	57.3	60.5
2 tiol	-17.0	-20.3	61.6	64.9
3 tiol	-14.1	-17.2	58.7	61.8
4 tiol	-15.0	-18.1	59.6	62.7
<i>2-mercapto-5-metoxibencimidazol – reacción (116)</i>				
1 tiol	616.4	606.1	33.6	43.9
2 tiol	612.2	601.7	37.8	48.3
3 tiol	615.0	604.8	35.0	45.2
4 tiol	614.2	603.9	35.8	46.1
<i>2-mercapto-5-metoxibencimidazol – reacción (117)</i>				
1 tiol	14.2	9.2	49.9	54.9
2 tiol	9.9	4.8	54.2	59.3
3 tiol	12.8	7.9	51.3	56.2
4 tiol	12.0	7.0	52.1	57.1

**Tabla 41.** Resultados de entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a  $T = 298.15$  K de los confómeros estudiados. (Continuación)

Confómero	$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$ kJ · mol <sup>-1</sup>		$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	
	G3	G4	G3	G4
<i>2-mercapto-5-metoxibencimidazol – reacción (118)</i>				
1 tiol	77.2	72.4	46.3	51.1
2 tiol	73.0	68.0	50.5	55.5
3 tiol	75.8	71.1	47.7	52.4
4 tiol	75.0	70.2	48.5	53.3
<i>2-mercapto-5-metoxibencimidazol – reacción (119)</i>				
1 tiona	131.3	126.9	17.9	22.3
2 tiona	131.4	127.0	17.8	22.2
<i>2-mercapto-5-metoxibencimidazol – reacción (120)</i>				
1 tiona	190.3	184.3	8.0	14.0
2 tiona	190.5	184.3	7.8	14.0

Los valores de las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K, así como los valores de las entalpías G3 y G4 a 298 K de las moléculas involucradas en las reacciones isodésmicas se muestran en la Tabla 42. Las entalpías de formación se determinaron experimentalmente y se encuentran reportadas en la literatura especializada.

**Tabla 42.** Entalpías G3 y G4 a 298 K y entalpías de formación molar estándar a  $T = 298.15$  K de las moléculas involucradas en las reacciones isodésmicas.

	$H_{298}(G3)$ Hartrees	$H_{298}(G4)$ Hartrees	$\Delta_f H^\circ(g)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Referencias
Metano	-40.453847	-40.461486	$-(74.4 \pm 0.4)$	5
Metilamina	-95.755743	-95.773915	$-(23.4 \pm 1.0)$	5
Metanotiol	-438.497043	-438.524741	$-(22.9 \pm 0.6)$	5
Fenilamina	-287.368542	-287.420473	$87.1 \pm 1.1$	5
Etano	-79.718938	-79.733661	$-(83.8 \pm 0.3)$	5
Metoxibenceno	-346.491637	-346.554251	$-(67.9 \pm 0.8)$	5
(Z)-2-Buteno	-157.048205	-157.077199	$-7.1 \pm 1.0$	5
Metoximetano	-154.880574	-154.910233	$-(184.1 \pm 0.5)$	5
Eteno	-78.503407	-78.517878	$52.4 \pm 0.5$	91
Metanol	-115.624924	-115.647492	$-(201.5 \pm 0.2)$	91
Metilnamina	-94.550990	-94.568953	$88.3 \pm 2.1$	92
Agua	-76.378260	-76.393472	$-(241.83 \pm 0.04)$	93
Amoniaco	-56.503203	-56.513792	$-(45.9 \pm 0.4)$	93
2-mercaptoimidazol	-624.106570	-624.168152	$164.9 \pm 1.7$	94
Imidazol	-226.053120	-226.095337	$132.9 \pm 0.6$	95
Bencimidazol	-379.590624	-379.658911	$181.7 \pm 1.4$	95
Tioformaldehído	-437.281796	-437.308570	$118.4 \pm 8.4$	96
Tiourea	-547.964886	-548.011666	$22.9 \pm 1.6$	97
1-butilamina	-213.567055	-213.606799	$-(91.8 \pm 1.1)$	5
1-propilamina	-174.297673	-174.330080	$-(70.1 \pm 0.4)$	5
Tioacetamida	-531.905594	-531.949584	$11.4 \pm 0.5$	5
Benceno	-232.046754	-232.088588	$82.9 \pm 0.9$	98

Hasta ahora se calcularon las entalpías de formación a 298.15 K, con G3 y G4, de todos los conformeros usando reacciones de atomización y reacciones isodésmicas. El siguiente paso es calcular la composición conformacional para cada molécula y para ello se hace uso de la ecuación (121).

$$x_i = \frac{e^{-\left[\frac{\Delta_f G_i^\circ}{RT}\right]}}{\sum_{n=1}^i e^{-\left[\frac{\Delta_f G_i^\circ}{RT}\right]}} \quad (121)$$

Como se puede observar, la ecuación (121) está en función de la energía de Gibbs de cada conformero. Para calcular esta propiedad se utiliza la expresión (122),

$$\Delta_f G_i^\circ = \Delta_f H_i^\circ - T[S_i^\circ - \sum S^\circ(\text{elemento})] \quad (122)$$

donde la suma de la entropía de los elementos es calculada con la ecuación (123) y los datos de la Tabla 43. La Tabla 44 muestran los valores de la entropías absolutas ( $S^\circ$ ), los valores de la energía de Gibbs ( $\Delta_f G^\circ$ ) y la composición de cada conformero ( $x$ ) para el 1-butylimidazol, 1-(3-aminopropil)imidazol, el 2-mercapto-5-aminobencimidazol y 2-mercapto-5-metoxibencimidazol.

$$\sum S^\circ(\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{S}_e) = aS^\circ(\text{C}, s) + b/2 S^\circ(\text{H}_2, g) + c/2 S^\circ(\text{N}_2, g) + d/2 S^\circ(\text{O}_2, g) + e/2 S^\circ(\text{S}_2, g) \quad (123)$$

**Tabla 43.** Entropías absolutas a  $T = 298.15$  K.

Compuesto	$S^\circ(\text{g})$
	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C(s)	$5.74 \pm 0.21$
H <sub>2</sub> (g)	$130.68 \pm 0.03$
O <sub>2</sub> (g)	$205.15 \pm 0.04$
N <sub>2</sub> (g)	$191.61 \pm 0.02$
S <sub>2</sub> (g)	$228.165 \pm 0.05$

Valores tomados de la referencia [93].

**Tabla 44.** Resultados de entropías absolutas, energías de Gibbs a  $T = 298.15$  K y composición conformacional de las moléculas en estudio.

Conformero	G3			G4		
	$\frac{S^\circ}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$x$	$\frac{S^\circ}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$x$
<i>1-butylimidazol</i>						
1	394.1	240.6	0.12	402.4	233.1	0.16
2	390.8	238.2	0.33	400.5	231.0	0.37
3	391.1	240.1	0.15	398.6	233.6	0.13
4	394.0	243.2	0.04	402.8	235.7	0.06
5	394.3	243.4	0.04	402.5	236.1	0.05
6	389.5	239.7	0.18	399.5	233.1	0.16
7	390.0	241.6	0.08	396.6	236.0	0.05
8	387.1	243.1	0.05	395.6	237.6	0.03

**Tabla 44.** Resultados de entropías absolutas, energías de Gibbs a  $T = 298.15$  K y composición conformacional de las moléculas en estudio. (Continuación)

Confórmero	G3			G4		
	$S^\circ$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$	$S^\circ$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$
<i>1-(3-aminopropil)imidazol</i>						
1	383.1	301.2	0.41	397.0	290.7	0.53
2	381.9	303.4	0.17	391.1	294.0	0.14
3	389.1	306.3	0.05	397.6	296.5	0.05
4	390.4	306.5	0.05	399.6	296.5	0.05
5	387.7	306.7	0.04	398.2	297.1	0.04
6	388.7	307.0	0.04	398.3	297.5	0.03
7	386.8	305.0	0.09	395.1	296.3	0.05
8	391.9	309.8	0.01	400.0	300.1	0.01
9	392.0	310.2	0.01	402.1	299.8	0.01
10	391.6	310.3	0.01	400.2	300.7	0.01
11	389.3	308.7	0.02	397.4	299.7	0.01
12	388.8	308.6	0.02	396.3	299.9	0.01
13	391.0	310.3	0.01	398.3	300.8	0.01
14	389.5	306.5	0.05	397.3	297.9	0.03
15	388.3	309.9	0.01	396.1	301.1	0.01
<i>2-mercapto-5-aminobencimidazol</i>						
1 tiol	390.9	370.9	0.42	398.7	361.3	0.32
2 tiol	390.0	370.1	0.58	400.9	359.6	0.65
3 tiol	-	-	-	399.6	366.6	0.04
<i>2-mercapto-5-metoxibencimidazol</i>						
1 tiol	414.7	221.3	0.45	424.1	214.9	0.41
2 tiol	416.8	224.9	0.10	424.5	219.2	0.07
3 tiol	414.6	222.7	0.25	425.6	215.8	0.29
4 tiol	415.4	223.3	0.20	426.3	216.5	0.22
1 tiona	404.6	187.7	0.48	413.4	183.8	0.48
2 tiona	404.9	187.4	0.52	414.0	183.6	0.52

Conociendo la composición conformacional para cada molécula es posible calcular los promedios pesados de los valores de entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa y a  $T = 298.15$  K de cada compuesto estudiado y llevar a cabo una comparación con los valores experimentales obtenidos. La Tabla 45 muestra los resultados finales de las entalpías de formación molar estándar obtenidas por metodología G3 y G4, así como las entalpías de formación obtenidas de manera experimental para cada compuesto estudiado.

**Tabla 45.** Resultados de entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K, teóricas y experimentales, para los compuestos estudiados. Todas en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Compuesto	G3		G4		Experimental
1bi	57.3 <sup>a</sup>	45.9 <sup>b</sup>	49.4 <sup>a</sup>	48.4 <sup>b</sup>	43.8 ± 1.5
13api	108.6 <sup>c</sup>	95.1 <sup>d</sup>	101.5 <sup>c</sup>	97.1 <sup>d</sup>	100.4 ± 2.0
12dmi	84.7 <sup>e</sup>	-	79.9 <sup>e</sup>	-	-
2abi	171.1 <sup>e</sup>	160.3 <sup>f</sup>	166.6 <sup>e</sup>	163.8 <sup>f</sup>	161.1 ± 1.6
2cmbi	288.5 <sup>e</sup>	-	294.4 <sup>g</sup>	-	-
2m1mi (tiol)	153.8 <sup>e</sup>	145.2 <sup>h</sup>	146.1 <sup>e</sup>	147.6 <sup>h</sup>	116.3 ± 2.3
2m1mi (tiona)	118.8 <sup>e</sup>	114.8 <sup>i</sup>	113.2 <sup>e</sup>	115.5 <sup>i</sup>	
2m5abi (tiol)	218.7 <sup>g</sup>	205.1 <sup>j</sup>	213.8 <sup>k</sup>	211.9 <sup>j</sup>	174.6 ± 3.7
2m5abi (tiona)	179.4 <sup>e</sup>	167.8 <sup>m</sup>	174.7 <sup>e</sup>	173.1 <sup>m</sup>	
2m5mbi (tiol)	54.9 <sup>k</sup>	48.0 <sup>n</sup>	50.8 <sup>k</sup>	53.2 <sup>n</sup>	19.6 ± 2.8
2m5mbi (tiona)	16.9 <sup>g</sup>	12.9 <sup>o</sup>	15.8 <sup>g</sup>	18.1 <sup>o</sup>	

<sup>a</sup>Calculada con reacción de atomización y tomando en cuenta ocho conformeros.

<sup>b</sup>Calculada con las reacciones isodésmicas (95) a (97) y tomando en cuenta ocho conformeros.

<sup>c</sup>Calculada con reacciones de atomización y tomando en cuenta quince conformeros.

<sup>d</sup>Calculada con las reacciones isodésmicas (98) a (100) y tomando en cuenta ocho conformeros.

<sup>e</sup>Calculada con reacción de atomización.

<sup>f</sup>Calculada con las reacciones isodésmicas (101) a (103).

<sup>g</sup>Calculada con reacción de atomización y tomando en cuenta dos conformeros.

<sup>h</sup>Calculada con las reacciones isodésmicas (104) a (106).

<sup>i</sup>Calculada con las reacciones isodésmicas (107) y (108).

<sup>j</sup>Calculada con las reacciones isodésmicas (109) a (112) y tomando en cuenta dos conformeros.

<sup>k</sup>Calculada con reacción de atomización y tomando en cuenta tres conformeros.

<sup>l</sup>Calculada con las reacciones isodésmicas (105) a (112), y tomando en cuenta tres conformeros.

<sup>m</sup>Calculada con las reacciones isodésmicas (113) y (114).

<sup>n</sup>Calculada con las reacciones isodésmicas (115) a (118) y tomando en cuenta tres conformeros.

<sup>o</sup>Calculada con las reacciones isodésmicas (119) y (120), y tomando en cuenta do conformeros.

Si se analizan los valores de las entalpías de formaciones teóricas y experimentales se puede destacar lo siguiente:

1) Para el 1bi el valor más cercano al valor experimental es aquel que se obtuvo con G3 y usando reacciones isodésmicas, obteniendo una diferencia entalpía igual a  $\Delta(\Delta_f H^\circ) = 2.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2) Para el 13api el valor más cercano al valor experimental corresponde al obtenido con G4 y usando reacción de atomización, obteniendo una diferencia entalpía igual a  $\Delta(\Delta_f H^\circ) = 1.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

3) Para el 2abi el valor más cercano al valor experimental corresponde al obtenido con G3 y usando reacciones isodésmicas, con una diferencia entalpía igual a  $\Delta(\Delta_f H^\circ) = -0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

4) Para el 2m1mi el valor más cercano al valor experimental es aquel de la forma tiona de la molécula y se obtuvo con G4 y usando reacciones isodésmicas, teniendo una diferencia entalpía igual a  $\Delta(\Delta_f H^\circ) = -0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

5) Para el 2m5abi el valor más cercano al valor experimental también corresponde a la forma tiona de la molécula y es el obtenido con G4 y usando reacción de atomización, obteniendo una diferencia entalpía igual a  $\Delta(\Delta_f H^\circ) = 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

6) Y finalmente para el 2m5mbi el valor más cercano al valor experimental se obtuvo con G4 y usando reacciones isodésmicas y también corresponde a la forma tiona de la molécula, obteniendo una diferencia entalpía igual a  $\Delta(\Delta_f H^\circ) = -1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Las diferencias entálpicas se calcularon con la ecuación (124).

$$\Delta(\Delta_f H^\circ) = \Delta_f H^\circ(\text{teórica}) - \Delta_f H^\circ(\text{experimental}) \quad (124)$$

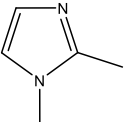
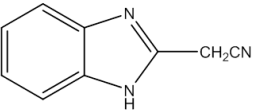
En general, todos los resultados teóricos muestran un muy buen acuerdo con los valores experimentales obtenidos para cada compuesto estudiado.

Para el 12dmi y el 2cmbi no se cuenta con datos experimentales de entalpía de formación en fase condensada. Sin embargo, haciendo uso de los datos experimentales de entalpías de cambio de fase, y las entalpías de formación molar estándar obtenidas con los cálculos ab-initio se puede proponer un valor de entalpía de formación molar estándar en fase condensada para cada compuesto. La ecuación (125) muestra la relación para obtener dicha propiedad.

$$\Delta_f H^\circ(\text{s}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}, \text{teórica}) - \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H^\circ(298.15 \text{ K}, \text{experimental}) \quad (125)$$

La Tabla 46 muestra los valores de entalpías de formación obtenidas con los niveles G3 y G4, así como los valores de las entalpías de cambio de fase obtenidas por termogravimetría para el 1,2-dimetilimidazol (12dmi) y el 2-cianometilbencimidazol (2cmbi).

**Tabla 46.** Valores de entalpías de cambio de fase, entalpías de formación en fase gaseosa y en fase condensada, todas a  $T = 298.15$  K.

Compuesto	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Fase	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
 12dmi	84.7	41.2 ± 0.2	Líquida	43.5
	79.9			38.7
 2cmbi	288.5	120.6 ± 1.0	Cristalina	167.9
	294.4			173.8

<sup>a</sup>Las incertidumbres corresponden a la incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k = 1.96$  para un nivel de confianza del 0.95 [81].

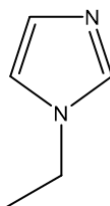
<sup>b</sup>Calculadas con el nivel G3 y con el método de reacción de atomización.

<sup>c</sup>Entalpía asociada al proceso de vaporización.

<sup>d</sup>Calculadas con el nivel G4 y con el método de reacción de atomización.

<sup>e</sup>Entalpía asociada al proceso de sublimación.

El 1,2-dimetilimidazol (12dmi) es un isómero estructural del 1-etilimidazol (Figura 47) cuyo valor de entalpía de formación en fase líquida a 298.15 K ya se encuentra reportado en la literatura y es igual a  $\Delta_f H^\circ(\text{l}) = (44.8 \pm 1.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [99]. Como se puede observar, el valor de entalpía de formación en fase líquida del 1,2-dimetilimidazol calculado con el valor de entalpía de formación en fase gaseosa obtenido a nivel G3 es del mismo orden de magnitud que el valor de la entalpía en fase líquida del 1-etilimidazol.



**Figura 47.** Estructura molecular del 1-etilimidazol.

Lamentablemente no existe el reporte de algún isómero del 2-cianometilbencimidazol (2-cmbi) para poder realizar una comparación similar a la anterior. Sin embargo, podemos echar mano a la estimación de la entalpía de formación en fase cristalina usando el método de contribución de grupos propuesto por Domalski en el año de 1993 [100]. La Tabla 47 muestra la contribución energética a la entalpía de formación en fase cristalina de cada fragmento molecular del 2-cianometilbencimidazol.

**Tabla 47.** Fragmentos moleculares del 2cmbi y su contribución a la entalpía de formación en fase cristalina a  $T = 298.15$  K.

	Fragmento	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$C_B\text{-(H)}(C_B)_2$	Carbono aromático unido a un hidrógeno y a dos carbonos aromáticos.	6.53
$N_A\text{-(}C_B)$	Nitrógeno unido por un doble enlace a un carbono aromático.	103.40
$C_d\text{-(}C)_2$	Carbono unido por un doble a otro átomo de carbono y unido por enlace sencillo a un tercer átomo de carbono.	32.97
$N\text{-(H)}(C_B)_2$	Nitrógeno unido a un hidrógeno y a dos átomos de carbono aromáticos.	45.40
$C\text{-(H)}_2(C)(N)$	Carbono unido a dos hidrógenos y a un carbono de nitrilo.	-34.00

Haciendo la suma de cada fragmento se obtiene el valor de la entalpía de formación en fase cristalina del 2-cianometilbencimidazol la cual es igual a  $\Delta_f H^\circ(\text{cr}) = 154.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Comparando este valor con el valor propuesto en la Tabla 46, obtenido mediante la entalpía de formación en fase gaseosa calculada con el nivel G3, se puede observar que el orden de magnitud es el mismo en ambos casos.

### 3.7. Relación energía-estructura.

Uno de los principales objetivos que se han propuesto los científicos dedicados a la Termoquímica, experimental y teórica, es dar una explicación a la relación **energía-estructura** de una molécula. Para esto es de suma importancia conocer la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa. En esta sección se realizará un análisis energético de los compuestos estudiados y se relacionará con su estructura molecular.

Los compuestos derivados del imidazol estudiados en este trabajo fueron el 1-butimidazol (1bi), 1-(3-aminopropil)imidazol (13api) y el 2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi). La entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa del imidazol, como estructura base, ya se encuentra reportada en la literatura especializada, y su valor a  $T = 298.15$  K es igual a  $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (132.9 \pm 0.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [95]. En la Figura 48 se esquematiza la comparación entre el imidazol, y el 1bi y 13api. Se puede observar que el proceso de cambiar un átomo de hidrógeno de la posición 1 del imidazol por un grupo butilo ( $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ) desprenderá  $89.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Mientras que el proceso de cambiar el mismo átomo de hidrógeno por un grupo aminopropilo ( $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ ) desprenderá  $32.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . El primer cambio corresponde a una reacción más exotérmica a comparación con la reacción del segundo cambio. Ahora si analizamos el cambio entre el 1-butimidazol (1bi)

y el 1-(3-aminopropil)imidazol, la diferencia es el cambio de un metilo por una amina en la zona terminal de la cadena carbonada de cada sustituyente, eso proceso requiere  $56.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de energía para llevarse a cabo.

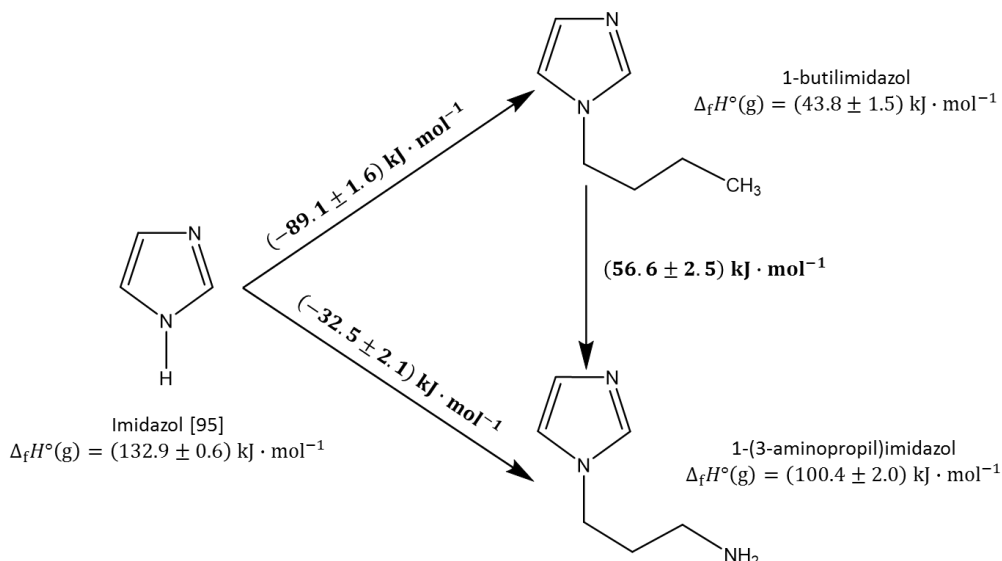


Figura 48. Diferencias entálpicas entre el imidazol y, el 1bi y 13api.

La Figura 49 muestra una comparación entre el imidazol, el 2-mercaptoimidazol (2mi) y el 2-mercapto-1-metilimidazol (2m1mi), estos últimos en su forma tiona. El valor de entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa del 2-mercaptoimidazol en su forma tiona ya se encuentra reportado en la literatura y es igual a  $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (135.0 \pm 6.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [94]. En este análisis, se compara primero la inserción del grupo mercapto en su forma tiona al imidazol, y enseguida la inserción de un grupo metilo en la posición 1 del imidazol sustituido.

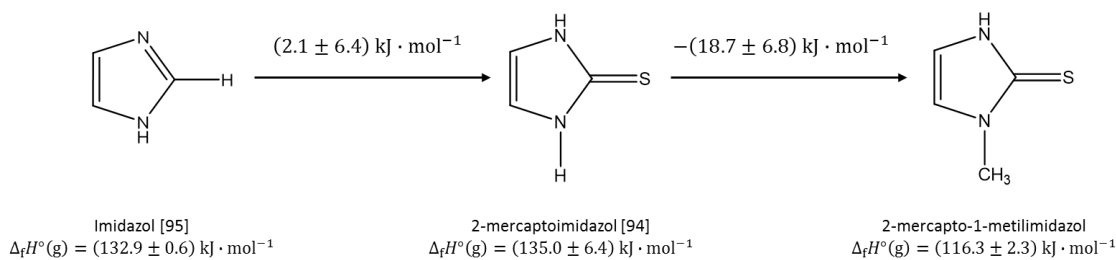
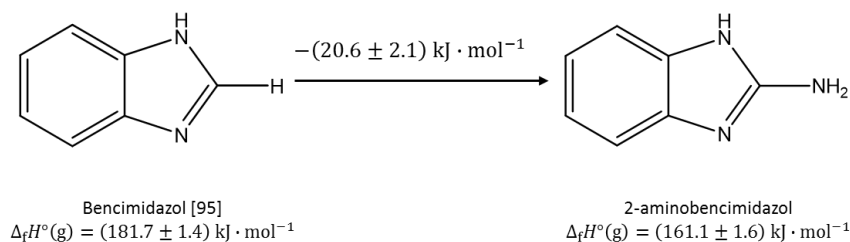


Figura 49. Diferencias entálpicas entre el imidazol, el 2-mercaptoimidazol y el 2m1mi.

El primer paso de la reacción mostrada en la Figura 49 es endotérmico, lo que significa que es necesario suministrar  $2.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de energía en forma de calor para realizar el cambio propuesto. Sin embargo, la sustitución propuesta en la segunda parte de la reacción es exotérmica y libera  $18.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  al llevarse a cabo del cambio sugerido. El valor de contribución del grupo metilo igual a  $-42.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a la entalpía de formación en fase gaseosa fue reportado por Domalski [100]. Este valor corresponde a un átomo de carbono unido a tres átomos de hidrógeno y, el cuarto enlace es con otro átomo de carbono. En este trabajo, se propone el valor de la contribución energética del grupo metilo mostrado en la figura anterior, con la diferencia que está

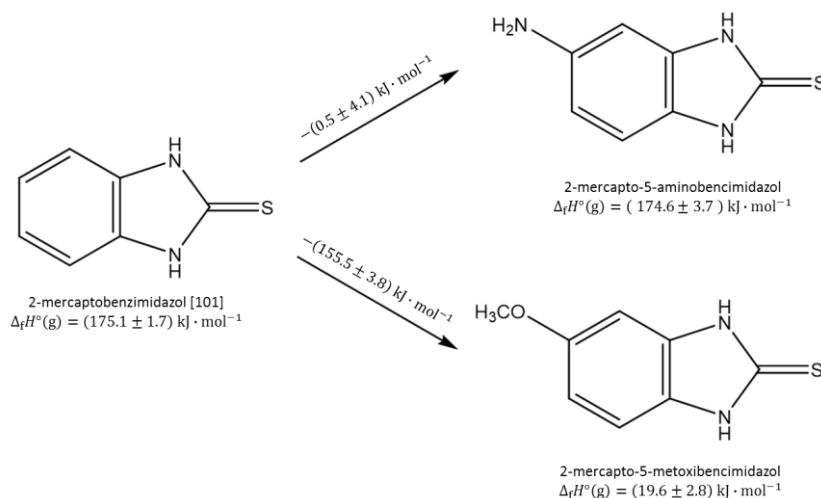
unido a un átomo de nitrógeno que pertenece a un anillo aromático y esto le confiere un ambiente químico distinto.

Los compuestos derivados del bencimidazol (bi) estudiados en el presenta trabajo fueron el 2-aminobencimidazol (2abi), 2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi) y el 2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi). La entalpía de formación molar estándar del bencimidazol, como estructura base de estas moléculas, ya está reportada en la literatura especializada y es  $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (181.7 \pm 1.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [95]. En la Figura 50 se muestra una comparación entre las entalpías de formación en fase gaseosa del bencimidazol y el 2-aminobencimidazol. Se puede observar que la inserción del grupo amino (-NH<sub>2</sub>) en la posición 2 de la estructura base desprenderá 20.6 kJ·mol<sup>-1</sup> siendo un proceso exotérmico.



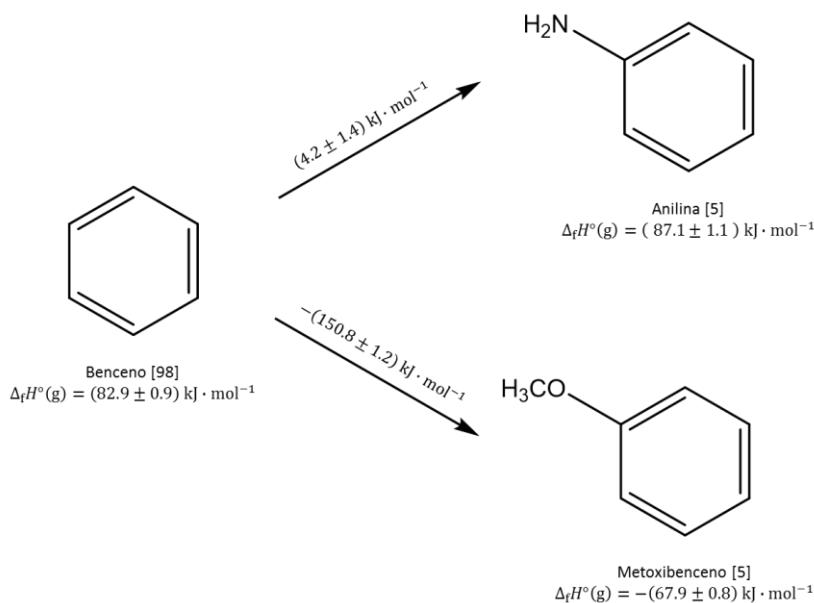
**Figura 50.** Diferencias entálpicas entre el bencimidazol y el 2abi.

Para el 2-mercapto-5-aminobencimidazol (2m5abi) y el 2-mercapto-5-metoxibencimidazol (2m5mbi), la estructura base es el 2-mercaptobencimidazol (2mb), que ha sido recientemente estudiado y su valor de entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa es  $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (175.1 \pm 1.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [101]. La diferencia básica entre el 2mb y los compuestos estudiados es la sustitución de un átomo de hidrógeno en la posición 5 por un grupo amino (-NH<sub>2</sub>) en el 2m5abi, y un grupo metoxilo (-OCH<sub>3</sub>) en el 2m5mbi. La Figura 51 muestra un esquema donde se aprecia las diferencias entálpicas entre la estructura base y las dos moléculas estudiadas, las tres en su forma tiona.



**Figura 51.** Diferencias entálpicas entre el 2-mercaptobencimidazol, y el 2m5abi y 2m5mbi.

En este caso, la sustitución del átomo de hidrógeno en la posición 5 de la estructura base por el grupo amino o el grupo metoxilo corresponde a procesos exotérmicos. El intercambio propuesto en la primer reacción libera  $0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mientras que el cambio propuesto en la reacción dos libera  $155.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Estas diferencias entálpicas corresponden, en orden de magnitud y en valor absoluto, a las diferencias entálpicas entre moléculas con grupos funcionales iguales. Algunos ejemplos son la anilina, cuyo valor de entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa es  $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (87.1 \pm 1.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [5], y el metoxibenceno, cuyo valor de entalpía de formación en fase gaseosa es  $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = -(67.9 \pm 0.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [5], comparados con el benceno, cuyo valor de entalpía de formación es  $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (82.9 \pm 0.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [98]. Esta observación está esquematizada en la Figura 52.



**Figura 52.** Diferencias entálpicas entre el benceno, y la anilina y el metoxibenceno.

A partir del análisis de la relación energía-estructura anteriormente realizado, en la Tabla 48 se muestra un resumen de los fragmentos moleculares, así como su contribución energética a la entalpía de formación en fase gaseosa propuestos en este trabajo.

**Tabla 48.** Fragmentos moleculares y su correspondiente contribución energética en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K.

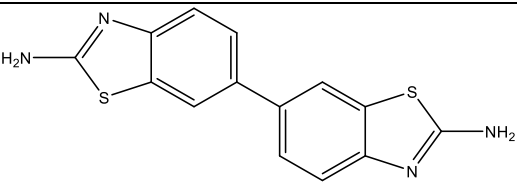
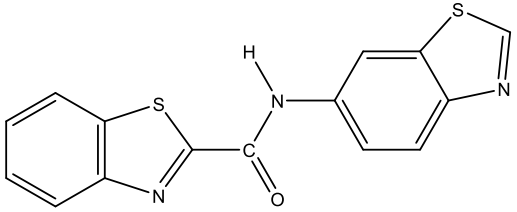
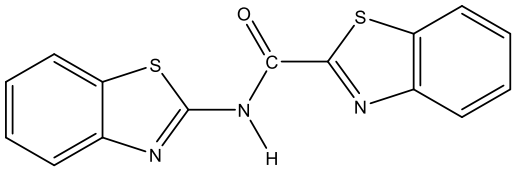
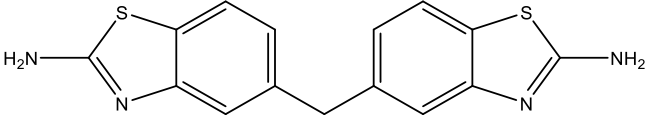
Fragmento molecular	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
R-N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> Butilo unido a un nitrógeno de imidazol	-89.1 ± 1.6
R-N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Aminopropilo unido a un nitrógeno de imidazol	-32.5 ± 2.1
R-N-CH <sub>3</sub> Metilo unido a un nitrógeno de imidazol	-18.7 ± 6.8
R-C=S Mercapto en forma tiona unido a un carbono de imidazol	2.1 ± 6.4
R-C-NH <sub>2</sub> Amina unida a un carbono de imidazol	-20.6 ± 2.1
R-C-NH <sub>2</sub> Amina unida a un carbono de benceno	-0.5 ± 4.1
R-C-OCH <sub>3</sub> Metoxilo unido a un carbono de benceno	-155.5 ± 3.8

Como aplicación de los valores propuestos de la Tabla 48, y los valores de contribución de grupos que reporta Domalski [100] mostrados en la Tabla 49, se puede estimar el valor de la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa de diversas moléculas orgánicas, como por ejemplo, las moléculas mostradas en la Tabla 50.

**Tabla 49.** Fragmentos moleculares y su contribución a la entalpía de formación en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K.

Fragmento	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
C <sub>B</sub> -(H)(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> Carbono aromático unido a un hidrógeno y a dos carbonos aromáticos.	13.81
N <sub>A</sub> -(C <sub>B</sub> ) Nitrógeno unido por un doble enlace a un carbono aromático.	109.50
S-(C <sub>B</sub> )(C) Azufre unido a un carbono aromático y a otro átomo de carbono.	76.10
CO-(H) <sub>3</sub> Carbonilo unido a dos hidrógenos.	-108.60
C-(H) <sub>2</sub> (C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> Carbono unido a dos hidrógenos y a dos carbonos aromáticos.	-46.43

**Tabla 50.** Entalpías de formación en fase gaseosa estimadas por contribución de grupos a  $T = 298.15$  K.

Compuesto	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
	385.24
	317.34
	297.24
	338.81

## Conclusiones

- Se obtuvieron las entalpías de formación, en fase condensada y en fase gaseosa, y las entalpías de cambio de fase (sublimación y vaporización), con precisión elevada e incertidumbres bajas, de tres derivados del imidazol y tres derivados del bencimidazol. Para este propósito, se utilizaron técnicas experimentales como calorimetría diferencial de barrido, calorimetría de combustión, microcalorimetría Calvet y termogravimetría.
- De igual manera, se realizaron cálculos *ab initio* utilizando metodología Gaussian-n (a niveles G3 y G4) para la obtención de la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa de los compuestos estudiados. Los resultados teóricos muestra un excelente acuerdo con los resultados experimentales.
- Los valores experimentales y teóricos de entalpías de formación en fase gaseosa para los tres compuestos azufrados sugieren que la estructura molecular en dicha fase corresponde la forma tiona (R=S).
- Se propuso el valor de entalpía de formación en fase condensada para el 1,2-dimetilimidazol y el 2-cianometilbencimidazol a partir de los datos de entalpías de cambio de fase experimentales y de las entalpías de formación en fase gaseosa obtenidas por cálculos *ab initio*.
- Los valores de entalpía de formación en fase gaseosa permitieron realizar comparaciones estructurales entre las moléculas bases, el imidazol y el bencimidazol, y los compuestos estudiados. Las aportaciones principales del trabajo corresponden a los valores energéticos en procesos hipotéticos de intercambio de átomos. El átomo de hidrógeno de la posición 1 del imidazol por dos grupos funcionales: butilo ( $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ) y aminopropilo ( $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ ) respectivamente. El hidrógeno de la posición 2 del imidazol por el grupo mercapto en su forma tiona (R=S), y el hidrógeno de la posición 1 por un grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ) en este imidazol ya sustituido. El átomo de hidrógeno de la posición 2 del bencimidazol por un grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ). El átomo de hidrógeno de la posición 5 del 2-mercaptobencimidazol por dos funcionales: amino ( $-\text{NH}_2$ ) y metoxilo ( $-\text{OCH}_3$ ). Estos dos últimos fueron comparados con moléculas sustituidas por los mismos grupos funcionales y se obtuvieron valores energéticos del mismo orden de magnitud y en valor absoluto.
- Con las contribuciones energéticas propuestas de los diversos grupos funcionales, así como de las contribuciones propuestas por Domalski, se estimaron las entalpías de formación en fase gaseosa de cuatro moléculas cuya estructura es similar a las moléculas estudiadas.
- El estudio termoquímico de las tres moléculas azufradas ha sido publicado en la revista *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Se adjunta una copia del artículo publicado.

## Perspectivas

En este trabajo se determinaron, experimental y teóricamente, las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa de ocho derivados del imidazol y del bencimidazol. A partir de éstas, además del estudio estructural llevado a cabo, se obtuvieron valores de contribución energética de fragmentos moleculares unidos a los anillos imidazol y bencimidazol. Como una extensión del trabajo, se propone realizar la estimación de la entalpía de formación en fase gaseosa de algunas moléculas de interés, que en su estructura tengan grupos funcionales con características muy similares a los fragmentos moleculares reportados en este trabajo. Por otro lado, se propone estudiar alguna familia de compuestos que tenga heteroátomos diferentes al nitrógeno, como azufre, oxígeno o incluso algún halógeno.

## Referencias

- [1] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley and Sons ed., segunda edición, (1985) 2-3.
- [2] M. Zamora Carranza, *Termo I. Un estudio de los sistemas termodinámicos*, Universidad de Sevilla, Sevilla, España (1998).
- [3] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic compounds*, Academic Press Inc., (1970).
- [4] J.B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, segunda edición, (1986).
- [5] J.B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds Volumen I, TRC Data Series*, primera edición, (1994).
- [6] G. Perdomo, H. Flores, R. Notario, E.A. Camarillo, M.P. Amador, *Struct. Chem.* 28 (2017) 1111-1123.
- [7] F. Ramos, J.M. Ledo, H. Flores, E.A. Camarillo, J. Carvente, M.P. Amador, *Thermochim. Acta* 655 (2017) 181-193.
- [8] J.M. Ledo, H. Flores, J.M. Hernández-Pérez, F. Ramos, E.A. Camarillo, J.M. Solano-Altamirano, *J. Chem. Thermodyn.* 116 (2018) 176-184.
- [9] F. Ramos, H. Flores, J.M. Hernández-Pérez, J. Sandoval-Lira, E.A. Camarillo, *J. Phys. Chem. A* 122 (2018) 239-248.
- [10] L. A. Paquette, *Fundamentos de química heterocíclica*, Limusa, primera edición, (2008) 189-193
- [11] L.G. Wade, Jr., *Química Orgánica*, Pearson Prentice Hall ed., quinta edición, USA (2004).
- [12] S.K. Guchhait, N.H. Hura, A.P. Shah, *J. Org. Chem.* 82 (2017) 2745-2752.
- [13] Z. Hu, T. Zhao, M. Wang, J. Wu, W. Yu, J. Chang, *J. Chem. Org.* 82 (2017) 3152-3158.
- [14] C. Crescioli, L. Cosmi, E. Borgogni, V. Santarlasci, S. Gelmini, M. Sottili, E. Sarchielli, B. Mazinghi, M. Francalanci, A. Pezzatini, G. Perigli, G.B. Vannelli, F. Annunziato, M. Serio, *J. Endocrinol.* 195 (2007) 145-455.
- [15] P. Ranjan, B.S. Kitawat, M. Singh. *RSC Adv.* 4 (2014) 53634-53644
- [16] J. McGinley, M. McCann, K. Ni, T. Tallon, K. Kavanagh, M. Devereux, X. Ma, V. McKee. *Polyhedron* 55 (2013) 169-178
- [17] Z. Zhang, A.A.M. Salih, M. Li, B. Yang, *Energy Fuels* 28 (2014) 2802-2810.
- [18] N.M. Henriksen, H.S. Hayatshahi, D.R. Davis, T.E. Cheatham, *J. Chem. Inf. Model* 54 (2014) 1758-1772.
- [19] H.H. Jardosh, C.B. Sangani, M.P. Patel, R.G. Patel, *Chinese Chemical Letter* 24 (2013) 123-126.
- [20] M. Gaba, S. Singh, C. Mohan, *Eur. J. Med. Chem.* 76 (2014) 494-505
- [21] S. Suresh, S. Karthiekeyan, P. Saravanan, K. Jayamoorthy, *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 2 (2016) 188-195.
- [22] J.L. McNaughton, C.T. Mortimer, *Calorimetría Diferencial de Barrido*. Perkin Elmer Corporation (1975) 3, 10.
- [23] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag ed., segunda edición, (2003) 1.
- [24] T. Meija, T.B. Coplen, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N.E. Holden, J. Irrgeher, R.D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, *Pure Appl. Chem.* 88 (2016) 265-291.
- [25] R. Sabbah, A. Xu-wu, J.S. Chickos, M.L.P. Leitão, M.V. Roux, L.A. Torres, *Thermochim. Acta*, 331 (1999) 93-204
- [26] Ira N. Levine, *Fisicoquímica*, Mc Graw Hill, quinta edición, Vol. 1 (2004) 61-62, 169-172, 182, 415, 442.
- [27] G.W. Castellan, *Physical Chemistry*, Pearson Addison Wesley, tercera edición, USA, 1983.
- [28] D.A. McQuarrie, J.D. Simon, *Physical Chemistry. A molecular approach*, University Science Books ed., primera edición, USA, 1997.
- [29] M. E. Brown, *J. Chem. Edu.* 56 (1979) 310-313.
- [30] A. Ramsland, *Anal. Chem.* 60 (1988) 747-750.
- [31] M.J. O'Neill, *Anal. Chem.* 38 (1966) 1331-1336.
- [32] D.A. Ditmars, S. Ishihara, S.S. Chang, G. Bernstein, E.D. West, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 87 (1982) 159-163.

- [33] H. Günzler, A. Williams, Handbook of Analytical Techniques, Germany: Wiley-VCH ed. (2001).
- [34] L. F. Chiu, H. F. Liu, M. H. Li, J. Chem. Eng. Data 44 (1999) 631-636.
- [35] L. Becker, O. Aufderhaar, J. Gmehling, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 661-664.
- [36] W.N. Hubbard, D.W. Scott, G. Waddington, J. Phys. Chem. 58 (1954) 152.
- [37] H. Flores, P. Amador, J. Chem. Thermodyn. 36 (2004) 1019-1024.
- [38] H. Flores, J. Mentado, P. Amador, L.A. Torres, M. Campos, A. Rojas, J. Chem. Thermodyn. 38 (2006) 756-759.
- [39] M.V. Roux, J.Z. Dávalos, P. Jiménez, H. Flores, J.L. Sainz, J.L. Abboud, E. Juaristi, J. Chem. Thermodyn. 31 (1999) 635-646.
- [40] National Institute of Standards and Technology, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid (Calorimetric Standard), (2007) 1-4.
- [41] F.D. Rossini, Experimental Thermochemistry. Measurement of Heats of Reaction, Interscience Publishers, Inc. ed., primera edición, (1956) 27, 37.
- [42] G. Perdomo, H. Flores, F. Ramos, R. Notario, V.L.S. Freitas, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, E.A. Camarillo, J.Z. Dávalos, J. Chem. Thermodyn. 122 (2018) 65-72.
- [43] I. Wadsö, Sciencie Tools 13 (1966) 33-39.
- [44] L.M.N.B.F. Santos, M.T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, J. Therm. Anal. Cal. 89 (2007) 175-180.
- [45] International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, (2014).
- [46] E.W. Washburn, J. Res. Natl. Bur. Stand. 10 (1933) 525-588.
- [47] E.J. Prosen, National Bureau of Standards Report No. 1119.
- [48] R. Sabbah, R. Chastel, M. Laffitte, Thermochim. Acta 5 (1972) 117-127.
- [49] F.A. Adedeji, D.L.S. Brown, J.A. Connor, W.L. Leung, I.M. Paz-Andrade, H.A. Skinner, J. Organomet. Chem. 97 (1975) 221-228.
- [50] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, L.M.P.F. Amaral, J. Chem. Thermodyn. 27 (1995) 565-574.
- [51] E. Calvet, Experimental Thermochemistry, Vol. 1, F. D. Rossini editor: Interscience Publishers, Inc; New York, 1956.
- [52] E. Calvet, Experimental Thermochemistry, Chapter 17, H. A. Skinner editor: Interscience Publishers, Inc; New York, 1962.
- [53] L.M.N.B.F. Santos, B. Schröder, O.O.P. Fernandes, M.A.V. Ribeiro da Silva, Thermochim. Acta 415 (2004) 15-20.
- [54] D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York, 1969.
- [55] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, J. Chem. Thermodyn. 38 (2006) 778-787.
- [56] Ambiente-1000C, Notice d'Utilization, Setaram, Lyon, France.
- [57] H. Günzler, A. Williams, Handbook of Analytical Techniques, Wiley-VCH, Alemania, 2002.
- [58] W.W.M. Wendlandt, Thermal Analysis, John Wiley and Sons, tercera edición, USA, 1985.
- [59] D.A. McQuarrie, J.D. Simon, Molecular Thermodynamics, University Science Books ed., primera edición, USA, 1999.
- [60] N. Pieterse, W.W. Focke, Thermochim. Acta 406 (2003) 191-198.
- [61] Ira. N. Levine, Química Cuántica, Prentice Hall, quinta edición, Madrid, 2001.
- [62] E.G. Lewars, Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Springer, segunda edición, Canada, 2011.
- [63] J.A. Pople, M.H. Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, L.A. Curtiss, J. Chem. Phys. 90 (1989) 5622.
- [64] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 94 (1991) 7221.
- [65] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 109 (1998) 7764-7776.
- [66] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 126 (2007) 084108.
- [67] M.W. Chase Jr., J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph 9 (1998) 1 – 1951
- [68] K.K. Irikura, D.J. Frurip, Computational Thermochemistry. Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics, American Chemical Society, USA (1998).

- [69] R. Notario, O. Castaño, J.L.M. Abboud, R. Gomperts, L.M. Frutos, R. Palmeiro, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 9011-9014.
- [70] A. Nicolaidis, A. Rauk, M.N. Glukhovtsev, L. Radom, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17460-17464.
- [71] M.N. Glukhovtsev, S. Laiter, *Theor. Chim. Acta* 92 (1995) 327-332.
- [72] K. Raghavachari, B.B. Stefanov, L.A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 6764-6767.
- [73] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, USA, 1986.
- [74] W.D. Good, N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 102-106.
- [75] M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, J.L.M. Abboud, M.T. Molina, *J. Chem. Thermodyn.* 28 (1996) 1029-1035.
- [76] P.W. Atkins, L.L. Jones, *Principios de Química. Los caminos del descubrimiento*, Editorial médica Panamericana, tercera edición, 2006, 424.
- [77] Setof Setaram, Versión 3.20, (1992).
- [78] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, et al., *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc. Wallingford, CT, 2009.
- [79] M.O. Sinnokrot, E.F. Valeev, C.D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10887-10893.
- [80] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Indiana University harper & Row publishers, Inc., New York 1976.
- [81] B.N. Taylor, C.E. Kuyatt, NIST Technical Note 1297, Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results (1994).
- [82] J. Mentado, H. Flores, P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1106-1109.
- [83] R.D. Chirico, M. Frenkel, V.V. Diky, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1344-1359.
- [84] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 16a, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III, <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejustx.asp> (accessed on March 2016).
- [85] P.R. Bevington, D.K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 3rd ed. McGraw-Hill Higher Education, USA (2003).
- [86] J.S. Chickos, S. Hosseini, D.G. Hesse, J.F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271-278.
- [87] R. Notario, O. Castaño, J.L. Abboud, R. Gomperts, L.M. Frutos, R. Palmeiro, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 9011-9014.
- [88] R. Notario, O. Castaño, R. Gomperts, L.M. Frutos, R. Palmeiro, *J. Org. Chem.* 65 (2000) 4298-4302.
- [89] M.N. Glukhovtsev, S. Laiter, *Theor. Chim. Acta* 92 (1995) 327-332.
- [90] V.I. Minkin, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 1919-1981.
- [91] J.A. Manion, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2002) 123-172.
- [92] G. De Oliveira, J.M.L. Martin, I.K.C. Silwal, J.F. Liebman, *J. Comput. Chem.* 13 (2001) 1297-1305.
- [93] M.W. Chase Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph* 9 (1998) 1-1951.
- [94] A.L.R. Silva, V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, R.G. Simões, C.E.S. Bernardes, M.F.M. Piedade, M.E. Minas de Piedade, *J. Chem. Thermodyn.* 95 (2016) 35-48.
- [95] P. Jiménez, M.V. Roux, C. Torrión, F. Gomis, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 985-992.
- [96] B. Ruscic, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 2568-2576.
- [97] L. A. Torres, R. Sabbah, *Thermochim. Acta* 57 (1982) 67-81.
- [98] M.V. Roux, M. Temprado, J.S. Chickos, Y. Nagano, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37 (2008) 1855-1996.
- [99] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, A.R. Matos, P. Jiménez, M.V. Roux, J. Elguero, R. Claramunt, P. Cabildo, A. Sanchez-Migallón, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 129-138.
- [100] E.S. Domalski, E.D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 805-1159.
- [101] A.L.R. Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 1679-1688.



# Thermochemistry of R-SH group in gaseous phase: Experimental and theoretical studies of three sulfur imidazole derivatives

Gastón Perdomo<sup>a</sup>, Henoc Flores<sup>a,\*</sup>, Fernando Ramos<sup>a</sup>, Rafael Notario<sup>b</sup>, Vera L.S. Freitas<sup>c</sup>, Maria D.M.C. Ribeiro da Silva<sup>c</sup>, E. Adriana Camarillo<sup>a</sup>, Juan Z. Dávalos<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 14 Sur y Av. San Claudio, C.P. 72570, Puebla Pue, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Química Física "Rocasonalo", CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Centro de Investigação em Química, Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science, University of Porto, Rua do Campo Alegre, 687, P-4169-007 Porto, Portugal

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 30 November 2017  
Received in revised form 28 February 2018  
Accepted 2 March 2018  
Available online 3 March 2018

### Keywords:

Energy of combustion  
Enthalpy of formation  
Heat capacity  
2-mercapto-benzimidazole derivatives, 2-mercapto-1-methylimidazole, G3 and G4  
Methods

## ABSTRACT

In the present work, we report the standard combustion energies of 2-mercapto-1-methylimidazole, 2-mercapto-5-aminobenzimidazole and 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole, obtained experimentally from measurements with a rotatory-bomb combustion calorimeter. With these data, for each one of the three aforementioned compounds, the corresponding standard molar combustion enthalpies and the standard molar enthalpies of formation, in the crystalline phase, are calculated. The enthalpies of sublimation of each compound, obtained experimentally using a Calvet Setaram HT 1000 microcalorimeter, are also reported. Using the values of the enthalpies of formation in the crystalline phase and the enthalpies of sublimation, both at 298.15 K, for each compound, the corresponding standard molar enthalpies of formation in gas phase were calculated. Complementary, the enthalpies of formation in the gaseous phase were derived from theoretical calculations made with Gaussian-n composite methodology with  $n = 3$  and 4. The experimental and computational studies suggest that in gaseous phase, the form more stable of each compound is the thione form.

© 2018 Elsevier Ltd.

## 1. Introduction

The imidazole derivatives are widely used in the pharmaceutical area and extensive descriptions of different uses of this class of compounds are easily found in literature [1–3]. In this context, we can highlight some examples: the 2-mercapto-1-methylimidazole (2m1mi), commercially known as methimazole, is a drug used in patients with autoimmune thyroid disease [1]; the 2-mercapto-5-aminobenzimidazole (2m5abi) is used to functionalize nickel oxide (f-NiO) nanoparticles which in turn exhibit excellent antibacterial and antifungal activities [2]; 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (2m5mbi) is a synthetic intermediate essential in obtaining bis-type benzimidazole derivatives, which have significant antimicrobial activity [3]. Although imidazole derivatives is a class of compounds with a significant number of key molecules, in the thermochemical studies described in the literature it continues a gap with scarce knowledge, in particular in which concerns the molecules with sulfur.

The aim of this work is to determine the standard ( $p^\circ = 0.1$  MPa) molar enthalpies of formation in the crystalline phase and of sublimation, of three sulfur imidazole derivatives (their molecular structures are shown in Fig. 1), at  $T = 298.15$  K, using the combustion calorimetry and the Calvet microcalorimetry techniques, respectively. DSC studies were also performed for the three compounds in order to evaluate their thermal behaviour below their melting temperatures. In addition, the standard molar enthalpies of formation in the gaseous phase were also determined theoretically for the compounds, through the Gaussian-n methodology.

In this context, we discuss and analyze the structure-energy relationships for the molecules studied, as well as the tautomeric effect thiol-thione of mercapto group in the gaseous phase, comparing them with other thermochemical studies of related molecular structures, reported in the literature.

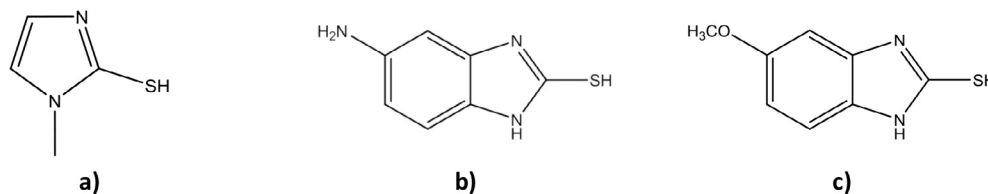
## 2. Experimental

### 2.1. Materials, purification process and purity control

The mole fractions, temperatures and enthalpies of fusion of 2m1mi were obtained experimentally by the differential scanning

\* Corresponding author.

E-mail address: [henoc.flores@correou.buap.mx](mailto:henoc.flores@correou.buap.mx) (H. Flores).



**Fig. 1.** Molecular structures of sulfur imidazole derivatives: (a) 2-mercapto-1-methylimidazole (2m1mi), (b) 2-mercapto-5-aminobenzimidazole (2m5abi), c) 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (2m5mbi).

calorimetry technique using a DSC Pyris 1 Perkin Elmer equipment. The heat capacities of the three studied derivatives were determined experimentally using a DSC 8000 Perkin Elmer. Temperature calibration and caloric calibration of the DSC equipment were performed determining the fusion temperature and the corresponding enthalpy of metallic indium, which was used as a primary calorimetric standard [4]. The molar fraction was determined by the fusion fraction method [5]. The experimental method used for the determination of the molar fraction includes heating rates of  $1.7 \times 10^{-2} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ , and the mass used ranges from 3 to 5 mg of compound. The 2m5abi and 2m5mbi compounds were purified by sublimation under reduced pressure and the final mass fraction purity was quantified using gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). The equipment used was an Agilent 4890D with an HP-5 column (15 m long and 0.53 mm in diameter with a stationary phase consisting of 5% diphenyl and 95% dimethyl polysiloxane). The heat capacities were obtained by the comparison method, using synthetic sapphire as a reference, as described in the literature [6,7]. To carry out the experimental tests, heating was used with a programmed rate of  $1.7 \times 10^{-1} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  and mass between 8 and 10 mg of each compound studied. Table 1 shows the chemical data, sources, initial purity, purification methods, final purity and method of analysis for the compounds studied in this work. The final results for the thermal analysis are shown in Table 2 in the results section. The water content in the samples was determined by a rapid test according to a Karl Fischer volumetric titration and using an Oakton pH7 potentiometer 00, for this, a solution A and a solution B were used, which were provided by MERCK company. Solution A contains pyridine (1–5)%, methanol (50–100)% and dimethyl sulfite (10–20)% and solution B contains iodine (10–20)%, methanol (50–100)% and methoxyethanol (10–20)%. In this test less than 100 ppm were detected for each compound.

## 2.2. Combustion calorimetry

The experimental determination of the combustion energies of 2m1mi and 2m5abi were carried out in a rotatory-bomb combustion calorimeter, described in the literature [8], whose energy equivalent is  $\varepsilon(\text{calor}) = (28891.0 \pm 2.0) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . The  $\varepsilon(\text{calor})$  was determined by performing combustion experiments with benzoic acid (NIST Standard Reference Material 39j with a certified massic energy of combustion of  $\Delta_c u = -(26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [9]) and reported in previous works [10]. The experimental determination of the combustion energy of 2m5mbi was carried out in another rotatory bomb combustion calorimeter, described in previous works [11],

whose energy equivalent value is  $\varepsilon(\text{calor}) = (14291.4 \pm 1.0) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , which was obtained from seven combustion experiments with benzoic acid (SRM 39j). The uncertainties associated to values of energy equivalent of each calorimeter correspond to the standard uncertainty calculated from the experiments with benzoic acid. The experimental results of benzoic acid combustion are shown in the Supplementary material (Table S1). The experimental procedure for both calorimeters is similar. The sample of solid compound in tablet form, of approximately 1.0 g, is placed in a platinum crucible. The mass of all the substances involved in the combustion experiments was measured in a Mettler AT-21 microbalance (accuracy  $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ g}$ ) and a Sartorius ME 215S balance (accuracy  $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g}$ ). The ignition circuit was closed with a platinum thread ( $\varnothing = 0.05 \text{ mm}$ ) of high purity, tied to a cotton thread, which makes contact with the pellet inside the crucible. The standard specific combustion energy of the cotton yarn used for the 2m1mi and 2m5abi experiments is  $\Delta_c u^\circ = -(17.4100 \pm 0.0037) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  and its empirical formula is  $\text{CH}_{1.740} \text{O}_{0.871}$  [8]. For the 2m5mbi experiments, it was used a cotton thread with a combustion energy equal to  $\Delta_c u^\circ = -(16.9452 \pm 0.0042) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  and empirical formula  $\text{CH}_{1.742} \text{O}_{0.921}$  [12]. The uncertainties associated with the mean values shown above correspond to the standard uncertainty Type A [13]. The combustion experiments were carried out in the presence of 3.04 MPa of oxygen (high purity oxygen,  $x = 0.99999$  for 2m5mbi, and pure oxygen,  $x = .999$  for 2m1mi and 2m5abi) and  $10 \text{ cm}^3$  of deionized water. The bomb is placed in its respective calorimetric cell, inserted into the calorimetric jacket, the system is closed and the experiment is started. This is the usual technique for combustion experiments with sulfur-containing compounds [14]. In the 2m1mi and 2m5abi experiments, the temperature changes were measured within  $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ K}$  by means of a  $100 \Omega$  platinum resistance thermometer using a calibrated resistance bridge Model F26, from Automatic System Laboratories Ltd., connected to a microcomputer programmed to calculate the adiabatic temperature change [15]. For the 2m5mbi experiments, temperature changes were followed with a 5610 Hart Scientific thermistor, calibrated over the temperature range of 273.15 K–373.15 K, coupled to a multimeter (Agilent 34420A) with a sensitivity of  $10^{-6} \text{ k}\Omega$ . At the end of the combustion experiment, the liquid phase obtained inside the bomb was recovered in a volumetric flask and diluted to a  $100 \text{ cm}^3$  volume. Aliquots of  $10 \text{ cm}^3$ , for the three compounds studied, were taken and titrated with a sodium hydroxide solution (the details of concentrations and volumes are mentioned in the Supplementary material). The acid concentration obtained with these experiments corresponds to the total acidity. The amount of sulfuric acid is calculated from

**Table 1**  
Chemical data, sources, and purities of the substances studied in this work.

	CAS number	Source	Initial mole fraction purity	Purification method	Final mole fraction purity	Analysis method
2m1mi	60-56-0	Aldrich	0.99	None	$0.9999 \pm 0.0001$	DSC
2m5abi	2818-66-8	Aldrich	0.96	Sublimation	0.9994	GC
2m5mbi	37052-78-1	Aldrich	0.98	Sublimation	0.9976	GC

**Table 2**Physical properties of the compounds and materials involved in the combustion processes and the parameters obtained from DSC studies at  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	$\frac{M}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$ <sup>a</sup>	$\frac{\rho}{\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}}$	$\frac{-(\partial u/\partial p)_T}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}}$	$\frac{T_{\text{fus}}^\circ}{\text{K}}$ <sup>g</sup>	$\frac{\Delta_{\text{sub}}^\circ H(T_{\text{fus}})^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ <sup>g</sup>	$\frac{C_p^\circ(298.15\text{K})_h}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
2m1mi	114.169	1.350 <sup>b</sup>	0.200 <sup>f</sup>	418.6 ± 0.4	17.8 ± 0.3	129.8 ± 0.7
2m5abi	165.216	1.50 ± 0.10 <sup>c</sup>	0.200 <sup>f</sup>			172.0 ± 1.0
2m5mbi	180.227	1.521 <sup>d</sup>	0.200 <sup>f</sup>			195.4 ± 1.2
Benzoic acid	122.120	1.320 <sup>e</sup>	0.115 <sup>e</sup>			
Cotton	28.505	1.500 <sup>e</sup>	0.289 <sup>e</sup>			

Type A standard uncertainty  $u$  is  $u(p) = 1$  kPa.<sup>a</sup> Molar masses are based on the 2013 IUPAC recommendations [19].<sup>b</sup> Value taken from reference [27].<sup>c</sup> Value taken from reference [28].<sup>d</sup> Value taken from reference [29].<sup>e</sup> Value taken from reference [30].<sup>f</sup> Estimated value [18].<sup>g</sup> Experimental values obtained with DSC, the uncertainty is the expanded uncertainty, which was calculated from standard uncertainty Type A and includes the contributions from the calibration, with a coverage factor  $k = 2.57$  and a confidence level of 0.95.<sup>h</sup> Uncertainty corresponds to the expanded one, which includes the contributions of the calibration, was calculated with a coverage factor  $k = 2.31$  and confidence level of 0.95. Type standard uncertainty  $u$  is  $u(T) = 0.1$  K.

the stoichiometry of the reaction and the initial mass of the compound, considering the fact that 99.5–100 percent of the sulfur converts to sulfuric acid. [16]. The correction for the nitric acid formation energy from  $\text{N}_2$  (g),  $\text{O}_2$  (g) and  $\text{H}_2\text{O}$  (l) was based on the value of  $-59.7$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for the formation of  $0.1$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  of  $\text{HNO}_3$  (aq) [17]. The products of the combustion were examined by carbon monoxide and sulfur dioxide (using DRAGER tube, mass fraction sensitivity of  $\approx 1\cdot 10^{-6}$ ) and unburned carbon, but nothing was detected. The masses of the samples were reduced in vacuum, using the densities of the samples and the auxiliary material (Table 2). For each compound, the value of the  $(\partial u/\partial p)_T$  at  $T = 298.15$  K is assumed to equal  $-0.2$   $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ , which is a typical value for solid organic compounds [18]. The molar masses of each compound studied were calculated according to the report of the IUPAC commission [19].

### 2.3. Calvet-drop microcalorimetry

The standard molar enthalpies of sublimation of the imidazole derivatives were determined by the vacuum drop-microcalorimetry technique, described by Skinner for the sublimation study of solids [20]. The measurements were carried out with a high temperature Calvet microcalorimeter (Setaram HT1000) connected to a vacuum system. The details of the apparatus as well as the technique adopted are described in literature [21].

The temperature of the reaction oven of the microcalorimeter was chosen according to the volatility of each compound:  $\approx 406.5$  K for 2m1mi, and  $\approx 512.5$  K for 2m5abi and 2m5mbi. In each experiment, the sample ( $\sim 4$  mg) within a glass capillary tube was dropped simultaneously with the corresponding blank tube, at  $T = 298.15$  K, into each of the twin calorimetric cells placed in the reaction oven of the microcalorimeter, held at a suitable temperature. The thermal corrections for the glass capillary tubes were determined in independent experiments, and these corrections were minimized by dropping tubes of nearly equal mass, in each of the twin calorimetric cells.

The microcalorimeter was calibrated for the two predefined temperatures, through the determination of the enthalpies of sublimation of suggested reference materials, anthracene and 1,3,5-triphenylbenzene, using their recommended values for the standard molar enthalpies of sublimation, at  $T = 298.15$  K,  $(100.4 \pm 0.4)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $(147.8 \pm 0.7)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively [22]. The calibration constants obtained were  $k_{\text{cal}(T=406.5\text{K})} = 1.056 \pm 0.003$  using anthracene, and  $k_{\text{cal}(T=512.5\text{K})} = 1.063 \pm 0.003$  using 1,3,5-triphenylbenzene; these values were determined as the average of six independent experiments and the quoted standard uncertainty

corresponds to a the combined standard uncertainty value, which includes the standard deviation of the mean and the standard uncertainty associated with the recommended value of the enthalpy of sublimation of each reference compound.

### 3. Computational details

Standard *ab initio* molecular orbital calculations [23] were performed with the Gaussian 09 series of programs [24]. The energies of the compounds studied were calculated using two different theoretical model chemistry Gaussian- $n$  methods, at the G3 [25] and G4 [26] levels.

G3 corresponds to calculations at the QCISD(T)/G3 large level, G3 large being a modification of the 6-311+G(3df,2p) basis set, including more polarization functions for the second row (3d2f), less on the first row (2df), and other changes to improve uniformity. In addition, some core polarization functions are added. Single-point energy calculations are carried out on MP2(full)/6-31G(d) optimized geometries, incorporating scaled HF/6-31G(d) zero-point vibrational energies, a so-called higher-level correction to accommodate remaining deficiencies, and spin-orbit correction for atomic species only [25].

G4 is the most recent theory developed in the Gaussian- $n$  theories. G4 theory modifies the G3 theory in five ways, including (a) an extrapolation procedure to obtain the Hartree-Fock limit for inclusion in the total energy calculation, (b) an increase in the  $d$ -polarization sets to  $3d$  on the first-row atoms and to  $4d$  on the second-row atoms, with re-optimization of the exponents for the  $4d$  set, (c) the replacement of the QCISD(T) method by CCSD(T), (d) geometries and zero-point energies obtained at the B3LYP/6-31G(2df,p) level, and e) two new higher level correction parameters to account for deficiencies in radicals and in species having only one electron pair in the valence space [26].

G3 and G4 calculated energies, at  $T = 0$  K, and enthalpies, at  $T = 298.15$  K, of the three compounds studied are presented in Supplementary information (Tables S2 and S3).

### 4. Results and discussion

#### 4.1. Experimental results

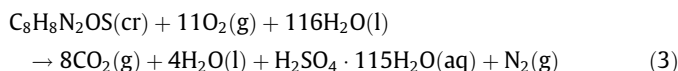
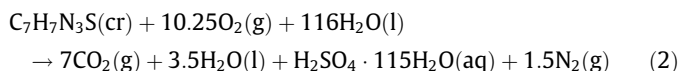
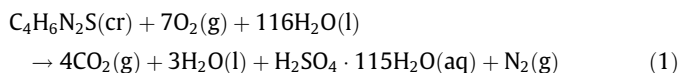
Table 2 shows the experimental results obtained by differential scanning calorimetry (DSC), and the physical properties of each compound studied and the materials involved in the combustion reactions.

There are data reported in the literature for the melting temperature of (2m1mi) [31–33]. However, a difference between the reported values is remarkable, 419.15 K–420.15 K [31], 416.15 K [32], 417.15 K [33] and the value obtained in present work (418.6 ± 0.1) K. These differences can be attributed to the equipment used and the characteristics of the compounds. In Refs. [31–33] the authors do not give details of the equipment, the experimental procedures to obtain each corresponding value, the mole fraction nor purity of each sample used. Most reports refer to organic synthesis. It is possible that there are impurities and/or residues of solvents used during the synthesis of the product. In this work, the equipment used was calibrated for temperature and energy flow with a standard material, whose melting temperature is perfectly known. In addition, the mole fraction of the compound studied is greater than 0.999. This fact ensures that the value reported in this work is accurate.

Before carrying out the combustion experiments, the calorimeters were calibrated with benzoic acid (SRM 39j) as mentioned above. Table 3 shows the typical results obtained in the combustion experiments for each compound studied. The tables that show the results of the six experiments per compound are reported in the Supplementary material (Tables S4–S6).

The values of the specific combustion energy obtained from six experiments, for each compound studied, are shown in Table 4.

The combustion energies correspond to the idealized combustion reactions, represented in Eqs. (1)–(3). Eq. (1) corresponds to 2m1mi, Eq. (2) corresponds to 2m5abi and Eq. (3) corresponds to 2m5mbi.



The combustion energy under standard conditions was calculated applying the Washburn corrections [16]. In the Table 3, the difference between of decomposition energy values of HNO<sub>3</sub> for

**Table 3**  
Typical values of the combustion experiments at  $T = 298.15$  K,  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	2m1mi	2m5abi	2m5mbi
$m(\text{cpd.})/\text{g}$	1.27815	1.30755	0.99180
$m(\text{cotton})/\text{g}$	0.00255	0.00209	0.00384
$m(\text{Pt})/\text{g}$	4.98670	4.98425	11.47962
$\Delta T_c = (T_f - T_i - \Delta T_{\text{corr}})/K$	1.1875	1.2087	1.8353
$\Delta T_{\text{corr}}/K$	0.0071	0.0082	0.0196
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.00511	0.0510	0.0542
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.00515	0.0514	0.0548
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0005	0.0005	0.0042
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	34.3682	34.9817	26.3242
$-\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{kJ}$	0.0072	0.0040	0.0008
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.3583	0.2968	0.0255
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0048	0.0209	0.0195
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{cotton})/\text{kJ}$	0.0444	0.0364	0.0651
$(-\Delta_c u^\circ)(\text{cpd.})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	26.5702	26.4828	26.4308

$m(\text{cpd.})$ , mass of compound;  $m(\text{cotton})$ , mass of cotton thread;  $m(\text{Pt})$ , mass of platinum that includes the crucible;  $\Delta T_c$ , corrected temperature rise;  $\Delta T_{\text{corr}}$ , correction term;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , initial energy equivalent of the bomb;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , final energy equivalent of the bomb;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , ignition energy;  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , energy of the isothermal bomb process;  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$  is energy of dilution of sulfuric acid;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$  is energy of decomposition of nitric acid;  $\Delta U_{\Sigma}$ , correction to the standard states;  $m\Delta_c u^\circ(\text{cotton})$ , mass energy of combustion of cotton; and  $\Delta_c u^\circ(\text{cpd.})$ , mass energy of combustion of compound. The energy of dilution of sulfuric acid,  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , is considered in the correction to the standard states,  $\Delta U_{\Sigma}$ .

**Table 4**

Individual values of the combustion experiments for each compound studied at  $T = 298.15$  K and  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	2m1mi	2m5abi	2m5mbi
$-\Delta_c u^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1})$	26.5759	26.4772	26.4276
	26.5702	26.4752	26.4361
	26.5670	26.4733	26.4287
	26.5714	26.4811	26.4318
	26.5681	26.4828	26.4308
	26.5862	26.4831	26.4245
$-\Delta_c u^\circ/(\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1})$	26.5731 ± 0.0029	26.4788 ± 0.0017	26.4299 ± 0.0016

The uncertainties associated with each average value of specific combustion energy are the standard deviation of mean, which implies a Type A standard uncertainty.

2m5mbi and the other compounds is due to the purity of oxygen used, as mentioned above. Finally, applying the Hess's law to the reactions (1)–(3), the standard molar enthalpy of formation in the crystalline phase was obtained for each studied derivative. The standard molar enthalpy of formation values were used  $-(393.51 \pm 0.13)$  kJ·mol<sup>-1</sup>,  $-(285.830 \pm 0.042)$  kJ·mol<sup>-1</sup> and  $-(887.81 \pm 0.42)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, for CO<sub>2</sub> (g), H<sub>2</sub>O (l) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·115H<sub>2</sub>O (aq), respectively [17,34]. Table 5 shows the values obtained for the standard molar energies and enthalpies of combustion, and for the standard molar enthalpies of formation in crystalline phase for the three sulfur derivatives of imidazole.

The uncertainties shown in Table 5 for energy and combustion enthalpies correspond to expanded uncertainties, and were calculated from experimental values. The uncertainty associated with the value of the enthalpy of formation corresponds to the expanded uncertainty. This includes the uncertainty of the enthalpy of combustion and the uncertainty of the enthalpy values of formation of each species involved in the idealized combustion reaction [36].

The enthalpies of sublimation of the three imidazole derivatives are given in Table 6. The value of the enthalpy of sublimation,  $\Delta_{\text{cr},298.15}^{\text{g},T}H^\circ$ , corresponds to the average of six experiments for each imidazole derivative. These values were corrected to the temperature  $T = 298.15$  K, using Eq. (4) where, the molar heat capacity in

**Table 5**  
Molar values derived at  $T = 298.15$  K and  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	$-\Delta_c U^\circ(\text{cr})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H^\circ(\text{cr})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(\text{cr})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2m1mi	3033.8 ± 1.0	3038.8 ± 1.0	5.3 ± 1.1
2m5abi	4374.7 ± 1.2	4379.0 ± 1.2	22.1 ± 1.5
2m5mbi	4763.4 ± 1.4	4768.3 ± 1.4	-(125.0 ± 1.7)

The uncertainties associated with each average value imply expanded uncertainties and include the contributions from the calibration with benzoic acid and from the energy of combustion of auxiliary materials, with a confidence level of 0.95 and a coverage factor  $k = 2$  [35].

**Table 6**  
Enthalpies of sublimation derived from the Calvet microcalorimetry measurements for the three imidazole derivatives.

	$T_{\text{meas}}^{\text{a}}/K$	$\Delta_{\text{cr},298.15}^{\text{g},T}H^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr},298.15}^{\text{g},T}H^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2m1mi	406.54 ± 0.03	124.6 ± 0.6	111.0 ± 2.0
2m5abi	512.52 ± 0.03	197.6 ± 1.4	152.5 ± 3.4
2m5mbi	512.58 ± 0.03	193.0 ± 0.4	144.6 ± 2.2

<sup>a</sup> The standard uncertainty corresponds to the estimated standard deviation of the mean for six experiments.

<sup>b</sup> The uncertainties correspond to the expanded uncertainty determined from the combined standard uncertainty (which include the contribution of the uncertainties in calibration and in the gas-phase molar heat capacities) and the coverage factor  $k = 2.57$ , for a 0.95 level of confidence [13].

**Table 7**

Enthalpies of sublimation and of formation, in the crystalline and gaseous phase, at  $T = 298.15$  K and  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	$\Delta_f H^\circ(\text{cr})^a$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H^\circ(\text{g})^b$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_s H^\circ(\text{g})^c$ kJ·mol <sup>-1</sup>
2m1mi	5.3 ± 1.1	111.0 ± 2.0	116.3 ± 2.3
2m5abi	22.1 ± 1.5	152.5 ± 3.4	174.6 ± 3.7
2m5mbi	-(125.0 ± 1.7)	144.6 ± 2.2	19.6 ± 2.8

<sup>a</sup> The uncertainties includes the expanded uncertainty of the enthalpy of combustion and of the expanded uncertainty of the enthalpy of formation of all species involved in the idealized combustion reaction, with a confidence level of 0.9545 and a coverage factor  $k = 2$  [35].

<sup>b</sup> The uncertainties correspond to the expanded uncertainty determined from the combined standard uncertainty (which include the contribution of the uncertainties in calibration and in the gas-phase molar heat capacities) and the coverage factor  $k = 2.57$ , for a 0.95 level of confidence [13].

<sup>c</sup> Uncertainties were calculated by the root sum square method.

the gaseous phase for each compound were derived from statistical thermodynamics, through the vibrational frequencies obtained from the HF/6-31G(d) calculations, for the global minimum conformer (vibrational frequencies were scaled by  $(0.899 \pm 0.025)$  [37]). The expressions of the corresponding heat capacities in the gaseous phase as a function of temperature are given in Eqs. (5)–(7) (the inherent values in the range 250–600 K, for the three compounds, are given in electronic [Supplementary material, Table S7](#))

$$\Delta_{298.15\text{K}}^T H^\circ(\text{g}) = \int_{298.15\text{K}}^T C_p(\text{g})dT \quad (4)$$

$$C_p(\text{g}, 2\text{m1mi})/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1.98157 \times 10^{-7}(T/\text{K})^3 + 5.92416 \times 10^{-5}(T/\text{K})^2 + 0.315285(T/\text{K}) + 16.0445 \quad (5)$$

$$C_p(\text{g}, 2\text{m5abi})/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -6.03972 \times 10^{-8}(T/\text{K})^3 - 2.84576 \times 10^{-4}(T/\text{K})^2 + 0.645335(T/\text{K}) + 0.871128 \quad (6)$$

$$C_p(\text{g}, 2\text{m5mbi})/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1.55294 \times 10^{-7}(T/\text{K})^3 - 1.73242 \times 10^{-4}(T/\text{K})^2 + 0.651708(T/\text{K}) + 1.70502 \quad (7)$$

Finally, with the enthalpy of sublimation and enthalpy of formation in crystalline phase values of each sulfur compound, the standard molar enthalpies of formation in gaseous phase were

**Table 8**

G3- and G4-calculated enthalpies of formation at  $T = 298.15$  K. All values in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	G3/kJ·mol <sup>-1</sup>	G4/kJ·mol <sup>-1</sup>	Experimental/kJ·mol <sup>-1</sup>
2m1mi (thiol form)	153.8 <sup>a</sup>	145.2 <sup>d</sup>	146.1 <sup>a</sup>
2m1mi (thione form)	118.8 <sup>a</sup>	114.8 <sup>e</sup>	113.2 <sup>a</sup>
2m5abi (thiol form)	218.7 <sup>b</sup>	205.1 <sup>f</sup>	213.8 <sup>c</sup>
2m5abi (thione form)	179.4 <sup>a</sup>	167.8 <sup>b</sup>	174.7 <sup>a</sup>
2m5mbi (thiol form)	54.9 <sup>c</sup>	48.0 <sup>i</sup>	50.8 <sup>c</sup>
2m5mbi (thione form)	16.9 <sup>b</sup>	12.9 <sup>j</sup>	15.8 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Calculated using atomization reactions.

<sup>b</sup> Calculated using atomization reactions. This value corresponds to the weighted average of two conformers.

<sup>c</sup> Calculated using atomization reactions. This value corresponds to the weighted average of three conformers.

<sup>d</sup> Calculated using isodesmic reactions [8–10].

<sup>e</sup> Calculated using isodesmic reactions [11,12].

<sup>f</sup> Calculated using isodesmic reactions [13–16]. This value corresponds to the weighted average of two conformers.

<sup>g</sup> Calculated using isodesmic reactions [13–16]. This value corresponds to the weighted average of three conformers.

<sup>h</sup> Calculated using isodesmic reactions [17,18].

<sup>i</sup> Calculated using isodesmic reactions [19–22]. This value corresponds to the weighted average of three conformers.

<sup>j</sup> Calculated using isodesmic reactions [23,24]. This value corresponds to the weighted average of two conformers.

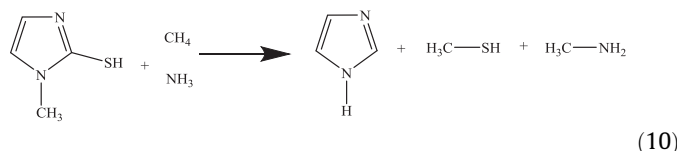
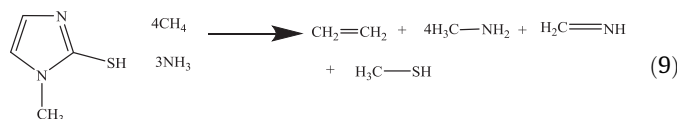
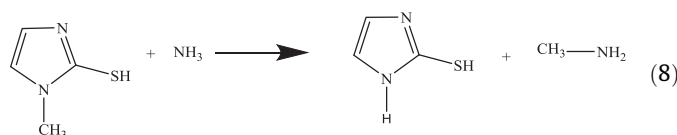
determined. [Table 7](#) shows the results of the aforementioned thermochemical properties associated with the sulfur compounds studied, all at  $T = 298.15$  K.

## 4.2. Theoretical results

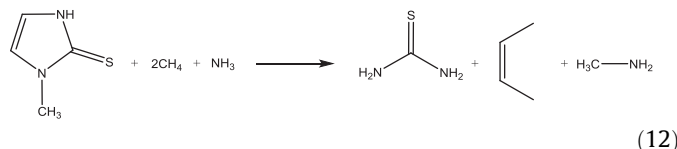
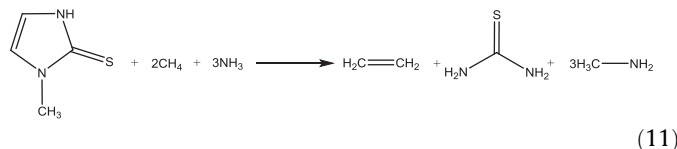
The values of formation enthalpy calculated with G3 and G4 theories of the compounds studied, at  $T = 298.15$  K, using atomization reactions [38,39], are shown in [Table 8](#).

Glukhovtsev has shown that more precise formation enthalpy could be derived by using isodesmic reactions [40,41]. In this work, the values of formation enthalpy of sulfur derivatives studied were obtained using the isodesmic reactions shown in Eqs. (8)–(24).

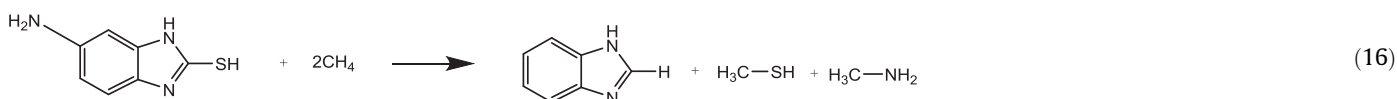
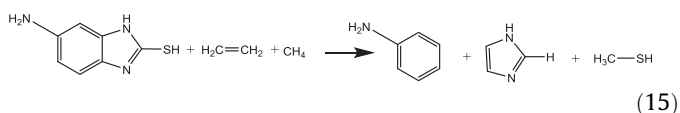
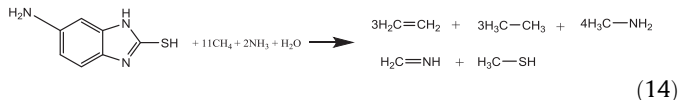
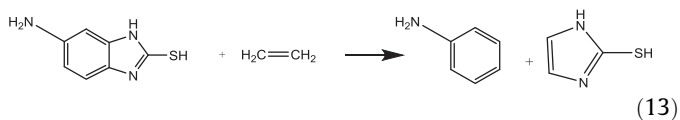
Eqs. (8)–(10) correspond to 2-mercapto-1-methylimidazole (2m1mi) in the thiol form.



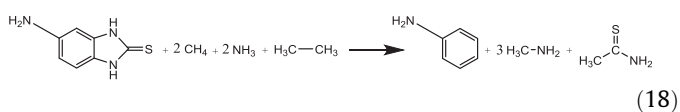
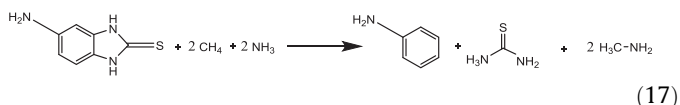
Eqs. (8)–(10) correspond to 2-mercapto-1-methylimidazole (2m1mi) in the thione form.



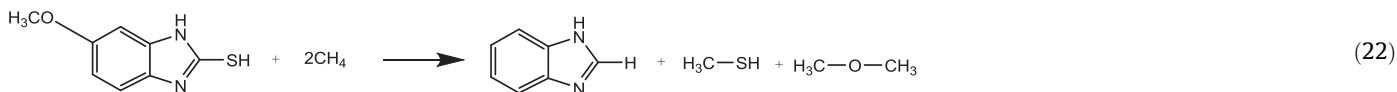
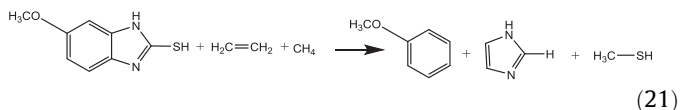
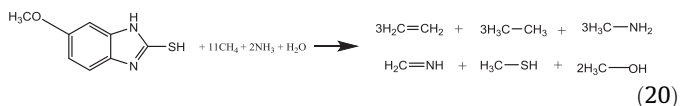
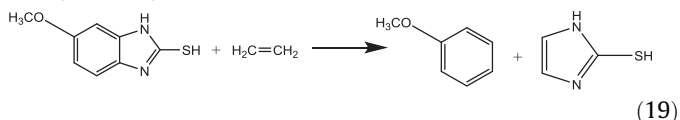
Eqs. (13)–(16) correspond to 2-mercapto-5-aminobenzimidazole (2m5abi) in the thiol form.



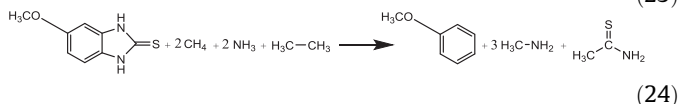
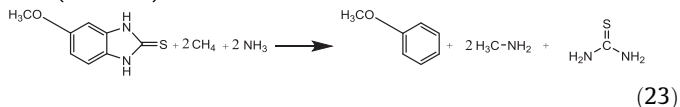
Eqs. (13)–(16) correspond to 2-mercapto-5-aminobenzimidazole (2m5abi) in the thione form.



Eqs. (19)–(22) correspond to 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (2m5mbi) in the thiol form.



Eqs. (19)–(22) correspond to 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (2m5mbi) in the thione form.



Eqs. (9), (14) and (20) are a typical kind of isodesmic reactions named “bond separation reactions”, as proposed by Raghavachari et al. [42], in which all formal bonds between atoms, other than hydrogen, are separated into the simplest molecules containing these same kinds of linkages. G3- and G4-calculated formation enthalpies using isodesmic reactions, at  $T = 298.15$  K, and the experimental values of enthalpy of formation in the gas phase of the compounds studied are shown in Table 8.

The values of G3 and G4 enthalpy at 298 K ( $H_{298}$ ) and the experimental formation enthalpies in gaseous phase of molecules used as reference for the isodesmic reactions are collected in electronic Supplementary material (Table S11). The enthalpies of formation of each isodesmic reaction for each compound are shown in the electronic Supplementary material.

As can be observed, the best results are obtained for the thione form of each compound in comparison with experimental value.

This fact suggests the sulfur compounds studied are preferably in the thione form in the gas phase. For 2m1mi: the best value corresponds to that calculated at the G4 level using the (11) and (12) isodesmic reactions; for 2m5abi: the best value is that calculated at the G4 level using the atomization reaction; and for 2m5mbi: the result obtained at the G4 level using the (23) and (24) isodesmic reactions is the best. In general, the results obtained at G3 and G4 level using atomization and isodesmic reactions, for the thione form of each compound, show a very good agreement with the experimental values.

From a conformational analysis we obtained: for the 2m1mi one conformer in thiol form and one conformer in thione form were found, all at G3 and G4 levels; for the 2m5abi two conformers at G3 level and three conformers at G4 level were found, all of them in thiol form, and one conformer in thione form at both levels; and for the 2m5mbi four conformers in thiol form and two conformers in thione form at G3 and G4 levels were found; all of them minima in the potential energy surface. To obtain the conformational composition of compounds with two or more conformers, at 298 K, the Gibbs energy values are needed. They can be calculated through Eq. (25).

$$\Delta_f G_m^\circ(i) = \Delta_f H_m^\circ(i) - T \left[ S^\circ(i) - \sum S^\circ(\text{el}) \right] \quad (25)$$

where the sum of entropy of the elements,  $\sum S^\circ(\text{el})$ , in the case of the compounds studied, is calculated with Eq. (26) for 2-

mercapto-5-aminobenzimidazole ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ ) and Eq. (27) for 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$ ). The values of entropy of each element are shown in electronic Supplementary material (Table S13).

$$\sum S^\circ(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{S}) = 7S^\circ(\text{C}, \text{s}) + 3.5S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + 1.5S^\circ(\text{N}_2, \text{g}) + 0.5S^\circ(\text{S}_2, \text{g}) \quad (26)$$

$$\sum S^\circ(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}) = 8S^\circ(\text{C}, \text{s}) + 4S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + S^\circ(\text{N}_2, \text{g}) + 0.5S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) + 0.5S^\circ(\text{S}_2, \text{g}) \quad (27)$$

Using Eq. (28):

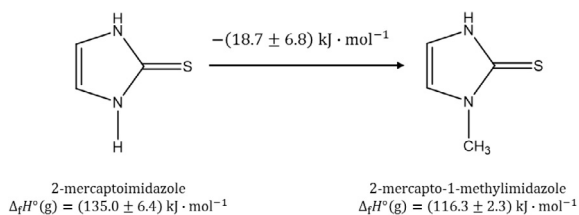
$$x_i = \frac{e^{-\left[\frac{\Delta_f G_m^\circ(i)}{RT}\right]}}{\sum_{i=1}^n e^{-\left[\frac{\Delta_f G_m^\circ(i)}{RT}\right]}} \quad (28)$$

we have obtained the composition in the gas phase at 298 K for each conformer for 2-mercapto-5-aminobenzimidazole and 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole for thiol and thione form, as are shown in electronic [Supplementary material \(Tables S14 and S15\)](#).

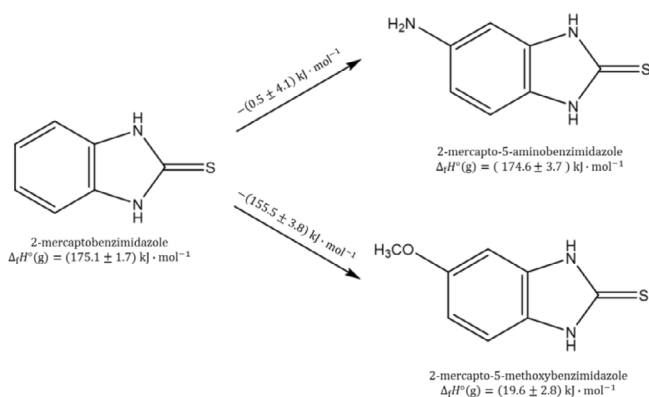
As discussed above, it seems that the molecular structure of the three derivatives studied in the gas phase corresponds to the thione form ( $R = S$ ). Silva et al. studied 2-mercaptoimidazole and reported the same phenomenon, the enthalpy value of gaseous phase formation of 2-mercaptoimidazole in its thione form is  $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (135.0 \pm 6.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [43]. When comparing the formation enthalpy values of gaseous phase of 2-mercapto-1-methylimidazole (2m1mi) and 2-mercaptoimidazole (2mi), both in their thione form, an enthalpy difference of  $-(18.7 \pm 6.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  is observed. This energy corresponds to the insertion of the methyl group in the nitrogen of position 1 of the imidazole, as shown in Fig. 2.

In 1993, Domalski and Hearing reported an energy contribution value of the methyl group of  $-42.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [44]. This value corresponds to a carbon atom linked to three hydrogen atoms and, the fourth bond to another carbon atom. In present work, the value of the energy contribution of the methyl group, bound to a nitrogen atom belonging to an aromatic ring, is proposed, which confers a different chemical environment to the methyl group.

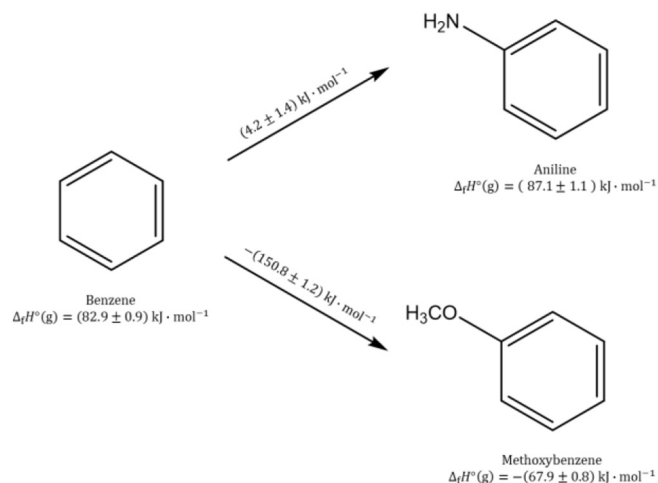
For 2m5abi and 2m5mbi, the base structure is 2-mercaptobenzimidazole (2mb), which has recently been studied [45] and whose formation enthalpy value of gaseous phase in its thione form is  $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (175.1 \pm 1.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Compar-



**Fig. 2.** Enthalpic difference between, in the gaseous phase, the 2-mercapto-1-methylimidazole (2m1mi) y 2-mercaptoimidazole (2mi) in thione form.



**Fig. 3.** Enthalpic difference between 2mb and 2m5abi, and 2m5mbi in the gaseous phase, all of them in thione form.



**Fig. 4.** Enthalpic difference in the gaseous phase between aniline and methoxybenzene, with benzene.

ing 2mb with the compounds studied, the difference is located at the substitution in position 5; the amino group for 2m5abi and the methoxy group for 2m5mbi. The enthalpic difference between 2m5abi and 2mb is  $-(0.5 \pm 4.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; and the difference between 2m5mbi and 2mb is  $-(155.5 \pm 3.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . These values correspond to the substitution of hydrogen at position 5 for each functional group, respectively, as shown in Fig. 3.

The enthalpic differences shown in Fig. 3 correspond, in order of magnitude and in absolute value, to the enthalpic differences between molecular structures with functional groups similar to the molecules studied in this work.

Some examples are aniline ( $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (87.1 \pm 1.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [46]), methoxybenzene ( $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = -(67.9 \pm 0.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [46]), compared to benzene ( $\Delta_f H^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = (82.9 \pm 0.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [47]). The enthalpy differences are:  $(4.2 \pm 1.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  corresponding to the amino group, and  $-(150.8 \pm 1.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  corresponding to the methoxy group (Fig. 4).

## 5. Conclusions

The enthalpies of formation, in the crystal and gaseous phases, and the phase change enthalpies (crystal to liquid and crystal to gas) of 2-mercapto-1-methylimidazole, 2-mercapto-5-aminobenzimidazole and 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole were obtained. For this purpose, experimental techniques (DSC, combustion calorimetry and Calvet Microcalorimetry) were used. The Gaussian-n methodology (at the G3 and G4 levels) was used in the estimation of the theoretical enthalpies of formation in the gaseous phase for the three sulfur imidazole derivatives. The theoretical results show an excellent agreement with the experimental results.

The best observed agreement between the values of the theoretical and experimental enthalpies of formation in the gaseous phase for each compound was found for the thione form ( $R = S$ ). This fact suggests that the molecular structure of the sulfur compounds, in gaseous phase, corresponds to the thione form ( $R = S$ ).

The experimental determination and the theoretical estimation of the gas-phase enthalpies of formation allowed us to make a comparison between 2-mercaptoimidazole and 2-mercapto-1-methylimidazole, obtaining an energy value associated with the change of the hydrogen atom by the methyl group of the 1-position of the aromatic ring.

Similarly, comparing 2-mercaptobenzimidazole with 2-mercapto-5-aminobenzimidazole and 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole, the enthalpic difference is the result of substitution

of the hydrogen atom at position 5 of the basic structure, for an amino group and a methoxy group, respectively.

Finally, comparing the enthalpic differences obtained in this work with data reported in the literature for other molecules containing identical functional groups, it can be seen that the proposed values correspond to the energy contribution of the methyl group, amino group and methoxy group to different aromatic molecules.

## Acknowledgements

Thanks are due to VIEP-BUAP for financial support through the FLS-NAT17-G project. G. P and F. R thank CONACYT for their grant (Registration Numbers: 321454 and 268314). Thanks due to J. M. Solano-Altamirano for revision and useful suggestions to the manuscript.

VLSF and MDMCRS thank to the projects UID/QUI/0081/2013, POCI-01-0145-FEDER-006980, and NORTE-01-0145-FEDER-000028 (“Sustained Advanced Materials”), awarded to CIQP, financed by Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), Lisbon, Portugal, and co-financed in the framework of Operational Programme for Competitiveness and Internationalisation, COMPETE, with community funds (FEDER) and national funds of MEC. VLSF also thanks FCT, European Social Fund (ESF), and national funds of MEC for the award of the post-doctoral grant SFRH/BPD/78552/2011.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.03.002>.

## References

- [1] C. Crescioli, L. Cosmi, E. Borgogni, V. Santarlasci, S. Gelmini, M. Sottili, E. Sarchielli, B. Mazzinghi, M. Francalanci, A. Pezzatini, G. Perigli, G.B. Vannelli, F. Annunziato, M. Serio, *J. Endocrinol.* 195 (2007) 145–155.
- [2] S. Suresh, S. Karthikeyan, P. Saravanan, K. Jayamoorthy, *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 2 (2016) 188–195.
- [3] S. Gurrula, Y.R. Babu, G.V. Rao, B.M. Latha, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 3 (2011) 217–220.
- [4] W.W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3rd ed., Wiley, New York, 1986.
- [5] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.J. Flammerheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 2003.
- [6] L. Chiu, H. Liu, M. Li, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 631–636.
- [7] L. Becker, O. Aufderhaar, J. Gmehling, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 661–665.
- [8] M.V. Roux, J.Z. Dávalos, P. Jiménez, H. Flores, J.L. Sainz, J.L. Abboud, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 635–646.
- [9] R. Sabbah, A. Xu-wu, J.S. Chickos, M.L. Planas Leitão, M.V. Roux, L.A. Torres, *Thermochim. Acta* 331 (1999) 93–204.
- [10] M.V. Roux, M. Temprado, P. Jiménez, R. Notario, A.R. Parameswar, A.V. Demchenko, J.S. Chickos, C.A. Deakynne, J.F. Liebman, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4725–4732.
- [11] H. Flores, J. Mentado, P. Amador, L.A. Torres, M. Campos, A. Rojas, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 756–759.
- [12] H. Flores, P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 1019–1024.
- [13] B.N. Taylor, C.E. Kuyatt, NIST Technical Note 1297, Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results, 1994.
- [14] D.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 5896–5899.
- [15] M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, J.-L.M. Abboud, M.T. Molina, *J. Chem. Thermodyn.* 28 (1996) 1029–1035.
- [16] W.N. Hubbard, D.W. Scott, G. Waddington, in: F.D. Rossini (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Interscience, 1956, New York.
- [17] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Barley, K.L. Churney, R.L. Nutall, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (1982), Supplement 2.
- [18] E.N. Washburn, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 10 (1993) 525–558.
- [19] T. Meija, T.B. Coplen, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N.E. Holden, J. Irrgeher, R.D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, *Pure Appl. Chem.* 88 (2016) 265–291.
- [20] F.A. Adedeji, D.L.S. Brown, J.A. Connor, W.L. Leung, I.M. Paz-Andrade, H.A. Skinner, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 221–228.
- [21] L.M.N.B.F. Santos, B. Schröder, O.O.P. Fernandes, M.A.V. Ribeiro da Silva, *Thermochim. Acta* 415 (2004) 15–20.
- [22] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778–787.
- [23] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [24] M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, 2009, Gaussian, Inc. Wallingford, CT.
- [25] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 7764–7776.
- [26] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 084108.
- [27] E.S. Raper, J.R. Creighton, R.E. Oughtred, I.W. Nowell, *Acta Cryst. B* 39 (1983) 355–360.
- [28] Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994–2017 ACD/Labs).
- [29] D.C. Wang, S. Mi, W. Xu, L. Jiang, X.M. Huang, *Acta Cryst. E* 65 (2009) o756.
- [30] W.D. Good, N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 102–106.
- [31] K.T. Potts, R. Ehlinger, S. Kanemasa, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2474–2479.
- [32] J. Kister, G. Assef, G.M. Jacques Metzger, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 813–821.
- [33] Y. Yamini, J. Arab, M. Asghari-khiavi, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 32 (2003) 181–187.
- [34] J.D. Cox, D.D. Wagman, in: V.A. Medvedev (Ed.), *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere, 1987, New York.
- [35] R.D. Chirico, M. Frenkel, V.V. Diky, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1344–1359.
- [36] S. Sunner, G. Olofsson, M. Mansson, *Combustion Calorimetry Eds.*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [37] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 16a, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III, <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejustx.asp> (accessed 03.16)
- [38] R. Notario, O. Castaño, J.L. Abboud, R. Gomperts, L.M. Frutos, R. Palmeiro, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 9011–9014.
- [39] R. Notario, O. Castaño, R. Gomperts, L.M. Frutos, R. Palmeiro, *J. Org. Chem.* 65 (2000) 4298–4302.
- [40] M.N. Glukhovtsev, S. Laiter, *Theor. Chim. Acta* 92 (1995) 327–332.
- [41] V.I. Minkin, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 1919–1981.
- [42] K. Raghavachari, B.B. Stefanov, L.A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 6764–6767.
- [43] A.L.R. Silva, V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, R.G. Simões, C.E.S. Bernardes, M.F.M. Piedade, M.E. Minas de Piedade, *J. Chem. Thermodyn.* 95 (2016) 35–48.
- [44] E.S. Domalski, E.D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 805–1159.
- [45] A.L.R. Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 1679–1688.
- [46] J.B. Pedley, *Thermochemical Data and Structure of Organic Compounds*, TRC Data Series, TX, 1994.
- [47] M.V. Roux, M. Temprado, J.S. Chickos, Y. Nagano, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37 (2008) 1855–1996.

## Supplementary Material for:

### Thermochemistry of R-SH Group in Gaseous Phase: Experimental and Theoretical Studies of Three Sulfur Imidazole Derivatives.

Gastón Perdomo<sup>a</sup>, Henoc Flores<sup>a</sup>\*, Fernando Ramos<sup>a</sup>, Rafael Notario<sup>b</sup>, Vera L. S. Freitas<sup>c</sup>, Maria D. M. C. Ribeiro da Silva<sup>c</sup>, E. Adriana Camarillo<sup>a</sup>, Juan Z. Dávalos<sup>b</sup>.

<sup>a</sup>Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 14 sur y Av. San Claudio, C.P. 72570, Puebla Pue, México.

<sup>b</sup>Instituto de Química Física "Rocasonalo", CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, Spain.

<sup>c</sup>Centro de Investigação em Química, Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science, University of Porto, Rua do Campo Alegre, 687, P-4169-007 Porto, Portugal.

\*Corresponding author. E-mail: henoc.flores@correo.buap.mx

\*Phone: (+52) 222 2295500, Ext. 7532; Ext. 7533.

---

CONTENTS

---

<b>TABLE S1.</b> Values of the combustion experiments of benzoic acid at $T = 298.15$ K and $p^\circ = 0.1$ MPa.	S3
<b>TABLE S2.</b> G3- and G4-calculated energies of compounds in thiol form, at $T = 0$ K, $E_0$ , and enthalpies at $T = 298$ K, $H_{298}$ , in Hartrees.	S3
<b>TABLE S3.</b> G3- and G4-calculated energies of compounds in thione form, at $T = 0$ K, $E_0$ , and enthalpies at $T = 298$ K, $H_{298}$ , in Hartrees.	S4
<b>TABLE S4.</b> Typical values of the combustion experiments for 2m1mi at $T = 298.15$ K and $p^\circ = 0.1$ MPa.	S4
<b>TABLE S5.</b> Typical values of the combustion experiments for 2m5abi at $T = 298.15$ K and $p^\circ = 0.1$ MPa.	S5
<b>TABLE S6.</b> Typical values of the combustion experiments for 2m5mbi at $T = 298.15$ K and $p^\circ = 0.1$ MPa.	S6
<b>Details of acid solutions titration of combustion experiments</b>	S6
<b>TABLE S7.</b> Molar heat capacities in the gaseous phase of imidazole derivatives.	S7
<b>TABLE S8.</b> Experimental results obtained at sublimation process of 2m1mi by Calvet-drop microcalorimetry at $T_{\text{med}} = 406.54 \pm 0.03$ K.	S7
<b>TABLE S9.</b> Experimental results obtained of sublimation process of 2m5abi by Calvet-drop microcalorimetry at $T_{\text{med}} = 512.52 \pm 0.03$ K.	S8
<b>TABLE S10.</b> Experimental results obtained of sublimation process of 2m5mbi by Calvet-drop microcalorimetry at $T_{\text{med}} = 512.58 \pm 0.03$ K.	S8
<b>TABLE S11.</b> G3- and G4-calculated enthalpies at $T = 298$ K, and experimental enthalpies of formation in the gas phase for the molecules used as references inisodesmic reactions.	S9
<b>TABLE S12.</b> Formation enthalpies in gas phase at $T = 298$ K of eachisodesmic reaction for each compound studied. The values were obtained using Gaussian-n theories at G3 and G4 levels.	S10
<b>TABLE S13.</b> The absolute entropies of each element used to calculate the variation of entropy of each compound.	S12
<b>TABLE S14.</b> G3- and G4-calculated entropies, enthalpies of formation and Gibbs energies at $T = 298.15$ K for compounds in thiol form.	S12
<b>TABLE S15.</b> G3- and G4-calculated entropies, enthalpies of formation and Gibbs energies at $T = 298.15$ K for compounds in thione form.	S12
<b>Cartesian coordinates of the compounds studied.</b>	S13

---

**TABLE S1.** Values of the combustion experiments of benzoic acid at  $T = 298.15$  K and  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{ba})/\text{g}$	1.00018	1.00310	0.99848	1.0018	1.00345	0.99909	0.99991
$m(\text{cotton})/\text{g}$	0.00412	0.00409	0.00437	0.00404	0.00417	0.00379	0.00370
$m(\text{Pt})/\text{g}$	11.46867	11.46597	11.46520	11.46689	11.46785	11.46797	11.46449
$\Delta T_c = (T_f - T_i - \Delta T_{\text{corr}})/\text{K}$	1.8524	1.8584	1.8503	1.8557	1.8593	1.8502	1.8523
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0148	0.0127	0.0130	0.0137	0.0128	0.0128	0.0138
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0184	0.0184	0.0183	0.0184	0.0184	0.0183	0.0183
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{cotton})/\text{kJ}$	0.0698	0.0693	0.0741	0.0685	0.0707	0.0643	0.0627
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{ba})/\text{kJ}$	26.4386	26.5159	26.3939	26.4815	26.5251	26.4098	26.4315
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	14.2955	14.2905	14.2898	14.2924	14.2893	14.2939	14.2885
$\langle \varepsilon(\text{calor})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \rangle = 14.2914 \pm 0.0010$							

$m(\text{ba})$  is the mass of benzoic acid;  $m(\text{cotton})$  is the mass of cotton thread;  $m(\text{Pt})$  is the mass of platinum;  $\Delta T_c$  is the corrected temperature rise;  $\Delta T_{\text{corr}}$ , correction term;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , initial energy equivalent of the bomb;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , final energy equivalent of the bomb;  $\Delta U_{\text{ign}}$  is the ignition energy;  $m\Delta_c u^\circ$  is the product of the mass of benzoic acid or cotton respectively, and standard massic energy of combustion;  $\varepsilon(\text{calor})$  is the energetic equivalent of calorimeter. The uncertainty associated with average result of specific combustion energy is the standard deviation of mean, which implies a Type A standard uncertainty. The benzoic acid is in solid phase.

**TABLE S2.** G3- and G4-calculated energies of compounds in thiol form, at  $T = 0$  K,  $E_0$ , and enthalpies at  $T = 298$  K,  $H_{298}$ , in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	G3		G4	
	$E_0$	$H_{298}$	$E_0$	$H_{298}$
2m1mi	-1741706.0	-1741684.1	-1741886.8	-1741865.1
2m5abi (Conf1)	-2186980.0	-2186951.3	-2187236.3	-2187208.3
2m5abi (Conf2)	-2186980.9	-2186952.4	-2187237.5	-2187209.4
2m5abi (Conf3)	-	-	-2187230.8	-2187202.7
2m5mbi (Conf1)	-2342213.5	-2342182.2	-2342498.0	-2342467.1
2m5mbi (Conf2)	-2342209.4	-2342177.9	-2342493.6	-2342462.7
2m5mbi (Conf3)	-2342212.1	-2342180.8	-2342496.8	-2342465.8
2m5mbi (Conf4)	-2342211.3	-2342179.9	-2342495.9	-2342464.9

1 hartree = 2625.5  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**TABLE S3.** G3- and G4-calculated energies of compounds in thione form, at  $T = 0$  K,  $E_0$ , and enthalpies at  $T = 298$  K,  $H_{298}$ , in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	G3		G4	
	$E_0$	$H_{298}$	$E_0$	$H_{298}$
2m1mi	-1741739.5	-1741719.0	-1741918.4	-1741898.0
2m5abi	-2187018.3	-2186991.3	-2187272.1	-2187245.7
2m5mbi (Conf1)	-2342248.6	-2342218.8	-2342530.7	-2342501.4
2m5mbi (Conf2)	-2342248.8	-2342219.0	-2342530.8	-2342501.5

1 hartree = 2625.5  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ **TABLE S4.** Typical values of the combustion experiments for 2m1mi at  $T = 298.15$  K and  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{cpd.})/\text{g}$	1.25681	1.27815	1.30639	1.24898	1.34942	1.30854
$m(\text{cotton})/\text{g}$	0.00309	0.00255	0.00303	0.00277	0.00236	0.00278
$m(\text{Pt})/\text{g}$	4.98820	4.98670	4.98668	4.98662	4.98662	4.98659
$T_i/\text{K}$	296.9543	296.9540	296.7115	296.9536	297.1396	296.9548
$T_f/\text{K}$	298.1291	298.1486	297.9345	298.1216	298.3973	298.1791
$\Delta T_c = (T_f - T_i - \Delta T_{\text{corr}})/\text{K}$	1.1678	1.1875	1.2140	1.1605	1.2526	1.2171
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0070	0.0071	0.0090	0.0075	0.0051	0.0072
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0511	0.0511	0.0511	0.0511	0.0512	0.0512
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0514	0.0515	0.0515	0.0514	0.0516	0.0515
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	33.7981	34.3682	35.1351	33.5868	36.2526	35.2251
$V(\text{aliquot})/\text{cm}^3$	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
$V(\text{NaOH})/\text{cm}^3$	23.4	24.0	24.6	23.4	25.0	24.8
$[\text{NaOH}]/\text{N}$	0.1183	0.1183	0.1183	0.1183	0.1183	0.1183
$-\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{kJ}$	0.0066	0.0072	0.0077	0.0067	0.0073	0.0074
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.3382	0.3583	0.3711	0.3464	0.3544	0.3830
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0054	0.0048	0.0045	0.0052	0.0056	0.0047
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{cotton})/\text{kJ}$	0.0537	0.0444	0.0527	0.0481	0.0411	0.0483
$(-\Delta_c u^\circ)(\text{cpd.})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	26.5759	26.5702	26.5670	26.5714	26.5681	26.5862

$$\langle (-\Delta_c u^\circ)/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 26.5731 \pm 0.0029$$

$m(\text{cpd.})$ , mass of compound;  $m(\text{cotton})$ , mass of cotton thread;  $m(\text{Pt})$ , mass of platinum that includes the crucible;  $\Delta T_c$ , corrected temperature rise;  $\Delta T_{\text{corr}}$ , correction term;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , initial energy equivalent of the bomb;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , final energy equivalent of the bomb;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , ignition energy;  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , energy of the isothermal bomb process;  $V(\text{NaOH})$ , volume of NaOH solution used for titration of acid solution;  $V(\text{aliquot})$ , volume of acid solution aliquot;  $[\text{NaOH}]$ , concentration of sodium hydroxide solution;  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$  is energy of dilution of sulfuric acid;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$  is energy of decomposition of nitric acid;  $\Delta U_{\Sigma}$ , correction to the standard states;  $m\Delta_c u^\circ(\text{cotton})$ , mass energy of combustion of cotton; and  $\Delta_c u^\circ(\text{cpd.})$ , mass energy of combustion calculated. The energy of dilution of sulfuric acid,  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , is considered in the correction to the standard states,  $\Delta U_{\Sigma}$ .

The uncertainty associated with average result of specific combustion energy is the standard deviation of mean, which implies a standard uncertainty.

**TABLE S5.** Typical values of the combustion experiments for 2m5abi at  $T = 298.15$  K and  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{cpd.})/\text{g}$	1.30875	1.34551	1.30400	1.24255	1.30755	1.29251
$m(\text{cotton})/\text{g}$	0.00242	0.00268	0.00220	0.00194	0.00209	0.00214
$m(\text{Pt})/\text{g}$	4.98629	4.98598	4.98442	4.98426	4.98425	4.98430
$T_i/\text{K}$	296.9551	296.9551	296.9558	296.9552	296.9542	296.9660
$T_f/\text{K}$	298.1725	298.2085	298.1682	298.1113	298.1711	298.1681
$\Delta T_c = (T_f - T_i - \Delta T_{\text{corr}})/\text{K}$	1.2100	1.2459	1.2049	1.1478	1.2087	1.1945
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0074	0.0075	0.0075	0.0083	0.0082	0.0076
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0510	0.0511	0.0510	0.0510	0.0510	0.0510
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0514	0.0513	0.0514	0.0513	0.0514	0.0514
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	35.0193	36.0585	34.8717	33.2191	34.9817	34.5707
$V(\text{aliquot})/\text{cm}^3$	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
$V(\text{NaOH})/\text{cm}^3$	15.0	16.1	14.8	13.9	14.9	14.6
$[\text{NaOH}]/\text{N}$	0.1396	0.1396	0.1396	0.1396	0.1396	0.1396
$-\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{kJ}$	0.0039	0.0050	0.0038	0.0033	0.0040	0.0037
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.3043	0.3694	0.2911	0.2605	0.2968	0.2827
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0209	0.0197	0.0212	0.0207	0.0209	0.0210
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{cotton})/\text{kJ}$	0.0421	0.0467	0.0382	0.0338	0.0364	0.0373
$(-\Delta_c u^\circ)(\text{cpd.})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	26.4772	26.4752	26.4733	26.4811	26.4828	26.4831

$$\langle (-\Delta_c u^\circ)/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 26.4788 \pm 0.0017$$

$m(\text{cpd.})$ , mass of compound;  $m(\text{cotton})$ , mass of cotton thread;  $m(\text{Pt})$ , mass of platinum that includes the crucible;  $\Delta T_c$ , corrected temperature rise;  $\Delta T_{\text{corr}}$ , correction term;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , initial energy equivalent of the bomb;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , final energy equivalent of the bomb;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , ignition energy;  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , energy of the isothermal bomb process;  $V(\text{NaOH})$ , volume of NaOH solution used for titration of acid solution;  $V(\text{aliquot})$ , volume of acid solution aliquot;  $[\text{NaOH}]$ , concentration of sodium hydroxide solution;  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$  is energy of dilution of sulphuric acid;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$  is energy of decomposition of nitric acid;  $\Delta U_{\Sigma}$ , correction to the standard states;  $m\Delta_c u^\circ(\text{cotton})$ , mass energy of combustion of cotton; and  $\Delta_c u^\circ(\text{cpd.})$ , mass energy of combustion calculated. The energy of dilution of sulfuric acid,  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , is considered in the correction to the standard states,  $\Delta U_{\Sigma}$ . The uncertainty associated with average result of specific combustion energy is the standard deviation of mean, which implies a standard uncertainty.

**TABLE S6.** Typical values of the combustion experiments for 2m5mbi at  $T = 298.15$  K and  $p^\circ = 0.1$  MPa.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{cpd.})/\text{g}$	0.99894	0.98104	0.99104	0.99936	0.99180	0.97895
$m(\text{cotton})/\text{g}$	0.00459	0.00460	0.00401	0.00416	0.00384	0.00417
$m(\text{Pt})/\text{g}$	11.46463	11.46769	11.46231	11.46562	11.47962	11.46546
$T_i/\text{K}$	296.2018	296.2056	295.9152	295.9618	296.1098	295.4239
$T_f/\text{K}$	298.0655	298.0353	297.7703	297.8302	297.9647	297.2650
$\Delta T_c = (T_f - T_i - \Delta T_{\text{corr}})/\text{K}$	1.8489	1.8162	1.8339	1.8495	1.8353	1.8108
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0148	0.0135	0.0208	0.0189	0.0196	0.0303
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	26.5193	26.0502	26.304	26.5278	26.3242	25.9723
$V(\text{aliquot})/\text{cm}^3$	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
$V(\text{NaOH})/\text{cm}^3$	25.4	24.8	25.3	30.5	26.9	26.1
$[\text{NaOH}]/\text{N}$	0.0451	0.0451	0.0451	0.0376	0.0425	0.0425
$-\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{kJ}$	0.0007	0.0006	0.0008	0.0007	0.0008	0.0005
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0221	0.0178	0.0246	0.0226	0.0255	0.0137
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0198	0.0195	0.0195	0.0198	0.0195	0.0196
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{cotton})/\text{kJ}$	0.0778	0.0780	0.0680	0.0705	0.0651	0.0707
$(-\Delta_c u^\circ)(\text{cpd.})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	26.4276	26.4361	26.4287	26.4318	26.4308	26.4245

$$\langle (-\Delta_c u^\circ)/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 26.4299 \pm 0.0016$$

$m(\text{cpd.})$ , mass of compound;  $m(\text{cotton})$ , mass of cotton thread;  $m(\text{Pt})$ , mass of platinum that includes the crucible;  $\Delta T_c$ , corrected temperature rise;  $\Delta T_{\text{corr}}$ , correction term;  $\varepsilon_i(\text{cont})$ , initial energy equivalent of the bomb;  $\varepsilon_f(\text{cont})$ , final energy equivalent of the bomb;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , ignition energy;  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , energy of the isothermal bomb process;  $V(\text{NaOH})$ , volume of NaOH solution used for titration of acid solution;  $V(\text{aliquot})$ , volume of acid solution aliquot;  $[\text{NaOH}]$ , concentration of sodium hydroxide solution;  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$  is energy of dilution of sulphuric acid;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$  is energy of decomposition of nitric acid;  $\Delta U_{\Sigma}$ , correction to the standard states;  $m\Delta_c u^\circ(\text{cotton})$ , mass energy of combustion of cotton; and  $\Delta_c u^\circ(\text{cpd.})$ , mass energy of combustion calculated. The energy of dilution of sulfuric acid,  $\Delta_{\text{dil}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , is considered in the correction to the standard states,  $\Delta U_{\Sigma}$ .

The uncertainty associated with average result of specific combustion energy is the standard deviation of mean, which implies a standard uncertainty.

### Details of acid solutions titration of combustion experiments

Acid solution obtained in the combustion experiments of three compounds studied was recovered in a volumetric flask and diluted to a  $100 \text{ cm}^3$  volume.

For three compounds, a sample of  $10 \text{ cm}^3$  was taken and titrated with a sodium hydroxide solution. For the acid solutions of six combustion experiments of 2m1mi, the concentration of NaOH solution was  $0.1183 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . For the acid solutions of six combustion experiments of 2m5abi, the concentration of NaOH solution was  $0.1396 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

In the case of 2m5mbi, for the acid solutions of combustion experiments 1, 2 and 3, the concentration of NaOH solution was  $0.0451 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . For the acid solution of combustion experiment 4, the concentration of NaOH solution was  $0.0376 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . For the acid solutions of combustion experiments 5 and 6, the concentration of NaOH solution was  $0.0425 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

The volume of NaOH used in each titration is shown in Table S4, S5 and S6.

**TABLE S7.** Molar heat capacities in the gaseous phase of imidazole derivatives.

$\frac{T}{K}$	$C_p(g)$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$		
	2m1mi	2m5abi	2m5mbi
250.00	95.58	143.60	151.51
298.15	109.95	166.25	176.36
300.00	110.50	167.10	177.30
350.00	125.17	189.31	201.93
400.00	139.08	209.75	224.89
450.00	151.95	228.24	245.85
500.00	163.67	244.78	264.77
550.00	174.27	259.52	281.73
600.00	183.82	272.67	296.92

Theoretical values derived from statistical thermodynamics using the vibrational frequencies calculated at the HF/6-31G(d) level of theory, scaled by a factor of 0.899 [1].

**TABLE S8.** Experimental results obtained at sublimation process of 2m1mi by Calvet-drop microcalorimetry at  $T_{med} = 406.54 \pm 0.03$  K.

	1	2	3	4	5	6
$T/K$	406.58	406.45	406.58	406.45	406.58	406.46
$m(\text{sample-cap})/\text{mg}$	22.837	22.676	22.886	24.779	22.402	20.517
$m(\text{reference-cap})/\text{mg}$	22.888	22.736	22.957	24.868	22.493	20.542
$m(\text{sample})/\text{mg}$	4.693	4.714	5.198	4.671	4.044	4.178
$\Delta H_{\text{corr}}(\text{blank})/\text{mJ}$	40.987	41.719	42.381	40.949	44.886	42.547
$\Delta H_{\text{obtained}}/\text{J}$	4.850	4.811	5.277	4.749	4.099	4.369
$\Delta H_{\text{corrected}}/\text{J}$	4.891	4.853	5.319	4.790	4.144	4.412
$\Delta_{\text{cr},298.15}^{\text{g},T} H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	125.62	124.09	123.33	123.61	123.51	127.27
$\Delta_{298.15}^T H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	13.63	13.61	13.61	13.61	13.63	13.61
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^\circ(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	112.0	110.5	109.7	110.0	109.9	113.7

$$\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^\circ(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rangle = 111.0 \pm 2.0^a$$

<sup>a</sup>The uncertainty associated corresponds to the expanded uncertainty determined from the combined standard uncertainty (which include the contribution of the uncertainties in calibration and in the gas-phase molar heat capacities) and the coverage factor  $k = 2.57$  for a 0.95 level of confidence.

**TABLE S9.** Experimental results obtained of sublimation process of 2m5abi by Calvet-drop microcalorimetry at  $T_{\text{med}} = 512.52 \pm 0.03$  K.

	1	2	3	4	5	6
$T/\text{K}$	512.48	512.59	512.42	512.58	512.58	512.48
$m(\text{sample-cap})/\text{mg}$	25.071	24.208	24.149	23.329	23.567	22.286
$m(\text{reference-cap})/\text{mg}$	25.091	24.242	24.199	23.495	23.556	22.292
$m(\text{sample})/\text{mg}$	5.373	4.051	4.163	4.338	5.055	4.442
$\Delta H_{\text{corr}}(\text{blank})/\text{mJ}$	45.923	50.826	53.317	73.315	45.974	52.197
$\Delta H_{\text{obtained}}/\text{J}$	6.017	4.500	4.709	4.697	5.754	4.873
$\Delta H_{\text{corrected}}/\text{J}$	6.063	4.551	4.762	4.771	5.800	4.925
$\Delta_{\text{cr},298.15}^{\text{g},T} H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	198.16	197.29	200.90	193.14	201.53	194.73
$\Delta_{298.15}^T H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	45.07	45.10	45.06	45.10	45.10	45.07
$\Delta_{\text{Cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	153.1	152.2	155.8	148.0	156.4	149.7

$$\langle \Delta_{\text{Cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rangle = 152.5 \pm 3.4^{\circ}$$

<sup>o</sup>The uncertainty associated corresponds to the expanded one determined from the combined standard uncertainty (which include the contribution of the uncertainties in calibration and in the gas-phase molar heat capacities) and the coverage factor  $k = 2.57$  for a 0.95 level of confidence.

**TABLE S10.** Experimental results obtained of sublimation process of 2m5mbi by Calvet-drop microcalorimetry at  $T_{\text{med}} = 512.58 \pm 0.03$  K.

	1	2	3	4	5	6
$T/\text{K}$	512.55	512.66	512.58	512.48	512.63	512.58
$m(\text{sample-cap})/\text{mg}$	21.147	20.684	20.538	20.012	21.922	22.302
$m(\text{reference-cap})/\text{mg}$	21.155	20.768	20.575	20.052	21.977	22.356
$m(\text{sample})/\text{mg}$	3.628	3.553	3.397	2.785	4.919	4.329
$\Delta H_{\text{corr}}(\text{blank})/\text{mJ}$	55.948	68.721	62.147	64.203	60.709	59.561
$\Delta H_{\text{obtained}}/\text{J}$	3.569	3.501	3.362	2.753	4.896	4.329
$\Delta H_{\text{corrected}}/\text{J}$	3.625	3.570	3.424	2.817	4.956	4.388
$\Delta_{\text{cr},298.15}^{\text{g},T} H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	191.45	192.50	193.10	193.75	193.05	194.22
$\Delta_{298.15}^T H^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	48.39	48.42	48.39	48.37	48.41	48.39
$\Delta_{\text{Cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	143.1	144.1	144.7	145.4	144.6	145.8

$$\langle \Delta_{\text{Cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \rangle = 144.6 \pm 2.2^{\circ}$$

<sup>o</sup>The uncertainty associated corresponds to the expanded uncertainty determined from the combined standard uncertainty (which include the contribution of the uncertainties in calibration and in the gas-phase molar heat capacities) and the coverage factor  $k = 2.57$  for a 0.95 level of confidence.

**TABLE S11.** G3- and G4-calculated enthalpies at  $T = 298$  K, and experimental enthalpies of formation in the gas phase for the molecules used as references in isodesmic reactions.

	$H_{298}(\text{G3})$	$H_{298}(\text{G4})$	Experimental $\Delta_f H^\circ(\text{g})$	Reference
	Hartrees	Hartrees	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Water	-76.378260	-76.393472	-(241.83 $\pm$ 0.04)	S1
Ammonia	-56.503203	-56.513792	-(45.9 $\pm$ 0.4)	S1
Aniline	-287.368542	-287.420473	87.1 $\pm$ 1.1	S2
Benzimidazole	-379.590624	-379.658911	181.7 $\pm$ 1.4	S3
Ethane	-79.718938	-79.733661	-(84.0 $\pm$ 0.4)	S4
Ethene	-78.503407	-78.517878	52.4 $\pm$ 0.5	S4
Imidazole	-226.053120	-226.095337	132.9 $\pm$ 0.6	S3
Methylenimine	-94.550990	-94.568953	88.3 $\pm$ 2.1	S5
Methane	-40.453847	-40.461486	-(74.6 $\pm$ 0.3)	S4
Methanol	-115.624924	-115.647492	-(201.5 $\pm$ 0.2)	S4
Methanethiol	-438.497043	-438.524741	-(22.9 $\pm$ 0.6)	S2
Methylamine	-95.755743	-95.773915	-(23.4 $\pm$ 1.0)	S2
Methoxybenzene	-346.491637	-346.554251	-(67.9 $\pm$ 0.8)	S2
Methoxymethane	-154.880574	-154.910233	-(184.1 $\pm$ 0.5)	S2
Thioacetamide	-531.905594	-531.949584	11.4 $\pm$ 0.5	S2
Thiourea	-547.964886	-548.011666	22.9 $\pm$ 1.6	S6
Z – 2 – Butene	-157.048205	-157.077199	-(7.1 $\pm$ 1.0)	S2
2-mercaptoimidazole	-624.106570	-624.168152	164.9 $\pm$ 1.7	S7

[S1] M.W. Chase Jr., J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph 9 (1998) 1 – 1951

[S2] J. B. Pedley, Thermochemical Data and Structure of Organic Compounds, Vol. 1, TRC Data Series, TX, 1994

[S3] P. Jiménez, M.V. Roux, C. Torrión, F. Gomis, J. Chem. Thermodyn. 19 (1987) 985 – 992

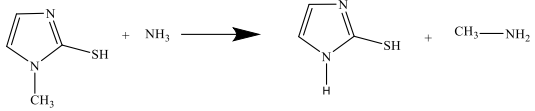
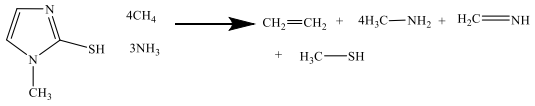
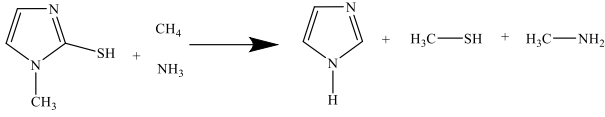
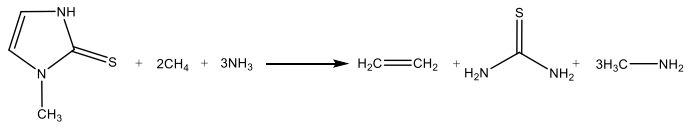
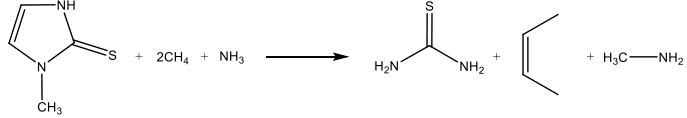
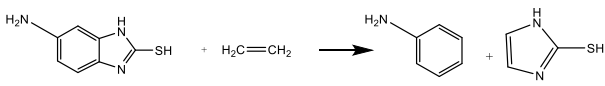
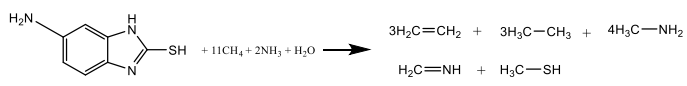
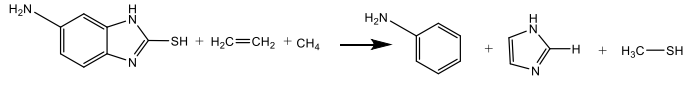
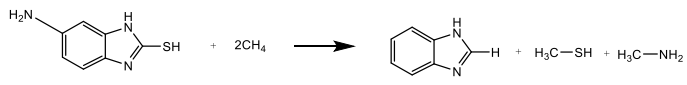
[S4] J.A. Manion, J. Phys. Chem. Ref. Data 31 (2002) 123 – 172

[S5] G. De Oliveira, J.M.L. Martin, I.K.C. Silwal, J.F. Liebman, J. Comput. Chem. 13 (2001) 1297 – 1305

[S6] L.A. Torres, R. Sabbah, Thermochim. Acta 57 (1982) 67 – 81

[S7] A.L.R. Silva, V.M.F. Morais, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, R.G. Simões, C.E.S. Bernardes, M.F.M. Piedade, M.E. Minas de Piedade, J. Chem. Thermodyn. 95 (2016) 35 – 48

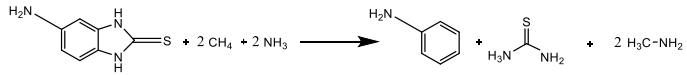
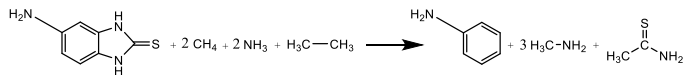
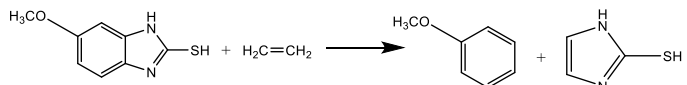
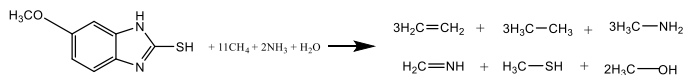
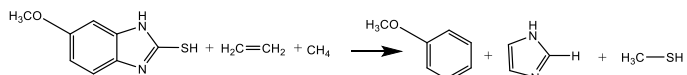
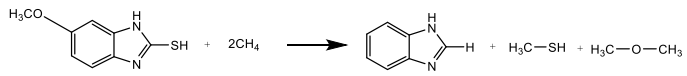
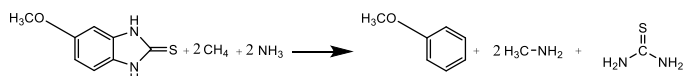
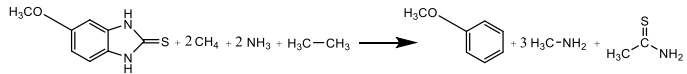
**TABLE S12.** Formation enthalpies in gas phase at  $T = 298$  K of each isodesmic reaction for each compound studied. The values were obtained using Gaussian- $n$  theories at G3 and G4 levels.

Isodesmic Reactions	$\Delta_f H^\circ(\text{g})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	G3	G4
<b>2-mercapto-1-methylimidazole (thiol form)</b>		
	152.7	153.3
	137.6	141.6
	145.5	147.9
<b>2-mercapto-1-methylimidazole (thione form)</b>		
	115.0	116.4
	114.7	114.5
<b>2-mercapto-5-aminobenzimidazole (thiol form)</b>		
	214.9 <sup>a</sup>	220.3 <sup>b</sup>
	192.9 <sup>a</sup>	202.6 <sup>b</sup>
	207.5 <sup>a</sup>	214.6 <sup>b</sup>
	205.0 <sup>a</sup>	209.9 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>These values correspond to the weighted average of two conformers.

<sup>b</sup>These values correspond to the weighted average of three conformers.

**TABLE S12.** Formation enthalpies in gas phase at  $T = 298$  K of each isodesmic reaction for each compound studied. The values were obtained using Gaussian- $n$  theories at G3 and G4 levels. (Continuation)

Isodesmic Reactions	$\Delta_f H^\circ(\text{g})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	G3	G4
<b>2-mercapto-5-aminobenzimidazole (thione form)</b>		
	172.8	177.2
	162.8	169.0
<b>2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (thiol form)<sup>c</sup></b>		
	58.6	61.0
	34.8	44.7
	51.1	55.5
	47.5	51.8
<b>2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (thione form)<sup>d</sup></b>		
	17.8	22.2
	7.9	14.0

<sup>c</sup>These values correspond to the weighted average of four conformers.

<sup>d</sup>These values correspond to the weighted average of two conformers.

**TABLE S13.** The absolute entropies of each element used to calculate the variation of entropy of each compound.

Element	$S_f^\circ$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Reference
C(s)	5.740 ± 0.210	
H <sub>2</sub> (g)	130.680 ± 0.033	
O <sub>2</sub> (g)	205.147 ± 0.035	S1
N <sub>2</sub> (g)	191.609 ± 0.020	
S <sub>2</sub> (g)	228.165 ± 0.050	

[S1] M.W. Chase Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph 9 (1998) 1 – 1951

**TABLE S14.** G3- and G4-calculated entropies, enthalpies of formation and Gibbs energies at  $T = 298.15$  K for compounds in thiol form.

Compound	G3				G4			
	$S^0$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$	$S^0$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$
2-mercapto-5-aminobenzimidazole								
Conf1	390.853	219.3	370.9	0.42	398.652	212.1	361.3	0.32
Conf2	390.012	218.3	370.1	0.58	400.877	211.0	359.6	0.65
Conf3	-	-	-	-	399.601	217.7	366.6	0.04
2-mercapto-5-methoxybenzimidazole								
Conf1	414.743	53.7	221.3	0.45	424.124	50.1	214.9	0.41
Conf2	416.818	57.9	224.9	0.10	424.484	54.5	219.2	0.07
Conf3	414.609	55.1	222.7	0.25	425.626	51.4	215.8	0.29
Conf4	415.408	55.9	223.3	0.20	426.258	52.3	216.5	0.22

**TABLE S15.** G3- and G4-calculated entropies, enthalpies of formation and Gibbs energies at  $T = 298.15$  K for compounds in thione form.

Compound	G3				G4			
	$S^0$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$	$S^0$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$
2-mercapto-5-methoxybenzimidazole								
Conf1	404.584	17.0	187.7	0.48	413.383	15.8	183.8	0.48
Conf2	404.907	16.9	187.4	0.52	413.990	15.8	183.6	0.52

**Cartesian coordinates of the compounds studied.**

**1) MP2(Full)/6-31G(d) thiol form**

**2-mercapto-1-methylimidazole**

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
7	-0.589686	-0.685720	-0.002896
6	0.231297	0.384696	-0.000325
7	-0.401125	1.508334	0.001554
6	-1.729971	1.167378	0.001675
6	-1.869712	-0.172128	-0.001159
16	1.987554	0.198931	0.000427
6	-0.213533	-2.083100	0.001991
1	0.330206	-2.333775	-0.002434
1	2.227834	1.499301	-0.005632
1	-1.112086	-2.680970	-0.038997
1	0.398996	-2.318478	-0.859260
1	-2.729223	-0.806896	-0.002434
1	-2.494550	1.915427	0.002873

**2-mercapto-5-aminobenzimidazole (Conf1)**

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	1.471033	-1.146704	0.000746
6	1.225232	1.700557	-0.003124
6	0.212917	-0.535981	-0.014026
6	2.600826	-0.332330	0.001877
6	2.464820	1.076672	0.022717
6	0.103615	0.870431	-0.003022
7	-1.042728	-1.128757	-0.035277
7	-1.256905	1.113927	-0.029213
6	-1.877547	-0.109763	-0.036220
16	-3.630687	-0.216413	-0.071039
1	-3.619475	-1.537993	0.148537
1	-1.713352	2.016237	0.026173
1	1.146624	2.784899	0.006409
1	3.365977	1.686346	0.042732
1	1.552687	-2.231393	-0.009970
7	3.894073	-0.889363	0.095320
1	4.591396	-0.342468	-0.400594
1	3.926492	-1.848903	-0.236025

**2-mercapto-5-aminobenzimidazole (Conf2)**

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	1.507772	-1.191866	0.013016
6	1.179540	1.646999	-0.014096
6	0.249849	-0.591024	-0.000146
6	2.613131	-0.341039	0.001802
6	2.436299	1.063786	0.004217
6	0.060041	0.807027	-0.007879
7	-1.030675	-1.110582	-0.004831
7	-1.290774	1.127678	-0.023864
6	-1.895191	-0.042346	-0.013953
16	-3.631778	-0.306561	-0.031303
1	-3.895936	0.998466	0.117659
1	1.057207	2.726661	-0.019480
1	3.321560	1.696765	0.010394
1	1.634981	-2.272725	0.022587
7	3.917021	-0.866179	0.093690
1	4.611451	-0.269164	-0.344522
1	3.993071	-1.805098	-0.285281
1	-1.288568	-2.088795	0.041990

**2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf1)**

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.627644	-2.003417	0.000000
6	-1.251498	0.798562	0.000000
6	0.373081	-1.027754	0.000000
6	-1.936885	-1.551321	0.000000
6	-2.248114	-0.171104	0.000000
6	0.077477	0.350137	0.000000
7	1.753502	-1.086899	0.000000
6	2.206049	0.208035	0.000000
7	1.240980	1.105812	0.000000
16	3.928503	0.551160	0.000000
1	2.325209	-1.922945	0.000000
1	3.727138	1.875795	0.000000
1	-1.455168	1.863180	0.000000
1	-2.767166	-2.251412	0.000000
1	-0.404446	-3.067370	0.000000
8	-3.595278	0.093546	0.000000
6	-3.968962	1.465144	0.000000
1	-3.598745	1.979098	-0.893814
1	-5.058288	1.470655	0.000000
1	-3.598745	1.979098	0.893814

**2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf2)**

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.790890	-1.705125	0.000000
6	-1.041952	1.140541	0.000000
6	0.325399	-0.874122	0.000000
6	-2.042125	-1.091387	0.000000
6	-2.164385	0.315026	0.000000
6	0.214178	0.535157	0.000000
7	1.686858	-1.114474	0.000000
6	2.304672	0.111201	0.000000
7	1.470428	1.129010	0.000000
16	4.056900	0.221814	0.000000
1	2.144397	-2.017919	0.000000
1	4.033693	1.561573	0.000000
1	-1.158067	2.220065	0.000000
1	-2.924265	-1.721366	0.000000
1	-0.707832	-2.789254	0.000000
8	-3.370120	0.976083	0.000000
6	-4.546203	0.180007	0.000000
1	-4.606067	-0.450274	0.894355
1	-5.374552	0.887717	0.000000
1	-4.606067	-0.450274	-0.894355

2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf3)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.528556	-1.819773	0.481856
6	-1.332161	0.796252	-0.386235
6	0.416592	-0.920113	-0.033226
6	-1.846140	-1.408228	0.556430
6	-2.246052	-0.119271	0.129412
6	-0.005449	0.357221	-0.451795
7	1.783004	-1.078012	-0.214408
6	2.171753	0.070966	-0.727105
7	1.149064	0.972988	-0.894243
16	3.814471	0.494547	-1.181733
1	4.291739	-0.699744	-0.805553
1	-1.619340	1.787955	-0.718400
1	-2.619128	-2.063891	0.946721
1	-0.224691	-2.809896	0.810459
8	-3.588230	0.125183	0.272883
6	-4.050934	1.403665	-0.138912
1	-3.869416	1.568897	-1.206986
1	-5.123442	1.401616	0.051999
1	-3.577506	2.204950	0.439743
1	1.231420	1.909690	-1.270908

2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf4)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.318830	0.817510	2.502042
6	0.060963	-1.183612	0.480376
6	0.577922	-0.524722	2.755161
6	-0.075810	1.141453	1.204016
6	-0.203841	0.153401	0.203192
6	0.457735	-1.533482	1.772584
8	-0.321080	2.477539	0.999081
6	-0.727309	2.870585	-0.305405
7	0.979244	-1.199778	3.891872
6	1.077418	-2.528097	3.553077
7	0.775936	-2.779865	2.296705
16	1.568004	-3.714341	4.751104
1	1.477279	-4.725894	3.877108
1	1.166159	-0.796496	4.801897
1	0.407157	1.602706	3.247398
1	-0.037027	-1.945197	-0.288468
1	-0.511922	0.426236	-0.799545
1	0.040018	2.638517	-1.051669
1	-1.671226	2.394847	-0.592192
1	-0.866448	3.949691	-0.251335

2) MP2(Full)/6-31G(d) thione form

2-mercapto-1-methylimidazole

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	1.768913	1.191097	0.000000
7	0.418922	1.471109	0.000000
6	-0.340862	0.329620	0.000000
7	0.590922	-0.678445	0.000000
6	1.875835	-0.166147	0.000000
6	0.218968	-2.080301	0.000000
16	-2.001546	0.191658	0.000000
1	-0.378710	-2.301333	-0.886016
1	1.130810	-2.677976	0.000000
1	2.747135	-0.803453	0.000000
1	2.526248	1.959498	0.000000
1	-0.378710	-2.301333	0.886016
1	-0.014925	2.386006	0.000000

2-mercapto-5-aminobenzimidazole

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	1.487224	-1.163667	0.015819
6	1.222110	1.675769	-0.007671
6	0.240710	-0.547496	0.006148
6	2.617600	-0.339239	-0.003432
6	2.471615	1.063423	0.004993
6	0.101945	0.850039	0.006255
7	-1.045978	-1.056447	0.006629
7	-1.260455	1.100711	-0.004918
6	-1.994754	-0.059568	0.000380
16	-3.641220	-0.226069	-0.001816
1	-1.716680	2.005026	-0.003013
1	1.132944	2.758842	-0.008043
1	3.365745	1.682837	0.004387
1	1.586309	-2.246944	0.022669
7	3.902941	-0.902317	0.083060
1	4.621548	-0.318549	-0.332925
1	3.956984	-1.838406	-0.305829
1	-1.318587	-2.031944	0.014308

2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf1)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.624888	-1.979237	0.000000
6	-1.269264	0.811663	0.000000
6	0.374822	-1.006265	0.000000
6	-1.941667	-1.541197	0.000000
6	-2.263728	-0.168338	0.000000
6	0.050375	0.357470	0.000000
7	1.757785	-1.072427	0.000000
6	2.330540	0.175825	0.000000
7	1.255806	1.035675	0.000000
16	3.939387	0.562369	0.000000
1	2.330395	-1.908126	0.000000
1	-1.492329	1.872666	0.000000
1	-2.764233	-2.249811	0.000000
1	-0.389932	-3.040257	0.000000
8	-3.607115	0.095921	0.000000
6	-3.991681	1.465273	0.000000
1	-3.627485	1.981307	-0.895099
1	-5.080728	1.460997	0.000000
1	-3.627485	1.981307	0.895099
1	1.394424	2.039186	0.000000

## 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf2)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.785798	-1.683018	0.000000
6	-1.061550	1.154454	0.000000
6	0.327424	-0.853849	0.000000
6	-2.048211	-1.083256	0.000000
6	-2.182447	0.316199	0.000000
6	0.184384	0.546585	0.000000
7	1.690594	-1.098886	0.000000
6	2.420785	0.064915	0.000000
7	1.469263	1.059359	0.000000
16	4.065077	0.234837	0.000000
1	2.150205	-2.001554	0.000000
1	-1.197870	2.231844	0.000000
1	-2.923161	-1.722545	0.000000
1	-0.689453	-2.765587	0.000000
8	-3.383673	0.976030	0.000000
6	-4.561130	0.177675	0.000000
1	-4.617177	-0.451350	0.894814
1	-5.389185	0.885133	0.000000
1	-4.617177	-0.451350	-0.894814
1	1.737101	2.036361	0.000000

## 3) B3LYP/6-31G(2df, p) thiol form

## 2-mercapto-1-methylimidazole

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
7	-0.590854	-0.689310	-0.001697
6	0.246599	0.390228	-0.002250
7	-0.400217	1.533377	0.016015
6	-1.732904	1.183968	0.033190
6	-1.876444	-0.174400	0.027779
16	2.002555	0.188855	-0.021524
6	-0.216848	-2.089852	0.011370
1	0.118112	-2.407063	1.004767
1	2.221758	1.507340	-0.163940
1	-1.079845	-2.691568	-0.277758
1	0.587766	-2.271840	-0.706612
1	-2.736855	-0.822687	0.038288
1	-2.506824	1.935954	0.044372

## 2-mercapto-5-aminobenzimidazole (Conf1)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	1.468391	-1.143725	0.007860
6	1.225817	1.693764	-0.002514
6	0.213841	-0.535174	0.007474
6	2.604572	-0.332120	0.006943
6	2.469414	1.073911	0.000986
6	0.106523	0.872592	0.001905
7	-1.048673	-1.116801	0.006223
7	-1.261549	1.120150	-0.002120
6	-1.877588	-0.105242	0.001652
16	-3.636105	-0.213193	-0.000941
1	-3.630177	-1.557451	0.017017
1	-1.715439	2.017266	0.000998
1	1.147973	2.775506	-0.009641
1	3.367184	1.684301	0.006235
1	1.551332	-2.225309	0.012440
7	3.887695	-0.899718	0.075228
1	4.608927	-0.333205	-0.348926
1	3.932865	-1.846552	-0.274819

## 2-mercapto-5-aminobenzimidazole (Conf2)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	1.505949	-1.187475	0.008580
6	1.181023	1.642886	-0.003869
6	0.251967	-0.588691	0.010746
6	2.618616	-0.340008	0.003226
6	2.439909	1.061858	-0.003726
6	0.062271	0.810052	0.003569
7	-1.029803	-1.111851	0.014251
7	-1.295480	1.119409	0.003011
6	-1.895301	-0.037134	0.011142
16	-3.636692	-0.311364	0.015716
1	-3.921707	1.002440	0.022854
1	1.063132	2.720417	-0.011850
1	3.322237	1.694895	-0.003655
1	1.629400	-2.265700	0.017385
7	3.914343	-0.871150	0.067737
1	4.625653	-0.266811	-0.318545
1	3.999774	-1.805724	-0.306155
1	-1.286291	-2.084049	0.029585

## 2-mercapto-5-aminobenzimidazole (Conf3)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	1.457432	-1.130418	0.011425
6	1.256690	1.711726	0.024713
6	0.212475	-0.502149	0.049000
6	2.604568	-0.336336	-0.010038
6	2.489018	1.072774	-0.002235
6	0.124296	0.907017	0.056142
7	-1.057183	-1.064983	0.060158
7	-1.237970	1.173691	0.080632
6	-1.874143	-0.044958	0.087234
16	-3.625178	-0.211275	0.218548
1	-3.936308	0.814385	-0.598971
1	-1.678498	2.068625	0.204550
1	1.195549	2.794539	0.025473
1	3.396296	1.669068	-0.011539
1	1.522253	-2.213165	0.002222
7	3.880966	-0.920065	0.022883
1	4.599245	-0.362616	-0.417785
1	3.905491	-1.867859	-0.326412

## 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf1)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.626656	-1.996818	0.000000
6	-1.248282	0.792763	0.000000
6	0.372756	-1.028887	0.000000
6	-1.938611	-1.550103	0.000000
6	-2.250480	-0.173597	0.000000
6	0.078664	0.349188	0.000000
7	1.760185	-1.091738	0.000000
6	2.208278	0.205161	0.000000
7	1.250139	1.095725	0.000000
16	3.936586	0.546248	0.000000
1	2.329141	-1.920862	0.000000
1	3.751993	1.877979	0.000000
1	-1.458046	1.853294	0.000000
1	-2.764081	-2.251903	0.000000
1	-0.402861	-3.057869	0.000000
8	-3.586906	0.105003	0.000000
6	-3.980420	1.461901	0.000000
1	-3.619281	1.989742	-0.892650
1	-5.071836	1.463029	0.000000
1	-3.619281	1.989742	0.892650

## 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf4)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	0.318308	0.810640	2.496546
6	0.061804	-1.186076	0.482079
6	0.577021	-0.526688	2.750845
6	-0.077434	1.140551	1.197316
6	-0.203624	0.151745	0.202893
6	0.457278	-1.537307	1.768778
8	-0.322692	2.466455	0.987181
6	-0.727815	2.881525	-0.301455
7	0.979216	-1.199260	3.892593
6	1.077571	-2.531967	3.550884
7	0.778761	-2.780665	2.307288
16	1.570893	-3.714873	4.760355
1	1.485531	-4.744281	3.899740
1	1.165052	-0.798617	4.796034
1	0.407730	1.590237	3.243264
1	-0.036974	-1.943220	-0.287234
1	-0.511278	0.427085	-0.796882
1	0.033640	2.658305	-1.060244
1	-1.675237	2.414826	-0.601420
1	-0.865753	3.962583	-0.241562

## 4) B3LYP/6-31G(2df, p) thione form

## 2-mercapto-1-methylimidazole

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	1.770749	1.188044	0.000000
7	0.416719	1.477373	0.000000
6	-0.340811	0.335829	0.000000
7	0.584894	-0.678450	0.000000
6	1.873458	-0.159843	0.000000
6	0.223082	-2.082205	0.000000
16	-2.006874	0.211596	0.000000
1	-0.374869	-2.317869	-0.884084
1	1.136238	-2.679323	0.000000
1	2.739854	-0.798297	0.000000
1	2.526382	1.953620	0.000000
1	-0.374869	-2.317869	0.884084
1	-0.010953	2.387393	0.000000

## 2-mercapto-5-aminobenzimidazole

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	1.484080	-1.159384	0.005657
6	1.220781	1.670773	-0.004488
6	0.241872	-0.545860	0.006290
6	2.621747	-0.336838	0.001596
6	2.474285	1.062344	-0.004941
6	0.102767	0.852976	0.001020
7	-1.046151	-1.057747	0.007606
7	-1.266679	1.104730	-0.000447
6	-1.991544	-0.056918	0.004345
16	-3.644327	-0.231121	0.004945
1	-1.721954	2.001411	-0.002567
1	1.132448	2.751121	-0.011247
1	3.364736	1.682533	-0.004585
1	1.580807	-2.239658	0.014932
7	3.897880	-0.905636	0.067343
1	4.635470	-0.319478	-0.296061
1	3.962072	-1.841207	-0.307358
1	-1.318290	-2.026042	0.014960

## 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf2)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.785642	-1.702215	0.000000
6	-1.042438	1.133690	0.000000
6	0.325654	-0.875893	0.000000
6	-2.040847	-1.093779	0.000000
6	-2.167572	0.308162	0.000000
6	0.212335	0.534172	0.000000
7	1.694020	-1.116819	0.000000
6	2.305149	0.112855	0.000000
7	1.473509	1.120735	0.000000
16	4.062737	0.224774	0.000000
1	2.151971	-2.011917	0.000000
1	4.053911	1.569281	0.000000
1	-1.159315	2.210045	0.000000
1	-2.922008	-1.720831	0.000000
1	-0.700673	-2.783302	0.000000
8	-3.369493	0.958529	0.000000
6	-4.552669	0.188276	0.000000
1	-4.627720	-0.446522	0.893110
1	-5.379190	0.901281	0.000000
1	-4.627720	-0.446522	-0.893110

## 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf3)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.529911	-1.816625	0.480819
6	-1.327173	0.788724	-0.384258
6	0.416114	-0.924367	-0.031611
6	-1.849010	-1.406918	0.556450
6	-2.249614	-0.122059	0.131138
6	-0.004333	0.353498	-0.450688
7	1.786852	-1.073113	-0.217263
6	2.175055	0.063426	-0.724730
7	1.151851	0.971902	-0.894572
16	3.820999	0.495211	-1.183162
1	4.320753	-0.696166	-0.811514
1	-1.615094	1.777381	-0.715123
1	-2.617545	-2.063827	0.946473
1	-0.230463	-2.805046	0.809530
8	-3.581452	0.136593	0.267376
6	-4.059965	1.401993	-0.136595
1	-3.886416	1.579477	-1.206521
1	-5.134240	1.398605	0.055174
1	-3.594922	2.214605	0.437649
1	1.235512	1.901707	-1.268572

## 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf1)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.622824	-1.973844	0.000000
6	-1.263017	0.805124	0.000000
6	0.376111	-1.009683	0.000000
6	-1.942951	-1.539254	0.000000
6	-2.265722	-0.171639	0.000000
6	0.052477	0.355381	0.000000
7	1.765069	-1.077964	0.000000
6	2.330582	0.170811	0.000000
7	1.259748	1.035927	0.000000
16	3.944951	0.562107	0.000000
1	2.335276	-1.906454	0.000000
1	-1.488089	1.862477	0.000000
1	-2.760174	-2.250002	0.000000
1	-0.389191	-3.032158	0.000000
8	-3.597821	0.107684	0.000000
6	-4.000452	1.463226	0.000000
1	-3.644452	1.992074	-0.893888
1	-5.091377	1.455995	0.000000
1	-3.644452	1.992074	0.893888
1	1.399310	2.032119	0.000000

## 2-mercapto-5-methoxybenzimidazole (Conf2)

Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
	X	Y	Z
6	-0.779904	-1.681015	0.000000
6	-1.059117	1.147095	0.000000
6	0.329496	-0.857110	0.000000
6	-2.045729	-1.084784	0.000000
6	-2.184631	0.309814	0.000000
6	0.184267	0.544438	0.000000
7	1.698826	-1.101455	0.000000
6	2.419128	0.064980	0.000000
7	1.469988	1.061841	0.000000
16	4.069839	0.242755	0.000000
1	2.158966	-1.995726	0.000000
1	-1.192147	2.221620	0.000000
1	-2.919610	-1.721332	0.000000
1	-0.683504	-2.760585	0.000000
8	-3.381511	0.958922	0.000000
6	-4.566362	0.186138	0.000000
1	-4.637303	-0.447244	0.893603
1	-5.392242	0.899148	0.000000
1	-4.637303	-0.447244	-0.893603
1	1.736853	2.031744	0.000000