



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS TÉRMICO DE
DOS NUEVAS IMINAS QUIRALES”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

Mary Carmen Amador Meléndez

Directores de Tesis:

Dra. Gloria Elizabeth Moreno Morales

Dra. María Patricia Amador Ramírez

Puebla, Pue. Septiembre 2018.

Índice

INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	5
1.1 Iminas.....	6
1. 1. 2 Formación de iminas	6
1.2 Química verde	9
1.3 Quiralidad	9
1.4 Técnicas de espectroscopia molecular	10
1.4.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	10
1.4.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)	11
1.4.3 Espectrometría de masas (EM)	13
1.5 Termoquímica	14
1.5.1 Propiedades termoquímicas	14
1.6 Técnicas de análisis térmico	17
1.6.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	18
1.6.2 Termogravimetría (TG).....	23
1.7 Incertidumbre de las medidas.....	27
1.8 Métodos de estimación por contribución de grupos	28
OBJETIVOS.....	31
Objetivo General.....	32
Objetivos específicos	32
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA.....	33
2.1 Equipos y técnicas utilizados	34
2.2 Síntesis del (S)-(-)-[1-fenil-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB A)	35
2.3 (S)-(-)-[1-(4-metilfenil)-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB B)	38
2.4 Análisis térmico	40
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
3.1 Síntesis del (S)-(-)-[1-fenil-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB A)	45
3.2 Síntesis del (S)-(-)-[1-(4-metilfenil)-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB B)	46
3.3 Corroboración de la pureza.....	47

3.4 Temperaturas y entalpías de fusión	49
3.5 Capacidad Calorífica en Fase Cristalina por DSC	50
3.6 Termogravimetría.....	54
3.6.1 Estabilidad térmica.....	54
3.6.2 Entalpías de vaporización y sublimación por TG.	55
3.7 Estimaciones por contribución de grupos	58
CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFÍA.....	63
ESPECTROS.....	67

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis de dos nuevas iminas quirales: (S)-(-)-[1- fenil -N-(2- bifenil) metilideno] etilamina (DIB A) y (S)-(-)-[1-(4- metilfenil)-N-(2- bifenil) metilideno] etilamina (DIB B) y algunas de sus propiedades termoquímicas, obtenidas de forma experimental. Estos compuestos se sintetizaron vía técnica “Solvent-free” (rama de la química verde), a partir del bifenil-2-carboxaldehído y las aminas aromáticas: (S)-(-)-1-(1-naftil) etilamina y (S)-(-)-1-(4-metoxifenil) etilamina. Después de corroborar una pureza superior al 99% (porcentaje molar) se realizó la caracterización por: Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Infrarrojo por Transformada de Fourier (ITF) y Espectroscopia de Masas; por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se determinó: la temperatura de fusión (T_{fus}) y la entalpía de fusión ($\Delta_{fus}H_m$), así mismo por termogravimetría (TG) se determinó las entalpías de vaporización y de sublimación.

A faint, light gray chemical structure is visible in the background, featuring several fused and branched rings, including cyclohexane and cyclopentane derivatives, with various substituents and functional groups.

INTRODUCCIÓN

Introducción

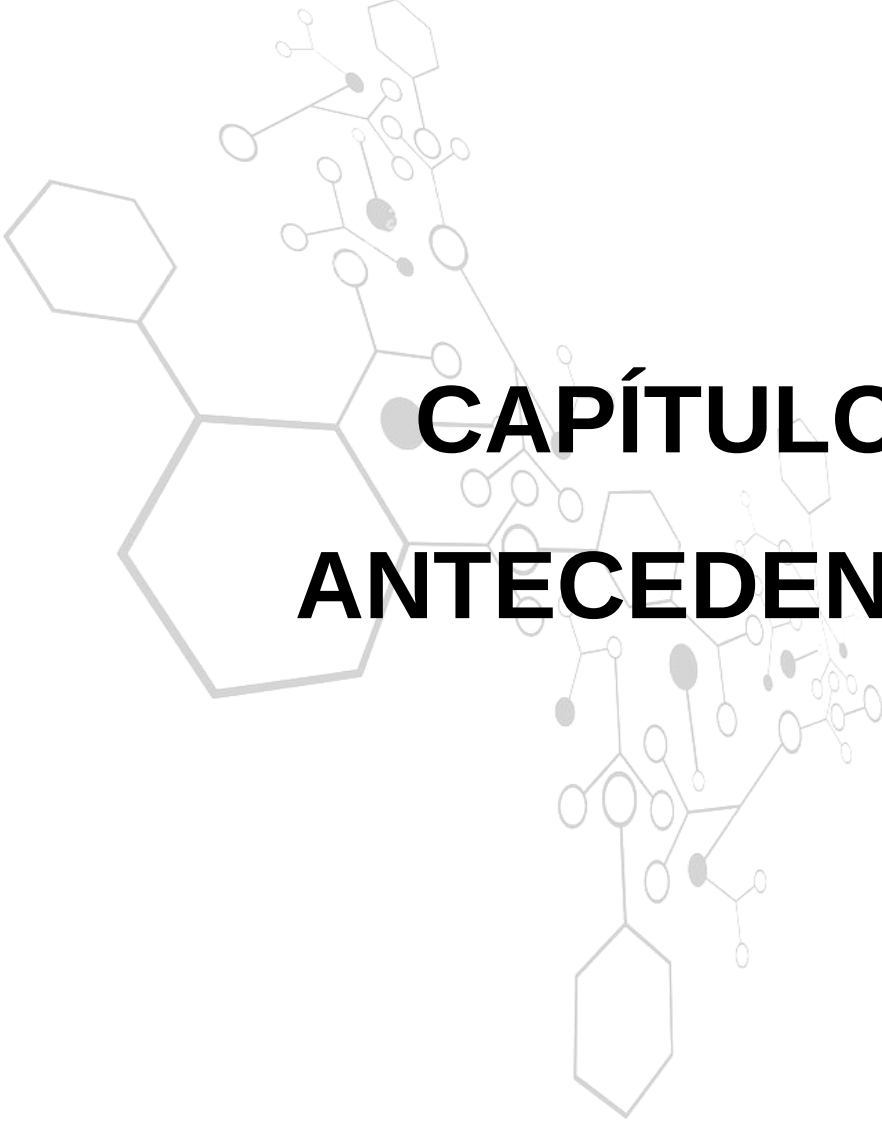
En la actualidad el desarrollo y avance de materiales ha tenido un importante impacto en el ámbito industrial y de investigación. Esto al debido constante desafío tecnológico que implica la búsqueda de nuevos materiales con aplicaciones potenciales en diferentes áreas. Conforme a esto, también se han ido desarrollando nuevas técnicas de síntesis las cuales buscan reducir las sustancias involucradas en una reacción, lo cual permite reducir costos y los residuos generados. Entre estas técnicas se haya “solvent free”, que es una técnica de “química verde” que usa conocimientos de los campos de química, ingeniería química, toxicología y ecología, con el fin de reducir el impacto ambiental que tienen los solventes.^{1,2}

En este trabajo se hizo uso de la técnica de “solvent free” para sintetizar dos nuevas iminas quirales, las cuales tienen un papel fundamental en el área de farmacéutica, esto debido a la actividad biológica que presentan, como son: actividades antimicrobianas, antibacteriales, antifúngicas, antivirales, antituberculosas, antidislipídemicos, entre otras. Siendo estas iminas, compuestos químicos con un elevado potencial en la obtención de sustancias terapéuticas utilizadas en tratamientos de diversas enfermedades o padecimientos humanos.¹ Entre otras aplicaciones, las iminas son frecuentemente empleadas como precursores de innumerables procesos orgánicos sintéticos.³

Al sintetizar un nuevo materiales necesario primero corroborar su estructura mediante estudios espectroscópicos, como son infrarrojo de transformada de Fourier, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas. Posteriormente para poder concretar una aplicación específica o para desarrollar nuevas técnicas de síntesis, es fundamental realizar un amplio estudio a las propiedades de los nuevos compuestos. Entre estas propiedades se encuentran aquellas relacionadas con la variación de la temperatura, estas pueden ser estudiadas a través de técnicas de análisis térmico.

El conocimiento de las propiedades termoquímicas de los materiales es imprescindible para la aplicación industrial, ya que, al tener un material para una

aplicación específica, se debe cumplir con ciertas propiedades para su uso adecuado. Además, conocer las propiedades termoquímicas de los compuestos, permite obtener un proceso de síntesis óptimo y es fundamental para obtener un rendimiento que no represente pérdidas elevadas en producciones a escalas mayores respecto a nivel laboratorio, es decir, en industrias.

A faint, light gray chemical structure is visible in the background, featuring several fused and branched rings, including hexagons and pentagons, with various atoms represented by circles of different sizes and some shaded gray.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Iminas

Las iminas o bases de Schiff (en honor a Hugo Schiff, quien fue el primero en trabajar con estos compuestos)¹ son el producto de la condensación de una amina primaria con un aldehído o cetona, en donde se desprende agua u otra molécula pequeña, se caracterizan por el grupo $[-N=CH-]$.⁴

Las iminas poseen diversas propiedades que permiten que sean muy utilizadas en diferentes áreas, por ejemplo las iminas poseen propiedades biológicas (gracias a su actividad óptica) son aplicables como: antimicrobianos, anticancerígenos, antiplasmódicos-antihipóxicos, antituberculares, entre otros. Otras aplicaciones importantes de las iminas implican las propiedades magnéticas, fotocromismo, en el campo de pigmentos, colorantes y como compuestos importantes para la síntesis de marcos metaloorgánicos (MOFs).^{1,5}

1. 1. 2 Formación de iminas

La reacción general para la formación de iminas se muestra en la figura 1.1 y en la figura 1.2 se observa el mecanismo general de la reacción.

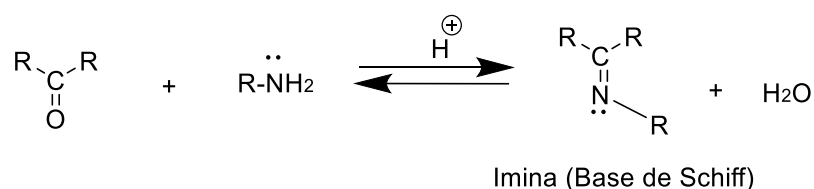


Figura 1.1. Reacción general para la formación de una imina.

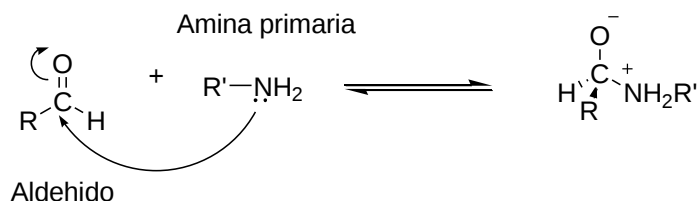
En la actualidad existe una metodología para la síntesis directa de estos compuestos, libre de la presencia de disolventes. Estas reacciones se llevan a cabo en condiciones experimentales sencillas, ya que no requieren un equipo altamente sofisticado, además de que los productos se obtienen con altos rendimientos y con una pureza alta. Podemos también hacer notar que, desde el punto de vista de la industria, la ausencia de disolventes representa una ventaja importante ya que se disminuyen costos debido a que se puede evitar el proceso de separación de

impurezas en el producto y eso repercute enormemente en el costo del producto final y el margen de ganancia.

Cabe mencionar que para las iminas quirales que se obtienen desde una amina comercial químicamente pura, es importante revisar el proceso de síntesis constantemente para evitar la formación de subproductos como pueden ser mono-iminas en el caso de la síntesis de bis-iminas, así como para comprobar que el producto que se obtiene es quiral.

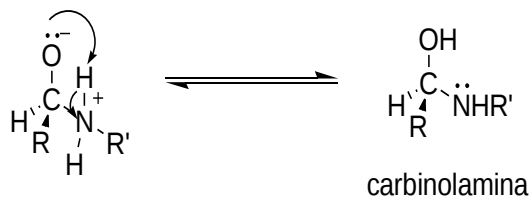
El mecanismo de formación de iminas comienza con la adición de un nucleófilo básico de la imina al grupo carbonilo. El ataque de la amina, seguido de la protonación del átomo de oxígeno (y de la desprotonación del átomo de nitrógeno), da lugar a un intermediario estable denominado carbinolamina. La carbinolamina se transforma en una imina mediante la pérdida de agua y la formación de un doble enlace.

1.- El ataque nucleofílico al aldehído por el par de electrones sin compartir de una amina origina un intermediario tetraédrico polar.



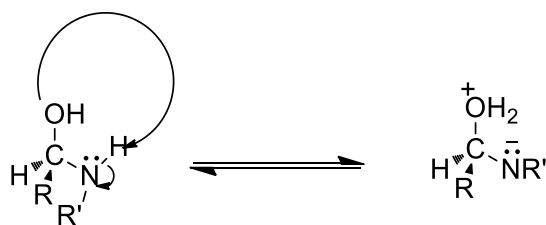
Mecanismo de reacción. Ataque nucleofílico

2.- Luego sucede una reacción ácido-base entre el oxígeno y el hidrógeno de la amina para producir una carbinolamina neutra.



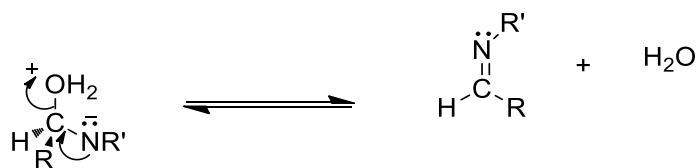
Reacción ácido-base.

3.- Posteriormente, un par de electrones del oxígeno abstrae un protón del grupo amino.



Ataque del oxígeno.

4.- El par de electrones sin compartir del nitrógeno favorece la salida del agua, con lo que se produce la imina.



Formación del agua

Mecanismo detallado de formación de Iminas.

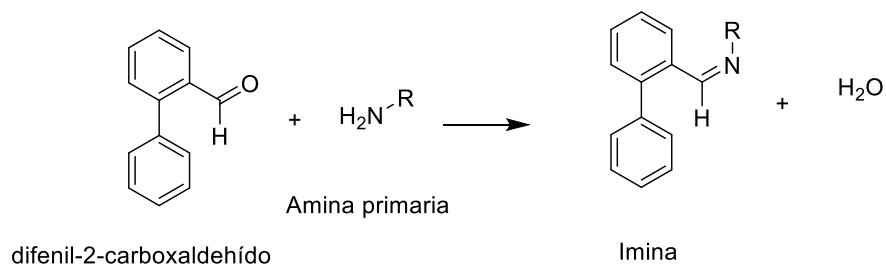
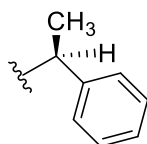


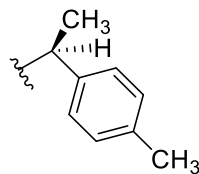
Figura 1.2. Reacción general de la obtención de iminas.

En donde R, en este trabajo, es:



(A)

S-(-)-1-(fenil)etilamina



(B)

S-(-)-1-(4-metilfenil)etilamina

1.2 Química verde

Existen diferentes metodologías para la síntesis directa de iminas, una de ellas es “solvent free”, la cual se lleva a cabo bajo condiciones sencillas, reduciendo el uso de solventes, catalizadores contaminantes y/o de aparatos y técnicas sofisticadas.⁶ Esta técnica es parte de la química verde que es un campo multidisciplinario, que hace uso de bases de diferentes áreas como son: la química, ingeniería química, toxicología y ecología, para poder desarrollar nuevos catalizadores, probar nuevos solventes y desarrollar diferentes metodologías con el fin de reducir el impacto ambiental, reducir costos e impurezas (esto debido al uso de solventes o catalizadores).⁷

1.3 Quiralidad

Las moléculas que pertenecen a isómeros que tienen la misma conectividad, pero diferente configuración y cuyas imágenes en el espejo no se superponen se les denominan “moléculas quirales”. Las dos formas no superponibles de una molécula quiral se llaman enantiómeros. En los compuestos de carbono se crea un centro quiral cuando los cuatro grupos ligados a un átomo de carbono central son diferentes. Las propiedades de los dos isómeros ópticos difieren sólo si se encuentran en un ambiente quiral, es decir, uno en el que existe un sentido de lo izquierdo y lo derecho.

Las reacciones quirales también son extremadamente importantes en la síntesis de productos farmacéuticos y de otras sustancias químicas de importancia industrial. Muchos fármacos importantes en medicina humana son quirales, y los enantiómeros pueden tener efectos bioquímicos muy diferentes.⁸

1.4 Técnicas de espectroscopia molecular

Cuando se realiza la síntesis de un compuesto es estrictamente necesario corroborar su estructura química. En el presente trabajo se hizo uso de técnicas de espectroscopia molecular, en las cuales se estudian las interacciones entre radiación-materia, es decir, mide la cantidad de radiación producida o absorbida por las especies moleculares que se encuentran bajo análisis.⁹

1.4.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La FTIR está basada en los principios de la espectroscopia molecular, donde su principio básico es que las moléculas absorben energía electromagnética en longitudes de ondas específicas (frecuencias de resonancia), para entrar en vibración. Por ejemplo, las moléculas de agua resuenan (vibran) alrededor del número de onda de 3450 cm^{-1} , en la región infrarroja del espectro electromagnético. La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran naturalmente, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales) Figura 1.3.

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier usa radiación infrarroja de banda ancha de una fuente de luz de cuerpo negro que cubre todo el espectro infrarrojo simultáneamente. En la espectroscopia FTIR, la radiación fuente se modula mediante un interferómetro Michelson y todas las frecuencias ópticas se registran simultáneamente en el interferograma medido. Posteriormente una transformada de Fourier matemática recupera el espectro (intensidad frente a frecuencia) del interferograma. Para realizar el análisis de los espectros, se hace uso de tablas, con el fin de determinar los grupos funcionales de los compuestos (ejemplo en figura 1.4).^{10,11}



Figura 1.3. Vibraciones en Espectroscopia IR

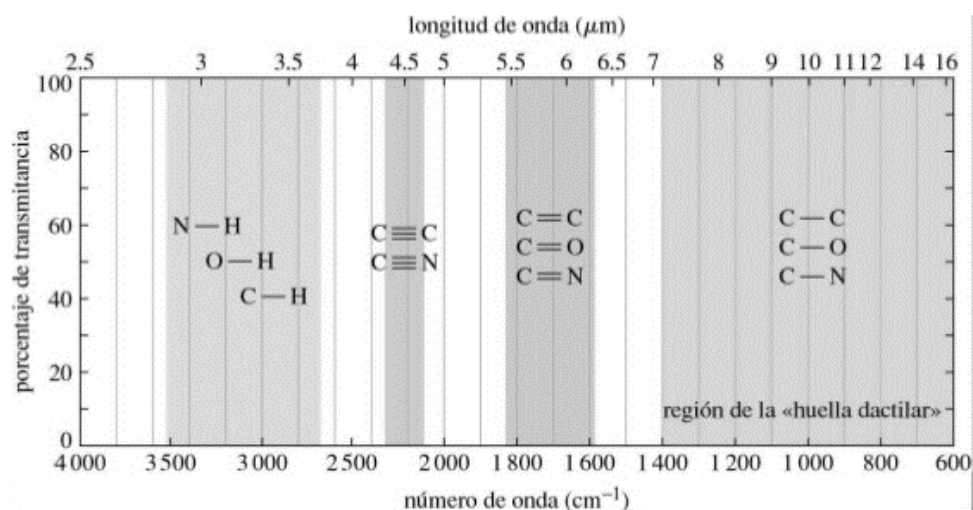


Figura 1.4. Resumen de las frecuencias del infrarrojo

1.4.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

De un equipo de RMN se obtiene información sobre la cantidad de hidrógenos y carbonos además de otros átomos, dependiendo en donde se encuentran la señal de los picos, esto es dependiendo de los desplazamientos químicos.

Por ejemplo, el desplazamiento químico de un protón (que se expresa en ppm) está determinado por su entorno y este se utiliza para obtener información estructural (Figura 1.5).

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) utiliza cantidades de muestras muy pequeñas y además no es una técnica destructiva.

tipo de protón	Despl.químico (δ)	tipo de protón	Despl.químico (δ)
$-\text{CH}_3$	0.7-1.3		9.5-10.0
$-\text{CH}_2-$	1.2-1.4		10.0-12.0
$-\text{CH}$	1.4-1.7	$-\text{C}-\text{OH}$	1.0-6.0
	1.5-2.5	$\text{O}-\text{C}-\text{H}$	3.3-4.0
	2.1-2.6	$-\text{C}-\text{NH}_2$	1.5-4.0
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5-3.1	$\text{Cl}-\text{C}-\text{H}$	3.0-4.0
$\text{Ar}-\text{H}$	6.0-9.0	$\text{Br}-\text{C}-\text{H}$	2.5-4.0
	4.5-6.5	$\text{I}-\text{C}-\text{H}$	2.0-4.0

Figura 1.5. Desplazamiento químico típico de diferentes grupos funcionales

En la figura 1.6 se observa un diagrama de un espectrómetro de RMN, el cual consta de cuatro partes:

1. Un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso.
2. Un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas.
3. Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra.
4. Un ordenador y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.⁸

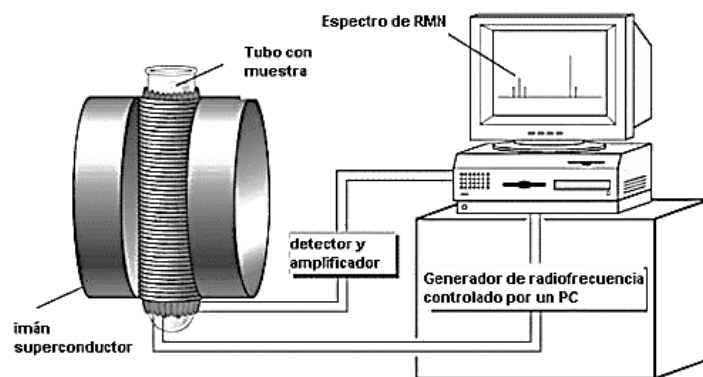


Figura 1.6. Diagrama de un espectrofotómetro de RMN.

1.4.3 Espectrometría de masas (EM)

La espectrometría de masas es una herramienta analítica que proporciona información directa y exacta para determinar pesos atómicos y moleculares, así como la estructura de las moléculas orgánicas y biológicas. Para poder realizar un experimento en un espectrómetro de masas, la cantidad de muestra requerida es muy pequeña, siendo esta una ventaja de este tipo de análisis.

Para realizar una medición en un espectrómetro de masas (figura 1.7), se introduce la muestra gaseosa (A), la cual es bombardeada por una corriente de electrones de alta energía (B). A partir de este bombardeo se generan cationes, estos atraviesan una rejilla que genera un haz angosto que pasa a través de un imán separando iones según su masa, para finalmente llegar al detector de haz de iones positivos.^{8,12}

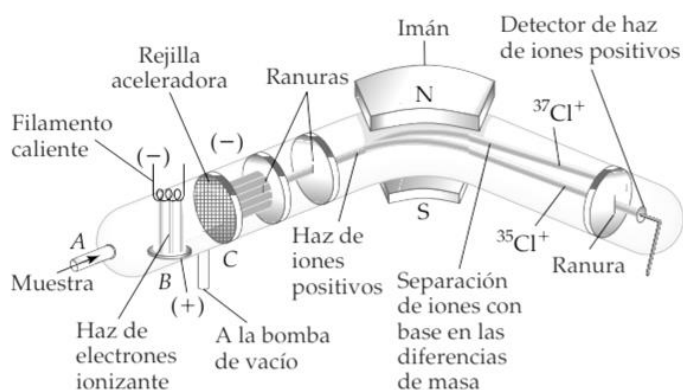


Figura 1.7. Esquema de un espectrómetro de masas, el cual se encuentra calibrado para detectar iones de ^{35}Cl .

1.5 Termoquímica

La termoquímica es una rama de la fisicoquímica, que estudia la transferencia de energía en forma de calor. Una parte de la termodinámica es la termoquímica, esta se centra en los cambios de energía involucrados en reacciones químicas.⁸

1.5.1 Propiedades termoquímicas

Los materiales cambian su comportamiento al variar la temperatura del medio en que se encuentran, por ello es necesario conocer sus propiedades termoquímicas; Es importante contar con una alta pureza ya que en caso de existir impurezas provocan resultados erróneos en las mediciones, por ejemplo: el desplazamiento de la temperatura de fusión.

En este trabajo se buscó obtener las siguientes propiedades termoquímicas de los compuestos sintetizados.

Temperatura y entalpía de fusión

La temperatura de fusión se define como la temperatura en la cual coexisten en el equilibrio las fases: sólido-líquido.¹³

Las entalpías de cambio de fase dependen de las fuerzas intermoleculares del compuesto o material en estudio.

La entalpía de fusión ($\Delta_{cr}^l H$) se define como la cantidad de energía que se requiere para que un mol de una muestra de un compuesto puro pase de un estado sólido a líquido.¹⁴ En este cambio de fase las interacciones intermoleculares no se anulan, sólo se debilitan haciendo que las moléculas ya no se encuentren en una red cristalina.

Capacidad calorífica

Es la cantidad de energía que se requiere para elevar la temperatura de un material en 1°C (o 1 K).⁸ La capacidad calorífica puede tomar diferentes valores dependiendo de la naturaleza del proceso durante la transferencia de calor, algunos de los

procesos que se pueden identificar es aquel a presión constante (C_p) o a volumen constante (C_v):

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.1)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.2)$$

Donde ∂T es la variación de la temperatura durante el proceso, ∂Q es el calor que es suministrado al sistema, C_p y C_v dan las tasas de cambio de H y U con la temperatura.¹⁵

Entalpía de vaporización y de sublimación

Como ya se mencionó las entalpías de cambio de fases es dependiente de las fuerzas intermoleculares.

La entalpía de vaporización ($\Delta_l^g H$) y de sublimación ($\Delta_{cr}^g H$) son mediciones que se encuentran dependientes de la presión de vapor. La $\Delta_l^g H$ se define como la cantidad de energía que se requiere para que un mol que se haya en equilibrio, pase de un estado líquido a gaseoso y en el caso de $\Delta_{cr}^g H$ implica la superación de las fuerzas de atracción que permiten el empaquetamiento cristalino de la sustancia o material.¹⁶

Las entalpías son frecuentemente utilizadas para calcular la entalpía de formación en fase gaseosa y líquida, para evaluar propiedades de transporte ambiental y para ingenieros estas magnitudes se deben de considerar al diseñar equipos para el procesamiento y síntesis químico.

Para poder obtener estas propiedades se hizo uso de técnicas de análisis térmico.

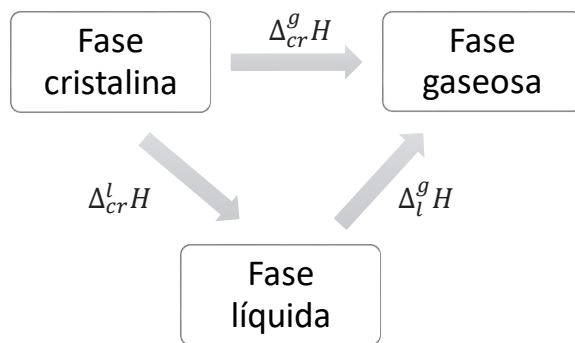


Figura 1.8. Ruta teórica para obtener la entalpía de sublimación.

La entalpía de sublimación a una temperatura T , se puede calcular a partir de la ecuación 1.3, siguiendo la ruta teórica de figura 1.8, por lo tanto, se toma como premisa que la entalpía de cambio de fase es una función de estado.¹⁷

$$\Delta_{cr}^g H(T) = \Delta_{cr}^l H(T) + \Delta_l^g H(T) \quad (1.3)$$

Para poder aplicar la ecuación (1.3) es necesario tener $\Delta_{cr}^l H$ y $\Delta_l^g H$ a una misma temperatura, para ello se realiza un ajuste siguiendo un ciclo termodinámico, como se observa en la figura 1.9.

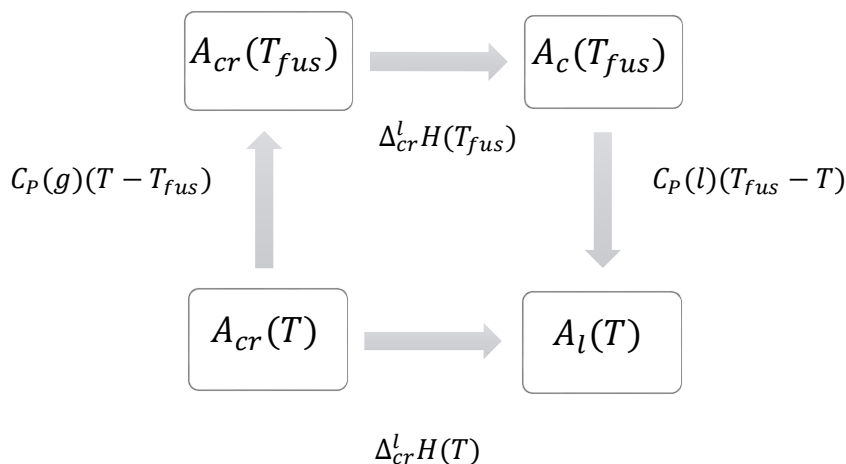


Figura 1.9. Ciclo termodinámico para el ajuste de la entalpía de fusión a una temperatura T , donde A es el compuesto de interés.

Se pueden determinar $\Delta_{cr}^l H$ y $\Delta_l^g H$ a una temperatura T , relacionando los datos obtenidos de forma experimental y las capacidades caloríficas en fase líquida, cristalina y gaseosa, esta relación se expresa en las ecuaciones 1.4 y 1.5.

$$\Delta_{cr}^l H(T) = \Delta_{cr}^l H(T_{fus}) + (C_P(s) - C_P(l))(T_{fus} - T) \quad (1.4)$$

$$\Delta_l^g H(T) = \Delta_l^g H(T_m) + (C_P(l) - C_P(g))(T_m - T) \quad (1.5)$$

Para algunos compuestos resulta complicado poder determinar las capacidades caloríficas en fase líquida y gaseosa, debido a esto, James S. Chickos y colaboradores estudiaron un variado grupo de compuestos de los cuales se obtuvo una constante para poder determinar $\Delta_{cr}^l H(T)$ y $\Delta_l^g H(T)$,^{17,18} estas expresiones de muestran a continuación:

$$\Delta_{cr}^l H(T) = \Delta_{cr}^l H(T_{fus}) + 0.0544(T - T_{fus}) \quad (1.6)$$

$$\Delta_l^g H(T) = \Delta_l^g H(T_m) + 0.0540(T_m - T) \quad (1.7)$$

Entalpía estándar de formación

La entalpía estándar de formación o calor estándar de formación de un compuesto es el cambio de entalpía durante la formación de 1 mol de la sustancia a partir de sus elementos constituyentes.⁸

1.6 Técnicas de análisis térmico

El análisis térmico es una herramienta efectiva para la medida de las propiedades termodinámicas fundamentales como la entalpía, la capacidad calorífica y las temperaturas de las fases de transición, entre otras.

Las técnicas termo-analíticas han sido y siguen siendo en la actualidad ampliamente utilizadas en la caracterización de materiales. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio de la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material¹⁹.

1.6.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Una técnica de análisis térmico es la calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), en la actualidad es muy recurrida para la caracterización térmica de los materiales, incluyendo temperatura de fusión, temperaturas de transición vítrea, grados de cristalinidad, reacción cinética o estabilidad de la oxidación.

En la figura 1.10 se observa un esquema general de un equipo de DSC, en donde encontramos: una celda se disponen dos crisoles (por lo general de aluminio), en uno de ellos se coloca la muestra de interés, mientras que en la otra se tiene una referencia (por lo general un crisol vacío). El sistema cuenta con un horno y un sistema que se encarga de monitorear si se producen variaciones de temperatura entre la muestra y la referencia, en caso de detectarse algún cambio se regulará la temperatura del horno, de tal manera que la temperatura entre muestra y referencia sea igual; registrando de esta forma (como se observa en el termograma de la figura 1.11), el flujo de calor contra temperatura. Por medio DSC se determinarán: la temperatura de fusión y entalpía de fusión, haciendo uso de un DSC por flujo de calor, y capacidades caloríficas, por medio de un DSC por compensación de potencia.^{20,21}

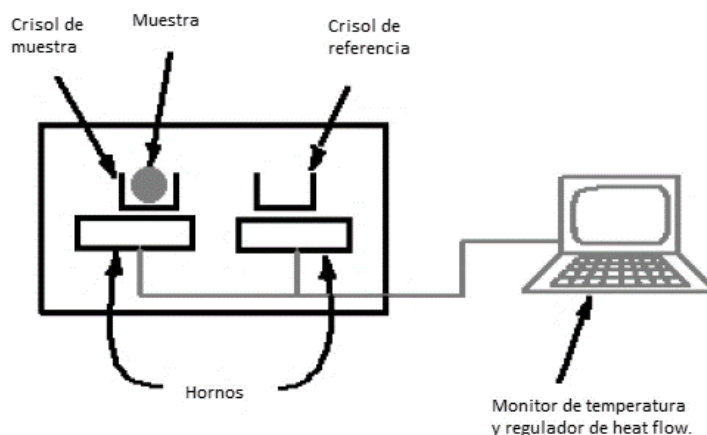


Figura 1.10. Esquema de un equipo DSC

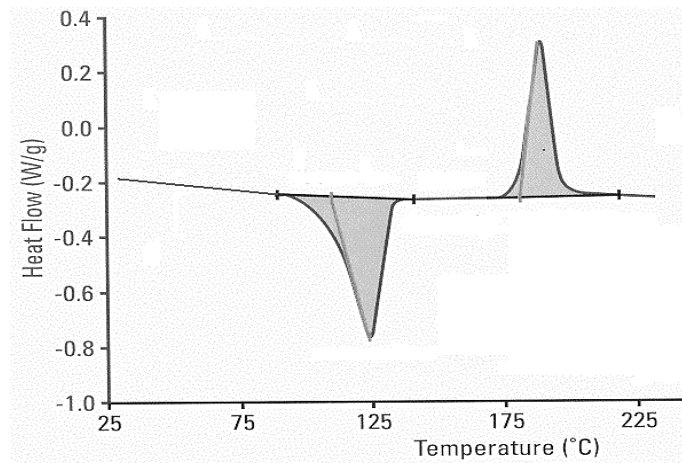


Figura 1.11. Termograma característico de un barrido en DSC.

DSC de compensación de potencia

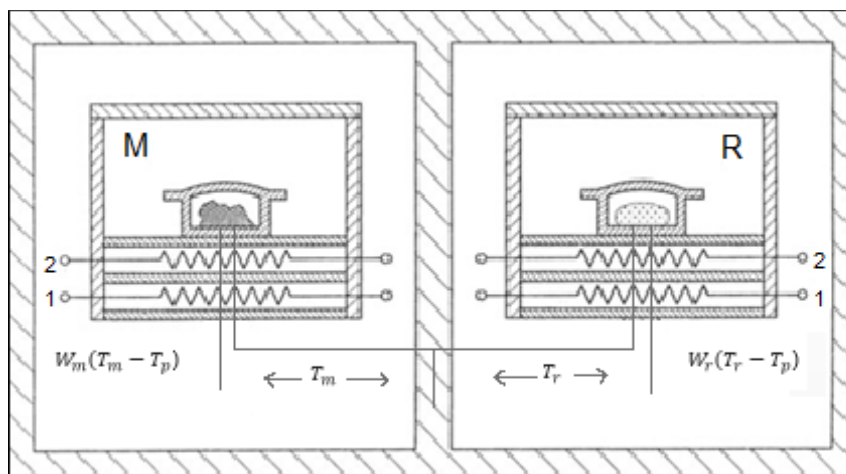


Figura 1.12. Compensación de potencia DSC (Perkin-Elmer Instruments). Sistema de medición de muestra (M) con su respectivo crisol de muestra, sistema de muestras de referencia (R), (1) cable calefactor, (2) termómetros de resistencia. Ambos sistemas de medición, separados entre sí, se colocan en un entorno a temperatura constante.

Los DSC de compensación de potencia son equipos que miden la diferencia de potencia que es suministrada a la muestra en comparación con la referencia a lo largo del análisis, mientras las temperaturas de la muestra y de la referencia se mantienen iguales.²²

Se observa en la figura 1.12 el sistema de un equipo de DSC de compensación de potencia.

Durante el análisis muestra y referencia se mantienen a una temperatura programada (T_p), se registran y se realiza una comparación de las temperaturas de la celda de muestra (T_m) y de la celda de la referencia (T_r). La energía que es aplicada, por medio de las resistencias, a lo largo del procedimiento se expresa en función de las temperaturas de las celdas y de la temperatura programada (T_m , T_r , TP). Siendo estas expresiones las siguientes

$$E_m = W_m(T_m - T_p) \quad (1.8)$$

$$E_r = W_r(T_r - T_p) \quad (1.9)$$

En donde E_m y E_r son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, W_m y W_r son constantes pertenecientes al sistema.

La cantidad requerida de energía para mantener las celdas de muestra y referencia a la misma temperatura programada está dada por la diferencia de energía: ^{23,24}

$$\Delta E = E_m - E_r \quad (1.10)$$

DSC de flujo de calor

En los DSC de flujo de calor se produce un intercambio definido del calor a medir con el medio ambiente a través de un camino de conducción de calor bien definido con una resistencia térmica dada. La señal de medición es la diferencia de temperatura entre muestra y referencia.

De forma general estos tipos de DSC consiste de un sistema que contiene dos celdas (separadas) una con la muestra de interés y la otra con la referencia, el equipo también cuenta con el calentador, los sensores y los soporte (figura 1.13).

El comportamiento diferencial de la muestra y la referencia se usa para determinar las propiedades térmicas de la muestra.

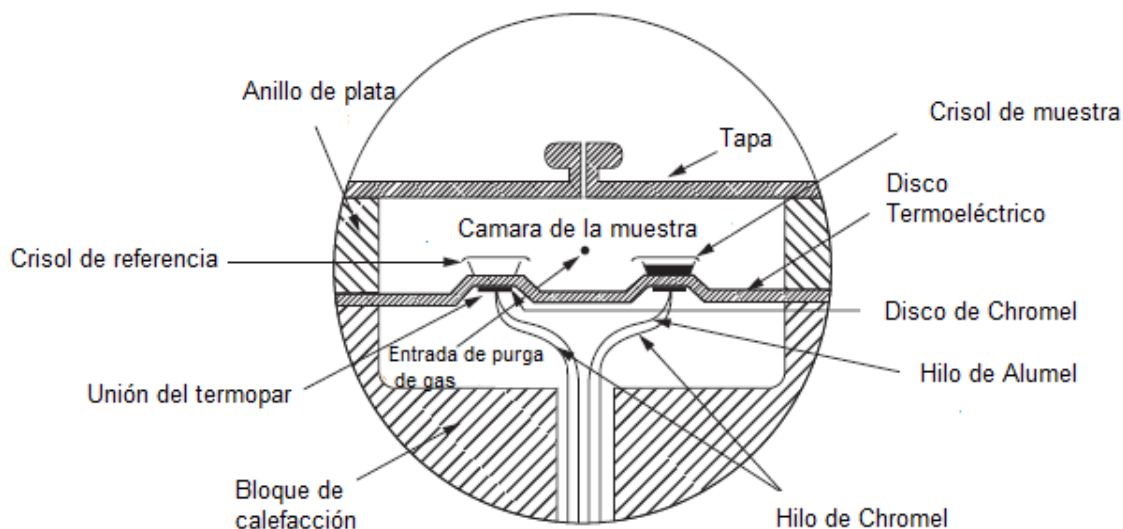


Figura 1.13. Sección transversal de una celda de flujo de calor.

Determinación de pureza en DSC

La Corroboración de la pureza es fundamental realizar antes de los estudios térmicos, ya que la presencia de impurezas altera los valores de las propiedades termoquímicas como en el caso de las temperaturas de fusión, se obtienen termogramas con picos de fusión con mayor anchura y menor intensidad como se observa en la figura 1.14.²⁵

La pureza se obtuvo a partir de un DSC de flujo de calor, por medio de la ecuación 1.10.

$$T = T_{fus}^* - \frac{R(T_{fus}^*)X_B}{\Delta_{fus}H} \frac{1}{F} \quad (1.11)$$

Donde R es la constante de los gases, X_B la fracción molar de la impureza y F la fracción de muestra fundida en un determinado punto del pico de fusión.

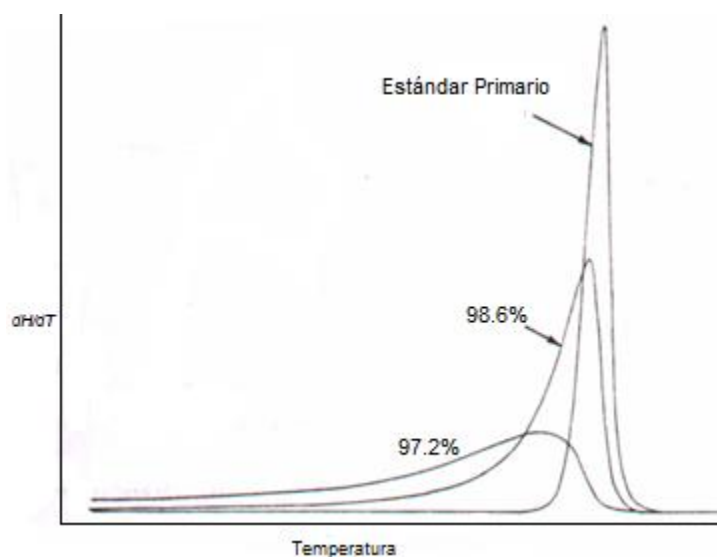


Figura 1.14. Efecto de la pureza en la forma del pico de fusión DSC y la temperatura de fusión del ácido benzoico.²⁶

Determinación de capacidad calorífica

Para poder determinar la Capacidad calorífica (C_p) se hizo uso del método absoluto de dos pasos. Este método obtiene el factor de calibración dependiente de la temperatura, $K_\Phi(T)$, por medio de la calibración en temperatura y energía con una muestra de referencia. Posteriormente se realizan dos líneas una línea basa y una línea correspondiente a la muestra, esto bajo las mismas condiciones.

La línea base se obtiene al colocar en el equipo dos crisoles vacíos uno en la celda de muestra y otro en el de referencia, y se registra el flujo de energía en forma de calor (Φ_0). Utilizando el mismo crisol vacío de muestra se agrega una cantidad conocida del compuesto o material de interés y manteniendo el crisol de referencia vacío, se utiliza el mismo programa y se registra el flujo de energía en forma de calor de la muestra ($\Phi_{muestra}$).

La capacidad calorífica de la muestra se puede obtener de la siguiente forma:

$$C_{P_m} = \frac{K_\Phi(T) \cdot (\Phi_{muestra} - \Phi_0)}{\beta \cdot m_{muestra}} \quad (1.12)$$

Donde β es la velocidad de calentamiento y $m_{muestra}$, es la masa medida para el experimento. En la figura 1.15 se muestra un termograma característico obtenido por DSC para determinar capacidades caloríficas.²⁷

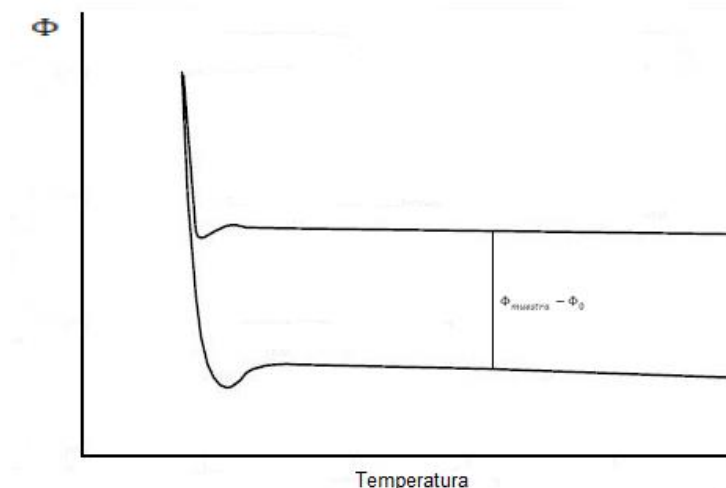


Figura 1.15. Termograma característico de la obtención de capacidades caloríficas.

1.6.2 Termogravimetría (TG)

La termogravimetría (TG) es una técnica en la que se analiza la variación de la masa de una muestra que es sometida a un envejecimiento por temperatura. En la figura 1.16, se presenta el esquema general de un TG.

El TG es empleado usualmente para estudiar el comportamiento, estabilidad térmica del material de interés, la cinética de procesos fisicoquímicos, descomposiciones que ocurren en el compuesto y además determinar entalpías de vaporización o sublimación. Se observa un termograma característico obtenido por un equipo de TG en la figura 1.17.²⁸

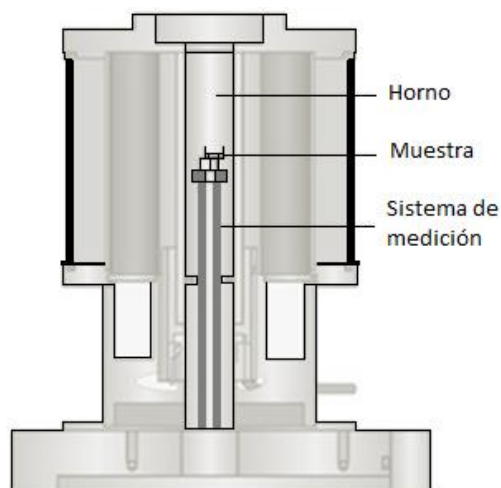


Figura 1.16. Esquema de un aparato de TGA.

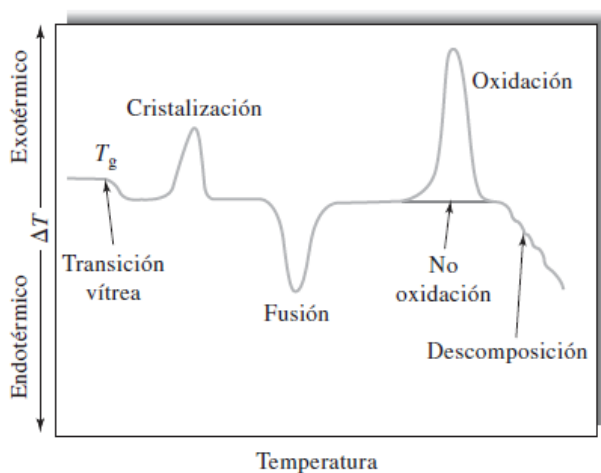


Figura 1.17. Termograma en el que se muestran los diferentes cambios que se dan en materiales (materiales poliméricos) al ser expuestos a una temperatura programada. ¹²

Ecuaciones de Langmuir y Clasius-Clapeyron para la determinación de entalpías de vaporización.

Como ya se mencionó, por TGA se obtuvieron las entalpías de vaporización de los compuestos puros. Los fundamentos teóricos de esta determinación se muestran a continuación.

Para gases que se comportan idealmente, la presión de vapor, a una temperatura constante, es proporcional a la velocidad de pérdida de masa en la vaporización o sublimación, esta relación se da por la llamada “ecuación de Langmuir”:

$$p = -\left(\frac{dm}{dt}\right) \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (1.14)$$

En donde p es la presión de vapor, $-\frac{dm}{dt}$, es la velocidad en la cual se da la pérdida de masa por unidad de área, T es la temperatura absoluta, α el coeficiente de vaporización al vacío y R es la constante de los gases.

La ecuación (1.14) se puede expresar de la forma siguiente:

$$p = kv \quad (1.15)$$

$$\text{Con } k = \frac{\sqrt{2\pi R}}{\alpha} \text{ y } v = \left(-\frac{dm}{dt}\right) \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Por otro lado, en un diagrama presión-temperatura (Figura 1.18) de un compuesto puro, las líneas que separan los diferentes estados de agregación son curvas donde coexisten las diferentes fases en que puede existir un compuesto.

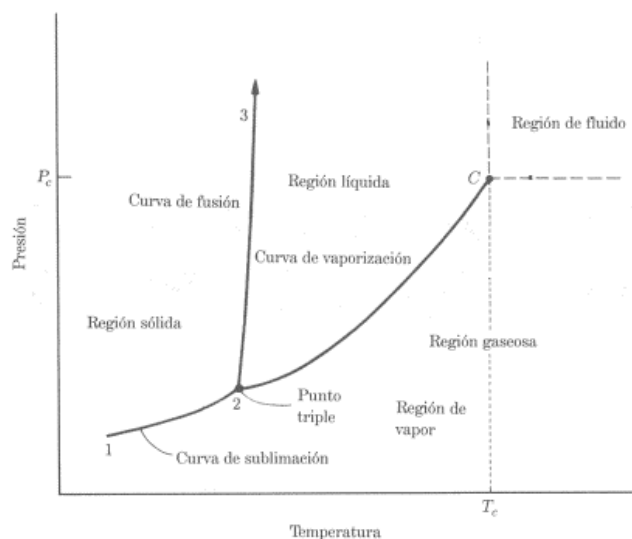


Figura 1.18. Diagrama presión vs temperatura de un compuesto puro.

La ecuación de Clapeyron describe la relación entre la pendiente de cada curva, dP/dT , y la entalpía del cambio de fase, $\Delta_{\alpha}^{\beta}H$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H}{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V} \quad (1.16)$$

Donde $\Delta_{\alpha}^{\beta}V$ es el cambio de volumen en la transición de fases del compuesto puro.

Cuando un compuesto puro se vaporiza o sublima a presiones bajas, considerando el gas o vapor como gas ideal, entonces se pueden hacer las siguientes suposiciones:

$$\Delta_{\alpha}^gV \approx V_{gas} \quad (1.17)$$

$$V_{gas} = \frac{RT}{P} \quad (1.18)$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (1.14) obtenemos:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}HP}{RT^2} \quad (1.19)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}HdT}{RT^2} \quad (1.20)$$

Integrando sin límites definidos, para un intervalo de temperatura limitado y considerando $\Delta_{\alpha}^{\beta}H$ como constante:

$$\ln p^{vap} = B - \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H}{RT} \quad (1.21)$$

Sustituyendo la ecuación de Langmuir en (1.21):

$$\ln k - \ln v = B - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1.22)$$

$$\ln v = B - \frac{\Delta H}{RT} - \ln k \quad (1.23)$$

Con $c = B - \ln k$:

$$\ln v = C - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1.24)$$

Por medio de esta ecuación se puede determinar la entalpía de vaporización, a partir de la pendiente, resultado del gráfico de $\ln v$ respecto a la temperatura.^{29,30}

1.7 Incertidumbre de las medidas

En el presente trabajo se reportan los valores de algunas propiedades termoquímicas de dos compuestos sintetizados y purificados, estos valores solo pueden ser confiables si se realizan varios experimentos y los resultados se analizan estadísticamente. La confiabilidad de un valor se da a través de la incertidumbre, la cuál se describe en las siguientes líneas.

La incertidumbre se define como: parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando. Conocer la incertidumbre provee aumento de la confianza en la validez del resultado de una medición.

Algunas fuentes de incertidumbre a lo largo de la práctica son la definición incompleta del mensurando (Magnitud que se desea medir), el muestreo, efectos de matriz (efecto de todos los componentes de la muestra distintos al analito en la medida de una cantidad), interferencias, condiciones ambientales, incertidumbres de equipos másicos o volumétricos, valores de referencia, aproximaciones y asunciones incorporadas en el método de medida y procedimiento, y variaciones aleatorias.

Incertidumbre estándar, u

Un componente de la incertidumbre, que separa al estimar la incertidumbre global, cuando es expresado como desviación estándar se conoce como incertidumbre estándar.

Existen dos tipos para evaluar la incertidumbre, estos se basan en distribuciones de probabilidad y los componentes de la incertidumbre resultante de cualquiera de los tipos se cuantifican mediante variaciones o desviaciones estándar.

- Tipo A: Se efectúa por un análisis estadístico de series de observaciones. Los componentes en la categoría A son caracterizados por varianzas

estimadas, s_i^2 , o desviaciones estándar estimadas, s_i y por el número de grados de libertad, ν_i . Por lo general se expresa como $u(x) = s(x)$ y $s(\bar{x}) = u(\bar{x})$.

- Tipo B: Se realiza a partir de alguna otra información y no por medio del análisis estadístico directo de una serie de observaciones. Para un estimado x_i de una cantidad X_i , que no ha sido obtenido de repetidas observaciones, la varianza estimada asociada, $u^2(x_i)$, o la incertidumbre estándar, $u(x_i)$, es evaluada por un método científico basado en la información disponible o la variabilidad posible de X_i . Se conocen como varianza Tipo B e Incertidumbre estándar Tipo B a $u^2(x_i)$ y $u(x_i)$ respectivamente.

Incertidumbre combinada, u_c

La incertidumbre combinada se calcula a partir de las estimaciones de los componentes individuales o los grupos de componentes de la incertidumbre, expresados como incertidumbres estándar.

La relación Matemática para la relación entre la incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$ de un valor y y la incertidumbre de los parámetros independientes $x_1, x_2, \dots, x_n$, es:

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1,n} C_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1,n} u(y, x_i)^2} \quad (1.25)$$

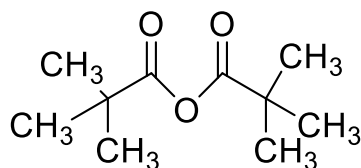
donde $y(x_1, x_2, \dots)$ es una función de varios parámetros $x_1, x_2, \dots$, C_i es un coeficiente de sensibilidad evaluado como $C_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$, la diferencia parcial de y con respecto de x_i y $u(y, x_i)$.^{31,32}

1.8 Métodos de estimación por contribución de grupos

Los métodos de estimación son utilizados muy frecuentemente para determinar propiedades termoquímicas de compuestos, cuyos valores experimentales no se conocen. Estos métodos representan una forma rápida y económica para estimar cantidades termoquímicas que son fundamentales para el diseño y la simulación de diversos procesos.¹⁵ Uno de estos métodos es el conocido como “método por

contribución de grupos de tipo Benson”, desarrollado por S. W. Benson y colaboradores, existen diversas versiones de este método que en un inicio sirvió para calcular propiedades termoquímicas en fase gaseosa, pero que se ha extendido para poder determinar estas propiedades en fase sólida y líquida.

Las tablas de donde se pueden obtener los valores de contribuciones energéticas según Benson, muestran distintos grupos formados por los elementos, Carbono, Nitrógeno, Oxígeno y Azufre, enlazados a más de un átomo vecino, mostrando también grupos con enlaces sencillos como un hidrógeno o halógeno. Las contribuciones energéticas contenidas en estas tablas se obtuvieron a partir de datos experimentales. Existen contribuciones obtenidas de un menor número de datos experimentales, para grupos que contienen Flúor, Cloro, Bromo, Yodo, Fósforo, Boro, Silicio y 10 metales diferentes.^{33,34}



Anhídrido trimetilacético

Figura 1.19. Estructura del anhídrido trimetilacético³⁵.

Un ejemplo de la aplicación de este método se obtuvo del trabajo publicado por Steele y colaboradores³⁶, quienes determinaron la entalpía de formación estándar de cinnamatos y metacrilatos. En la Figura 1.19 se presenta la estructura química del compuesto que se presenta como ejemplo y en la tabla 1.1 se muestra una comparación (como ejemplo), de las entalpías de formación en fase gaseosa, los datos obtenidos entre la estimación por adición de grupos por Benson tomando datos de las tablas de Domalsky y por el Instituto de Diseño de Datos de Propiedad Física (DIPPR, por sus siglas en inglés), en donde se hizo uso de los parámetros de grupo derivados dentro del Proyecto DIPPR 871, del compuesto Anhídrido trimetilacético (figura 1.19).

En la tabla 1.2 se muestran los resultados de las estimaciones y del valor experimental de la entalpía de formación del anhídrido trimetilacético.

Tabla 1.1 Valores de entalpías de formación obtenidos apartir de parámetros de dos tablas diferentes.

Grupo	Ni	DIPPR 871		Tablas Domalsky	
		$\Delta H_f^\circ(\text{gas})$	$Ni^*(\Delta H_f^\circ)(\text{gas})$	$\Delta H_f^\circ(\text{gas})$	$Ni^*(\Delta H_f^\circ)(\text{gas})$
O-(CO) ₂	1	-194.6	-194.6	-214.5	-214.5
CO-(O)(C)	2	-146.96	-293.92	-137.24	-274.48
C-(CO)(C) ₃	2	5.9	11.8	23.93	47.86
C-(C)(H) ₃	6	-42.25	-253.5	-42.26	-253.56
		-730.22		-694.68	

Tabla 1.2 valores de la entalpía de formación, obtenida de forma experimental y métodos de estimación.

	Domalski	DIPPR 871	Experimental
$\Delta H_f^\circ(\text{gas})$	-694.68	-730.22	-731.30
%Error	5.01	0.15	



Objetivo General

Realizar la síntesis de las iminas (S)-(-)-[1-fenil-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB A) y (S)-(-)-[1-(4-metilfenil)-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB B), (figura 1), para caracterizarlas y realizarles estudios termoquímicos.

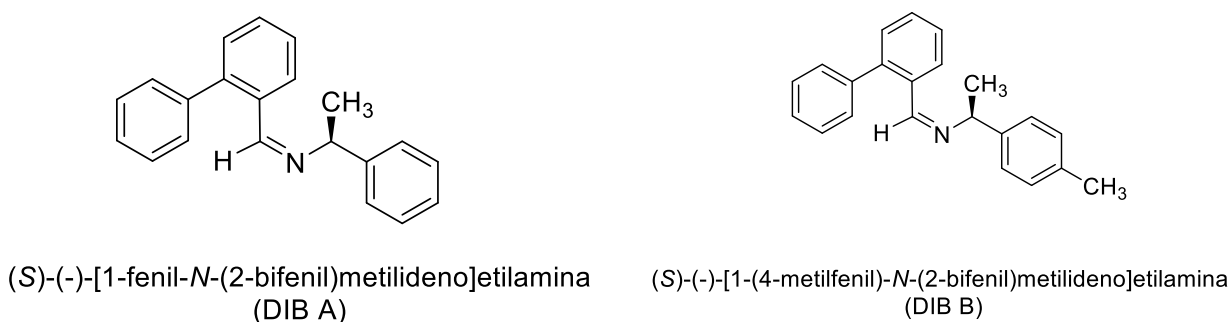
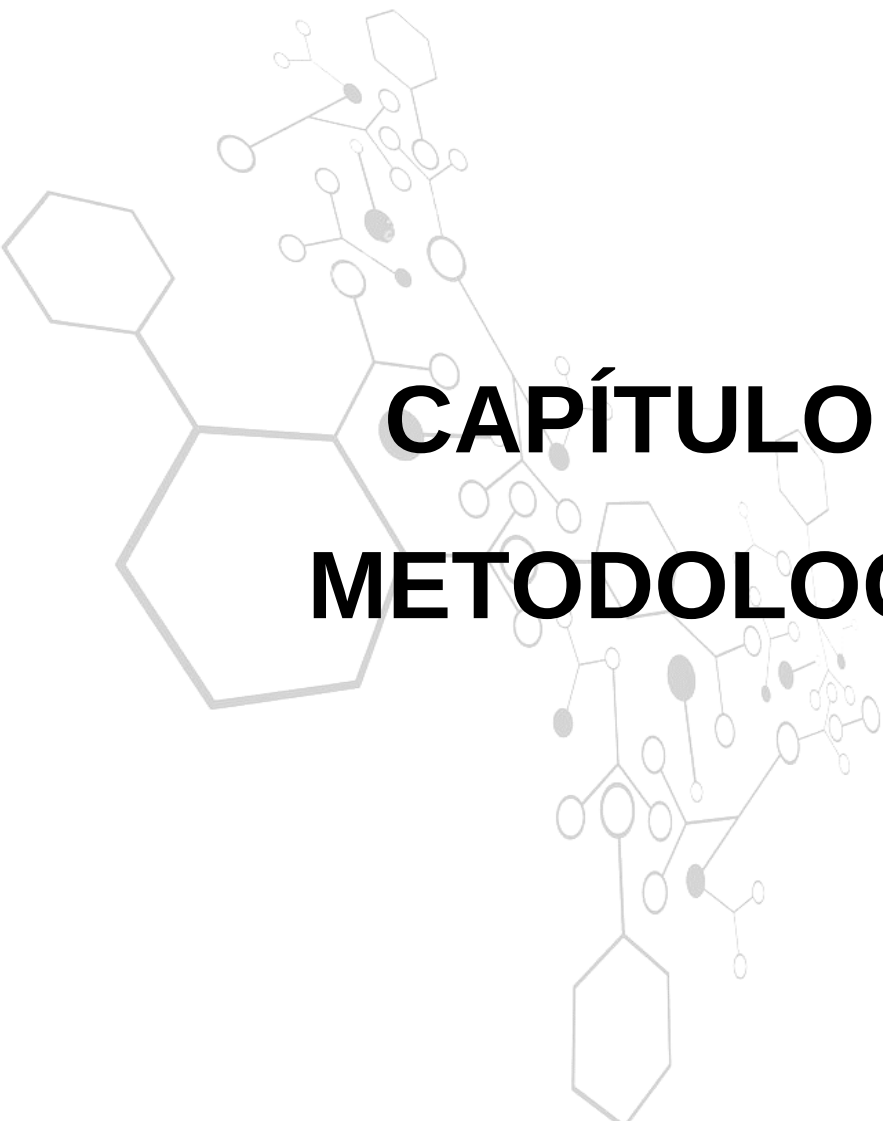


Figura 1. Estructuras de las iminas DIB A y DIB B.

Objetivos específicos

1. Por medio de la química verde, sintetizar nuevas iminas derivadas del bifenil-2-carboxaldehído con las aminas aromáticas: (S)-(-)-1-(fenil) etilamina y (S)-(-)-1-(4-metilfenil) etilamina
2. Obtener una pureza molar superior a 0.99, para los compuestos sintetizados.
3. Realizar estudios espectroscópicos de FT-IR, RMN de ^1H y de ^{13}C , y de espectrometría de masas, para corroborar la estructura química de los compuestos sintetizados.
4. Caracterizar térmicamente los compuestos por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Termogravimetría (TG) para determinar las propiedades termoquímicas: Temperatura de Fusión (T_{fus}), Entalpía de Fusión ($\Delta_{fus}H_m$), Capacidad Calorífica (C_p), Entalpía de Vaporización ($\Delta_{vap}H_m$) y Entalpía de Sublimación ($\Delta_{sub}H_m$).
5. Estimar por métodos de contribución de grupos las entalpías estándar de formación de los compuestos en estudio.

A faint, light gray chemical structure is visible in the background. It features a complex polycyclic system with several fused and linked rings, including hexagons and pentagons. Various atoms are represented by small circles, some of which are shaded in gray, indicating a specific chemical composition or functional groups.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1 Equipos y técnicas utilizados

Los espectros de IR fueron registrados en el equipo en el equipo Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer Universal ATR.

Los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C se efectuaron en el espectrómetro Bruker-500 (500 MHz); los desplazamientos químicos se expresan en ppm hacia campos bajos tomando como referencia al tetrametilsilano (TMS) ($\delta=00$).

Los espectros de masas se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico (IE), fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMS-SX 102^a operado en el modo ion positivo a 70 eV, los datos están expresados en unidades masa/carga (m/z).

La síntesis de los compuestos se realizó utilizando la Química verde por la técnica “Solvent-free”.

El punto de fusión, la entalpia de fusión y pureza se efectuaron en el equipo DSC Q2000 de TA instruments (Figura 2.1) y la capacidad calorífica en el DSC Q8000 de Perkin Elmer (Figura 2.2). Finalmente, la estabilidad y comportamiento térmico fueron estudiados en el equipo TG Q500 de TA instruments (Figura 2.3).



Figuras 2.1, 2.2 y 2.3. Equipo DSC Q8000 (Perkin Elmer), de TA instrument DSC Q2000 y TGA Q500 (respectivamente).

2.2 Síntesis del (S)-(-)-[1-fenil-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB A)

La síntesis del compuesto se llevó a cabo haciendo reaccionar bifenil-2-carboxaldehído y la (S)-(-)-1-feniletilamina (reacción en figura 2.4), en una relación molar de 1:1, obteniéndose un sólido blanco cristalino. Se obtuvo con un rendimiento del 94%.

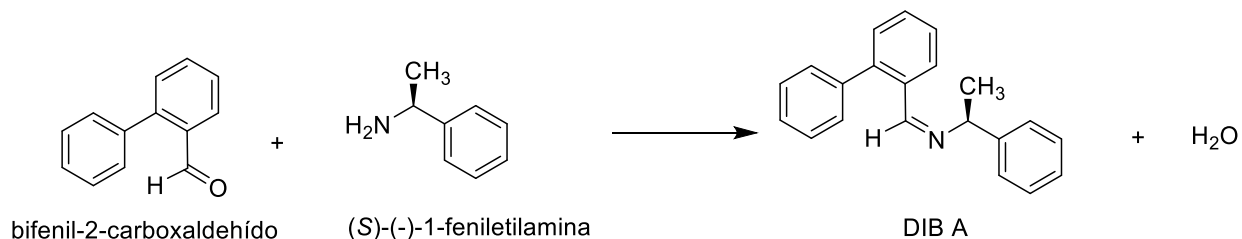


Figura 2.4. Reacción de la síntesis de DIB A

En el espectro de infrarrojo, en la figura A.1 se observa una banda de absorción con frecuencia de 1633 cm⁻¹ asignada a la vibración de valencia del enlace C=N.

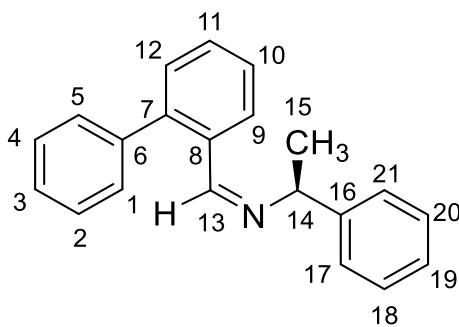


Figura 2.5. Estructura numerada de Síntesis de DIB A

Con el espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3/TMS) del DIB A figura A.2 y siguiendo la numeración establecida en la estructura de la figura 2.5 se logra ubicar cada protón; se observa a 8.33 ppm un singulete que integra para 1 hidrógeno imínico del C13; 8.18-8.16 un multiplete que integra para 1 hidrógeno aromático, en 7.47-7.36 un multiplete que integra para 7 hidrógenos aromáticos; en la región 7.34-7.29 un multiplete que integra para 5 hidrógenos aromáticos; en 7.24-7.21 un multiplete que integra para 1 hidrógeno aromático; y todos ellos corresponden a los hidrógenos aromáticos de los carbonos (C1, C2, C3, C4, C5, C9, C10, C11, C12, C17, C18, C19, C20, C21); en la región de 4.43, 4.41, 4.40, 4.39 se aprecia un cuadruplete que integra para 1 hidrógeno quiral del C14 y finalmente en la región 1.56-1.55 se observa un doblete que integra para 3 hidrógenos del metilo del C15.

En el espectro de RMN ^{13}C (500 MHz, CDCl_3/TMS) del DIB A figura A.3 y acoplado la estructura de la figura 2.5, se puede ubicar cada carbón, $\delta=159.08$ ($\text{HC}=\text{N}$), 145.18, 142.85, 139.60, 133.90, 130.11, 130.08, 129.95, 128.43, 128.22, 127.43, 127.42, 126.81, 126.64, estas señales pertenecen a los carbonos aromáticos C1-C3, C2, C4-C6, C5, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C17-C21, C18-C20, C19, (C-Ar), 69.63 (CHCH_3 , C14), 24.73 (CHCH_3 , C15).

I.E. (m/z): 285 y confirma la fórmula molecular propuesta $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}$. El espectro de masas del compuesto DIB A (figura A.4) permite observar el ion molecular del compuesto (m/z 285 M^+) y confirma la fórmula molecular propuesta $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}^+$. Los picos más sobresalientes en el espectro con relación m/z 105, 180, 270, corresponden de acuerdo con el patrón de fragmentación, a los fragmentos: ($\text{M}^+ - 180$) C_8H_9^+ , ($\text{M}^+ - 156$) $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}^+$ y ($\text{M}^+ - 15$) $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}^+$. Los fragmentos se muestran en la figura 2.6.

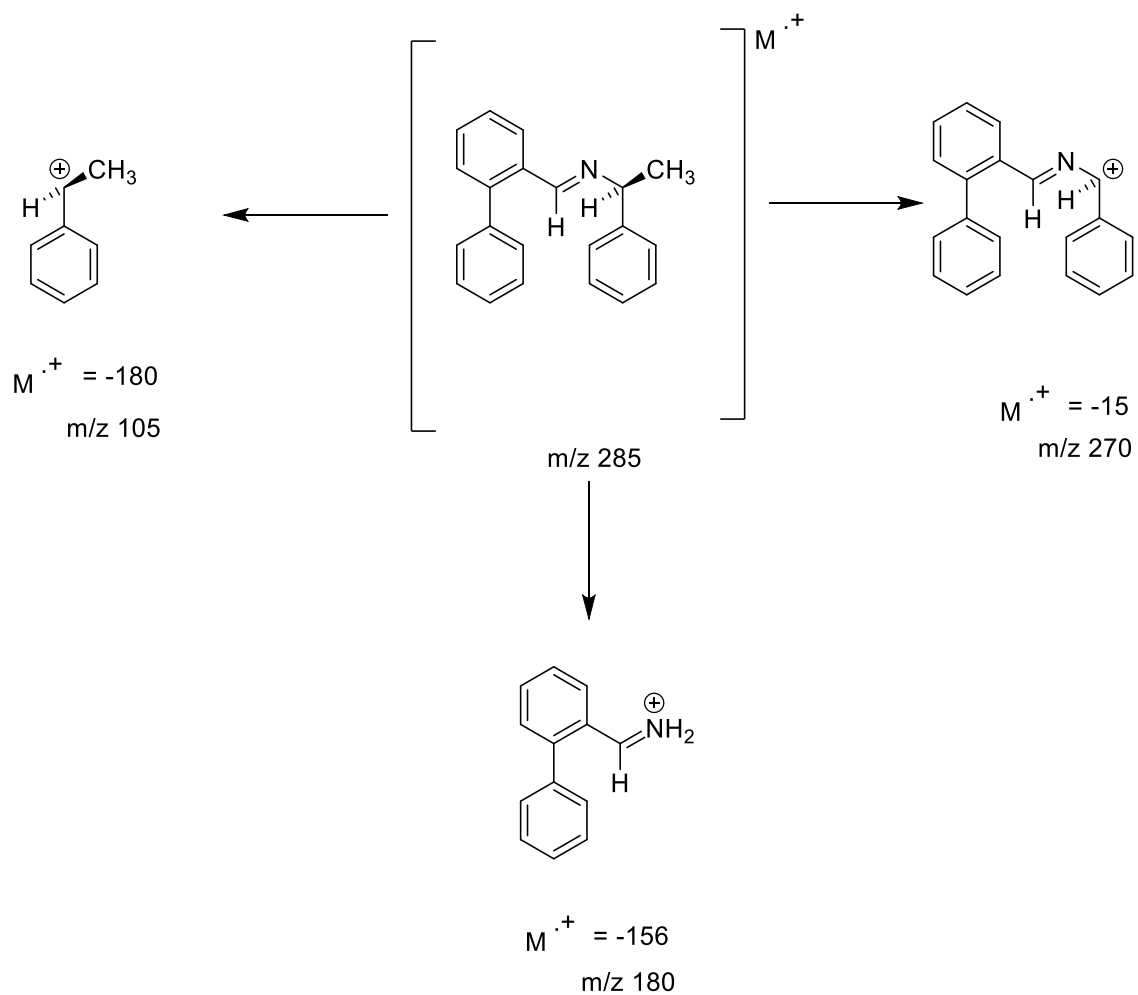


Figura 2.6. Patrón de fragmentación de DIB A

2.3 (S)-(-)-[1-(4-metilfenil)-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB B)

La síntesis del compuesto se llevó a cabo haciendo reaccionar bifenil-2-carboxaldehído y (S)-(-)-1-(4-metilfenil) etilamina (reacción en figura 2.6), en una relación molar de 1:1, obteniéndose un cristal blanco. Punto de fusión 71-73°C, con un rendimiento del 92%. En la figura 2.7 se observa la estructura numerada del compuesto DIB B.

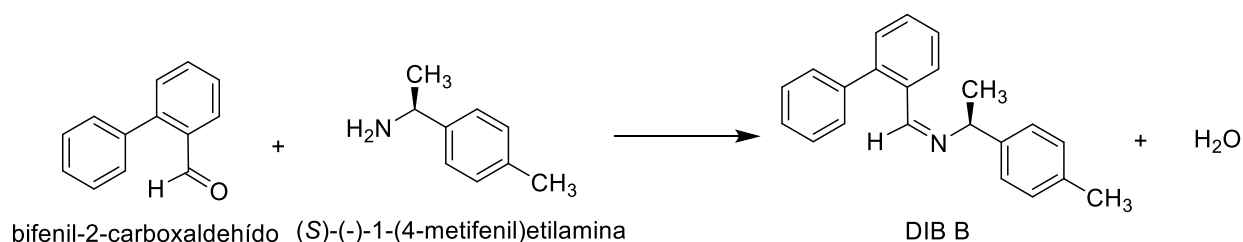


Figura 2.6. Reacción de la síntesis de DIB B.

En el espectro de infrarrojo (figura A.5) se observa una banda de absorción con frecuencia de 1630 cm⁻¹ asignada a la vibración de valencia del enlace C=N.

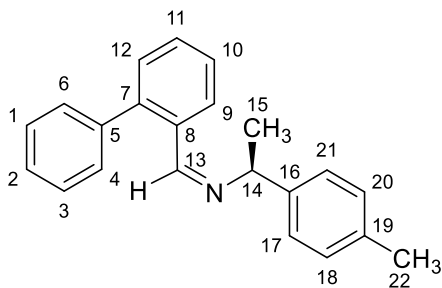


Figura 2.7. Estructura numerada de Síntesis de DIB B

En el espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃/TMS) del DIB B (figura A.6) y siguiendo el orden establecido en la estructura de la figura 2.7 se logra ubicar cada protón; se observa a 8.32 ppm un singulete que integra para 1 hidrógeno imínico del C13; 8.16-8.14 un doblete que integra para 1 hidrógeno aromático, en 7.46-7.36 un multiplete que integra para 5 hidrógenos aromáticos; en la región 7.33-7.28 un multiplete que integra para 5 hidrógenos aromáticos; en 7.14 y 7.12 un doblete que integra para 2

hidrógenos y todos ellos corresponden a los hidrógenos aromáticos de los carbonos (C1, C2, C3, C4, C6, C9, C10, C11, C12, C17, C18, C20, C21); en la región de 4.39, 4.38, 4.37 y 4.35 se aprecia un cuadruplete que integra para 1 hidrógeno quiral del C14; en 2.32 se observa un singulete que integra para 3 hidrógenos que corresponden al metilo del C22, en 1.54-1.36 se observa un doblete que integra para 3 hidrógenos del metilo del C15.

En el espectro de RMN ^{13}C (500 MHz, CDCl_3/TMS) DIB B (figura A.7) y siguiendo la numeración establecida en la figura 2.7, cada carbón se ubica de la siguiente forma, (CDCl_3/TMS): $\delta = 158.91$ ($\text{HC}=\text{N}$), 142.81, 142.19, 139.62, 136.36, 133.95, 129.96, 129.19, 129.10, 128.21, 127.44, 127.41, 126.54, 125.63 estas señales pertenecen a los carbonos aromáticos (C5, C4-C6, C1-C3, C2, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C16, C17-C21, C18-C20, C19 C-Ar), 69.40 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 24.66 (CHCH_3 , C14), 21.10 (CHCH_3 , C15).

I.E. (m/z): 315 y confirma la fórmula molecular propuesta $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}$. El espectro de masas del compuesto de DIB B (figura 2.8) permite observar el ion molecular del compuesto (m/z 315 $\text{M}^{+\cdot}$) y confirma la fórmula molecular propuesta $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}^+$. Los picos más sobresalientes en el espectro con relación m/z 119, 180, 165, corresponden, de acuerdo con el patrón de fragmentación, a los fragmentos: ($\text{M}^{+\cdot} - 180$) $\text{C}_9\text{H}_{11}^+$, ($\text{M}^{+\cdot} - 119$) $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}^+$ ($\text{M}^{+\cdot} - 134$) $\text{C}_{13}\text{H}_{11}^+$. Los fragmentos se muestran en la figura 2.8.

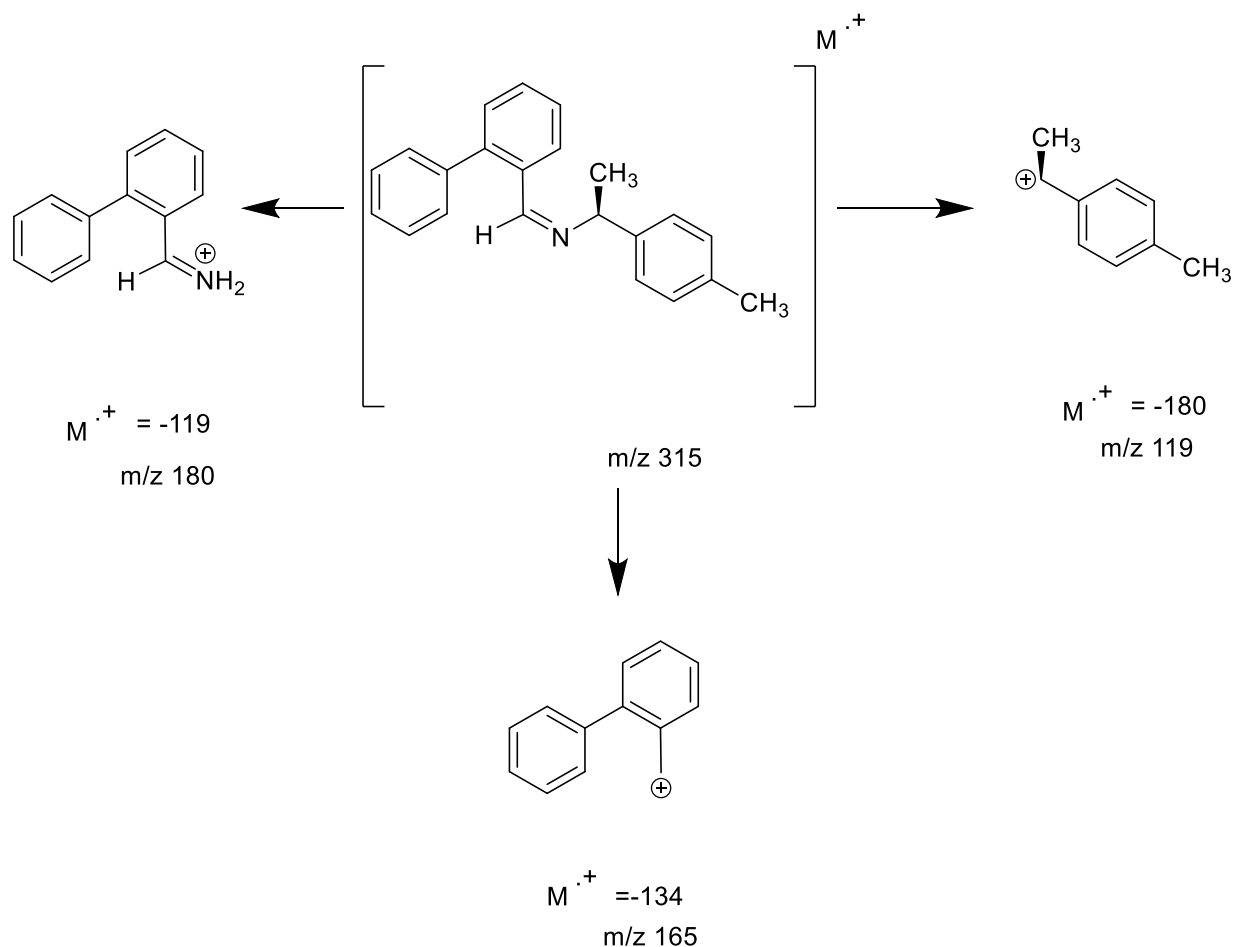


Figura 2.8. Patrón de fragmentación de DIB B.

2.4 Análisis térmico

Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.

Determinación de pureza y propiedades de fusión.

Para el estudio termoquímico se emplearon dos calorímetros diferenciales de barrido, un DSC Q8000 que se basa en el principio compensación de potencia, de la marca Perkin Elmer para la obtención de capacidades caloríficas; y un DSC Q2000 de flujo de calor de la marca TA instrument, para la obtención de pureza, punto de fusión y entalpía de fusión. Finalmente, para la determinación de las entalpías de

vaporización de los compuestos, se empleó un equipo de termogravimetría, el TGA Q500 de la marca TA instrument. Los métodos programados para cada muestra se observan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones y metodologías empleados en el análisis térmico

Equipo	DSC-8000	DSC-Q2000	TGA-Q500
	Marca: Perkin Elmer	Marca: TA Instrument	Marca: TA Instrument
Flujo de N ₂	20 cm ³ .min ⁻¹	40 cm ³ .min ⁻¹	40 cm ³ .min ⁻¹ / 60 cm ³ .min ⁻¹
Método			
DIB A	Isoterma: 2 min a 278.15 K	303.15 K → 443.15 K a 278.15 K.min ⁻¹	303.15 K → 573.15 K
	Rampa: 278.15 K→353.15 K a 283.15 K.min ⁻¹		a 283.15 K.min ⁻¹
	Isoterma: 2 min a 353.15 K		
DIB B	Isoterma: 2 min a 278.15 K	303.15 K → 353.15 K a 278.15 K.min ⁻¹	303.15 K → 573.15 K
	Rampa: 278.15 K→353.15 K a 283.15 K.min ⁻¹		a 283.15 K.min ⁻¹
	Isoterma: 2 min a 353.15 K		

Determinación de capacidades caloríficas.

Para calcular las capacidades caloríficas se utilizó el “método absoluto de dos pasos” en el equipo DSC 8000, el método se describió en el capítulo I del presente trabajo. La metodología que se realizó es la siguiente:

1. Se pesó aproximadamente 6mg de muestra para cada corrida.
2. Se corrieron líneas base (con el crisol de muestra vacío) en un intervalo de temperatura programada con crisoles diferentes para los compuestos DIB A Y DIB B.
3. Siguiendo este programa se analizó una muestra de zafiro (muestra estándar) para corroborar que la respuesta del equipo sea válida.

- Se obtiene la curva de capacidad calorífica a partir de la línea base y la línea del zafiro, como se observa en la figura 2.11.

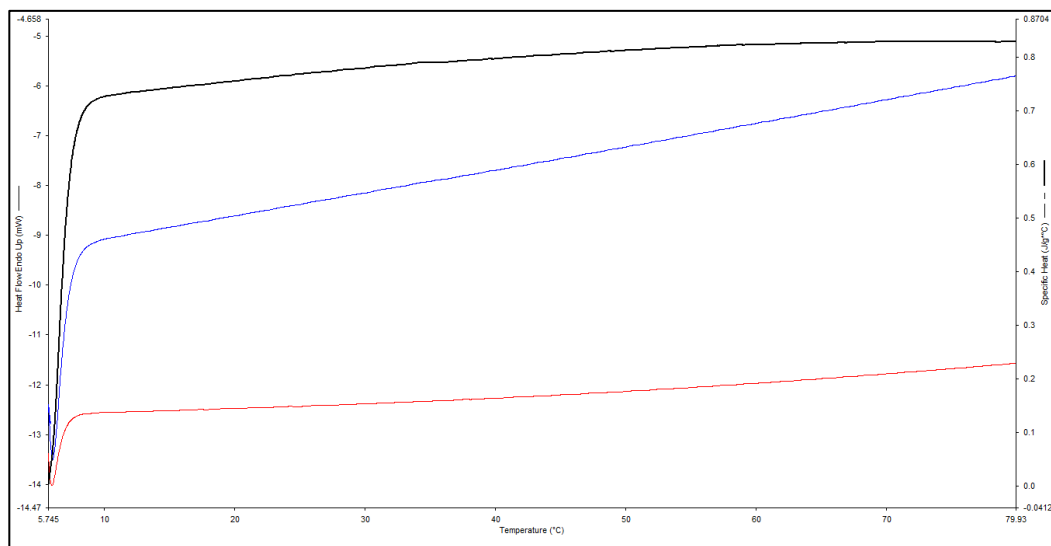


Figura 2.11. Curva de C_p para la muestra estándar (zafiro).

- Una vez corroborado que la capacidad calorífica del zafiro obtenida de forma experimental sea cercana a la reportada en bibliografía, se procedió a correr la muestra de interés.
- Con la misma línea base que se utilizó para calcular la C_p del Zafiro, se obtuvo la C_p , esto para cada compuesto.

En las figuras 2.12 y 2.13 se tienen dos curvas características obtenidas a partir de las líneas base y de la muestra DIB A y DIB B respectivamente.

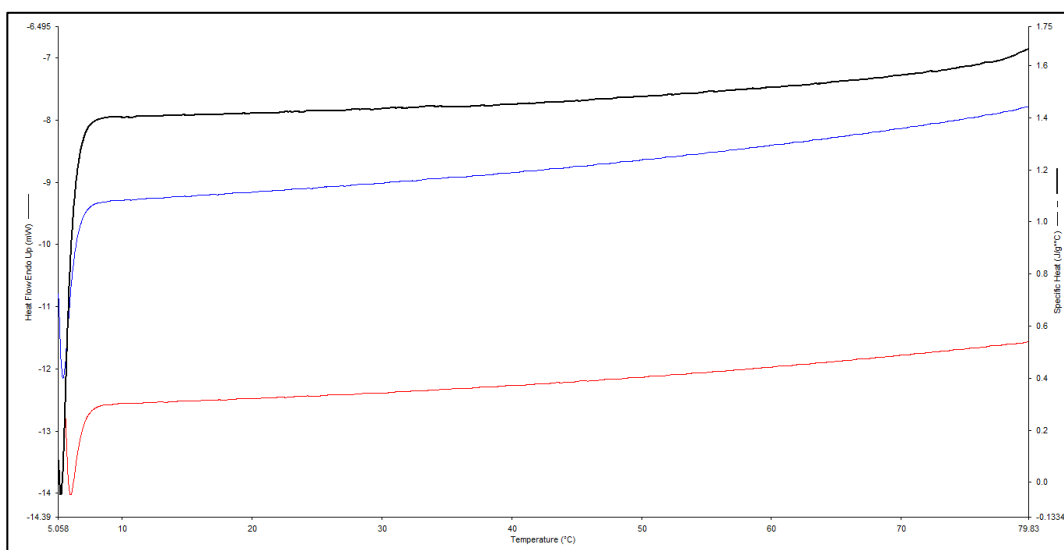


Figura 2.12. Línea de C_p del compuesto DIB A.

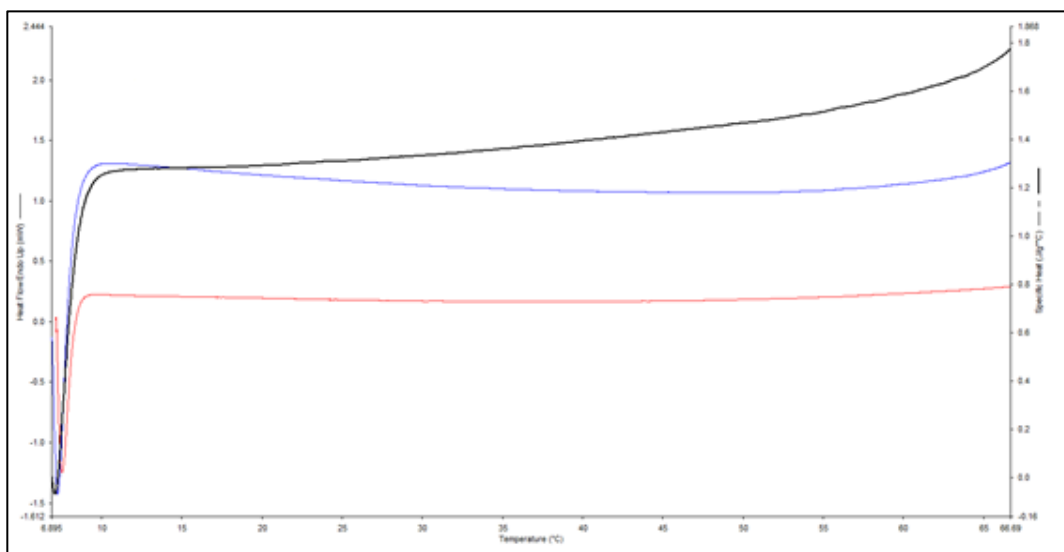
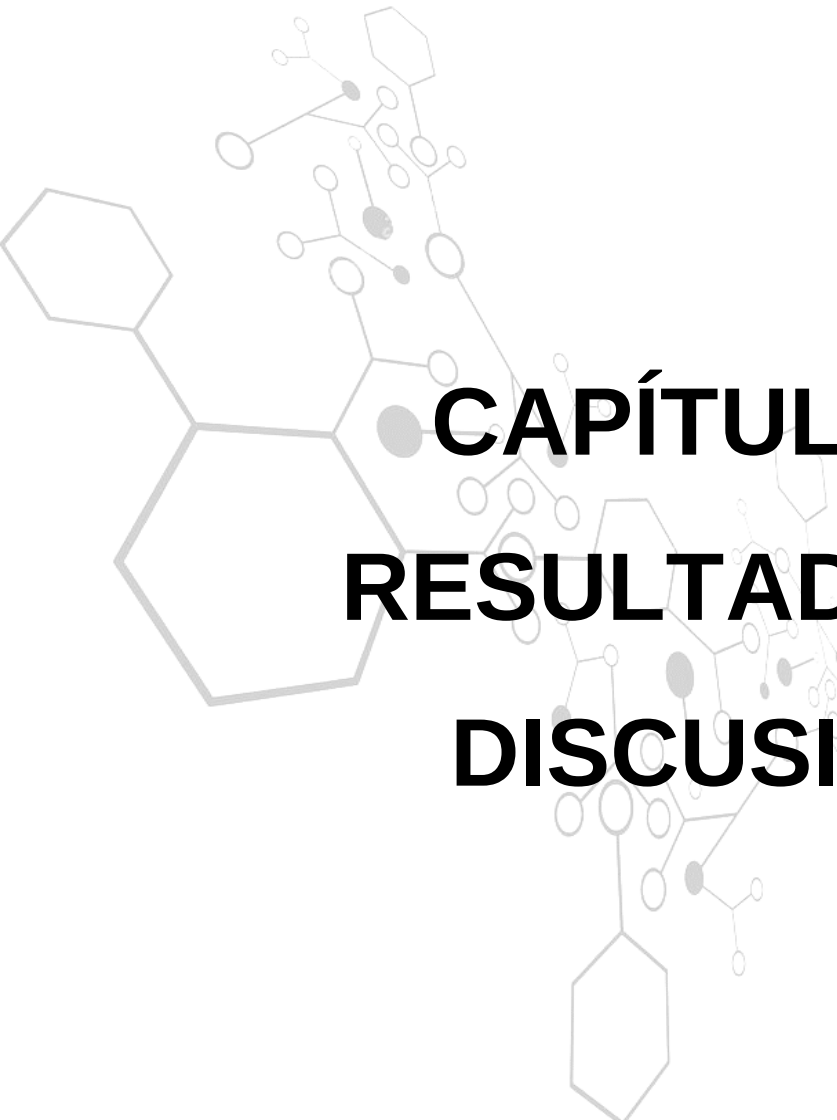


Figura 2.12. Línea de C_p del compuesto DIB B.

A faint, light gray chemical structure is visible in the background. It features a central cyclohexane ring with various substituents, including smaller rings and chains of atoms, some represented by circles of different shades of gray.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN

3.1 Síntesis del (S)-(-)-[1-fenil-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB A)

La síntesis del compuesto se llevó a cabo haciendo reaccionar del difenil-2-carboxaldehído (286.3 mg, 1.57×10^{-3} moles) con la (S)-(-)-1-(fenil) etilamina. (190.4 mg, 1.57×10^{-3} moles), en cantidades 1:1 molar mediante la técnica “Solvent-free”, obteniéndose un sólido blanco cristalino. Rendimiento del 92%.

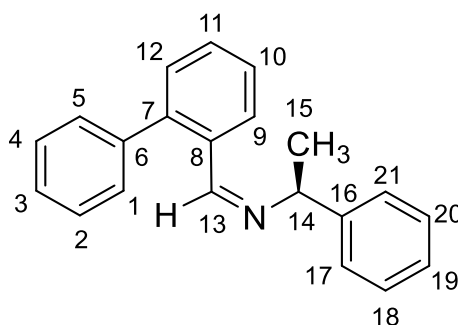


Figura 3.1. Estructura numerada de Síntesis de DIB A

FT-IR $\nu_{\max}$: 1633 cm^{-1} (C=N), RMN ^1H (CDCl_3/TMS): $\delta = 8.33 \text{ ppm}$ (s, 1H; HC=N, C13), 8.18-8.16 (m, 1H; H-Ar), 7.47-7.36 (m, 7H; H-Ar), 7.34-7.29 (m, 5H; H-Ar), 7.24 y 7.21 (m, 1H; H-Ar), hidrógenos de los carbonos aromáticos (C1, C2, C3, C4, C5, C9, C10, C11, C12, C17, C18, C19, C20, C21), 4.43, 4.41, 4.40, 4.39 ppm (c, 1H; CHCH₃, C14) y 1.56-1.55 ppm (d, 3H, CH₃, C15).

RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): $\delta = 159.08$ (HC=N), 145.18, 142.85, 139.60, 133.90, 130.11, 130.08, 129.95, 128.43, 128.22, 127.43, 127.42, 126.81, 126.64, C1-C3, C2, C4-C6, C5, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C17-C21, C18-C20, C19, (C-Ar), 69.63 (CHCH₃, C14), 24.73 (CHCH₃, C15), (siguiendo el orden establecido en la figura 3.1).

I.E. (m/z): 285 y confirma la fórmula molecular propuesta $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}^+$. El espectro de masas del compuesto nos permite observar el ion molecular del compuesto (m/z 285 M^+) y confirma la fórmula molecular propuesta $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}^+$. Los picos más sobresalientes en el espectro con relación m/z 105, 180, 270, corresponden, de

acuerdo con el patrón de fragmentación, a los fragmentos: ($M^+ - 180$) $C_8H_9^+$, ($M^+ - 156$) $C_{13}H_{12}N^+$ y ($M^+ - 15$) $C_{20}H_{16}N^+$.

3.2 Síntesis del (S)-(-)-[1-(4-metilfenil)-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB B)

La síntesis del compuesto se llevó a cabo haciendo reaccionar bifenil-2-carboxaldehído, (247.1 mg, 1.359×10^{-3} moles), con la (S)-(-)-1-(4-metilfenil) etilamina. (183.8 mg, 1.359×10^{-3} moles), en cantidades 1:1 molar mediante la técnica “solvent-free”, obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento del 92%.

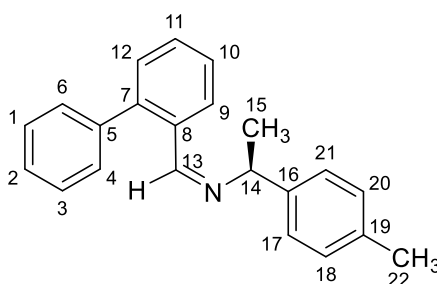


Figura 3.2. Estructura numerada de DIB B.

FT-IR $\nu_{\max}$: 1630 cm^{-1} ($C=N$). RMN 1H ($CDCl_3/TMS$): $\delta = 8.32$ ppm (s, 1H; $HC=N$, C13), 8.16-8.14 (d, 12H; $H-Ar$), 7.46-7.36 (m, 5H; $H-Ar$), 7.33 -7.28 (m, 5H; $H-Ar$), 7.14-7.12 (d, 2H; $H-Ar$), hidrógenos de los carbonos aromáticos (C1, C2, C3, C4, C6, C9, C10, C11, C12, C17, C18, C20, C21), 4.39, 4.38, 4.37, 4.35 ppm (c, 1H; $CHCH_3$, C14), 2.32 (s, 3H, CH_3 , C22) y 1.54-1.36 (d, 3H; CH_3 , C15).

RMN ^{13}C ($CDCl_3/TMS$): $\delta = 158.91$ ($HC=N$), 142.81, 142.19, 139.62, 136.36, 133.95, 129.96, 129.19, 129.10, 128.21, 127.44, 127.41, 126.54, 125.63, estas señales pertenecen a los carbonos aromáticos ((C5, C4-C6, C1-C3, C2, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C16, C17-C21, C18-C20, C19 C-Ar), 69.40 (CH_3-Ar), 24.66 ($CHCH_3$, C14), 21.10 ($CHCH_3$, C15). Siguiendo el orden establecido en la figura 3.2.

I.E. (m/z): 315 y confirma la fórmula molecular propuesta $C_{22}H_{21}N$. El espectro de masas del compuesto de DIB B, nos permite observar el ion molecular del

compuesto (m/z 315 M^{+}) y confirma la fórmula molecular propuesta $C_{22}H_{21}N^{+}$. Los picos más sobresalientes en el espectro con relación m/z 119, 180, 165, corresponden, de acuerdo con el patrón de fragmentación, a los fragmentos: ($M^{+} - 180$) $C_9H_{11}^{+}$, ($M^{+} - 119$) $C_{13}H_{12}N^{+}$ ($M^{+} - 134$) $C_{13}H_{11}$.

3.3 Corroboración de la pureza

Con los estudios de RMN se corroboró la estructura química de los compuestos sintetizados, los espectros obtenidos muestran que la estructura propuesta es la correspondiente para cada compuesto. Posteriormente se corroboró la pureza de las iminas por medio de DSC siendo esta aproximada al 98% (porcentaje molar), como se observan en las figuras 3.3 para el compuesto DIB A y 3.4 para el DIB B. Para obtener una pureza superior al 99% se realizó la recrystalización de los compuestos con alcohol etílico, en las figuras 3.5 y 3.6 se observa una pureza óptima, para llevar a cabo los experimentos.

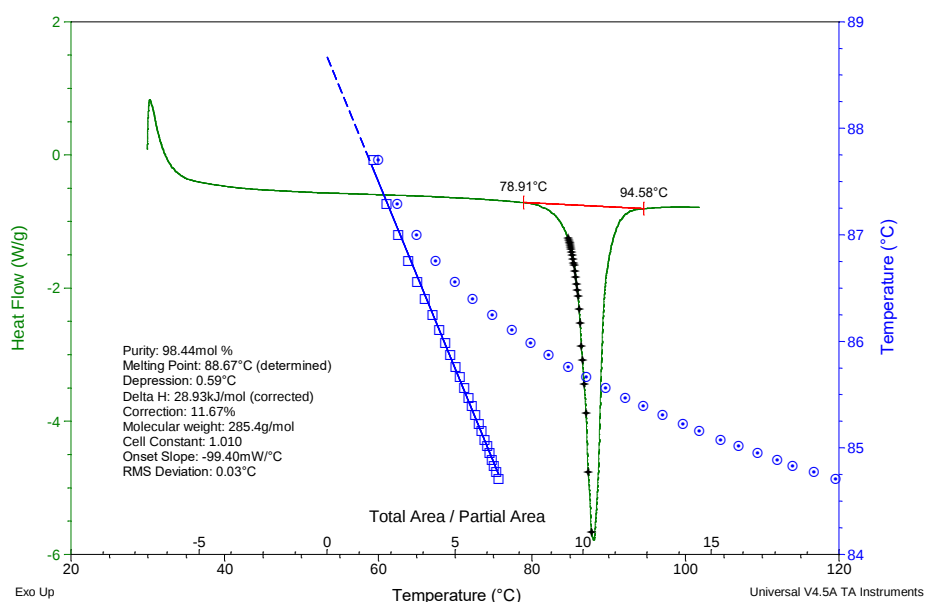


Figura 3.3. Termograma del compuesto DIB A con pureza aproximada al 98% molar.

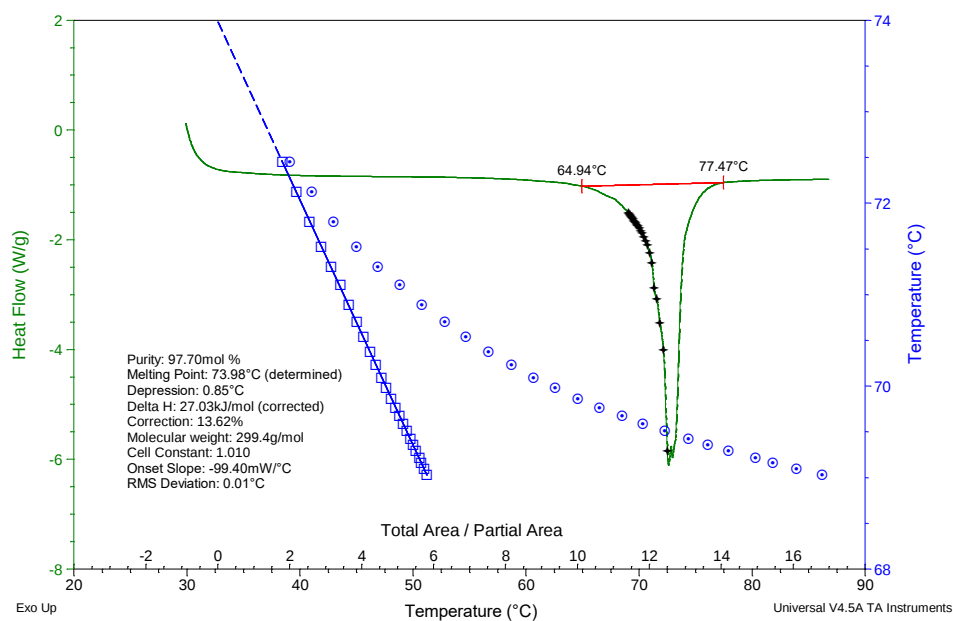


Figura 3.4. Termograma del compuesto DIB B con pureza aproximada al 98% molar.

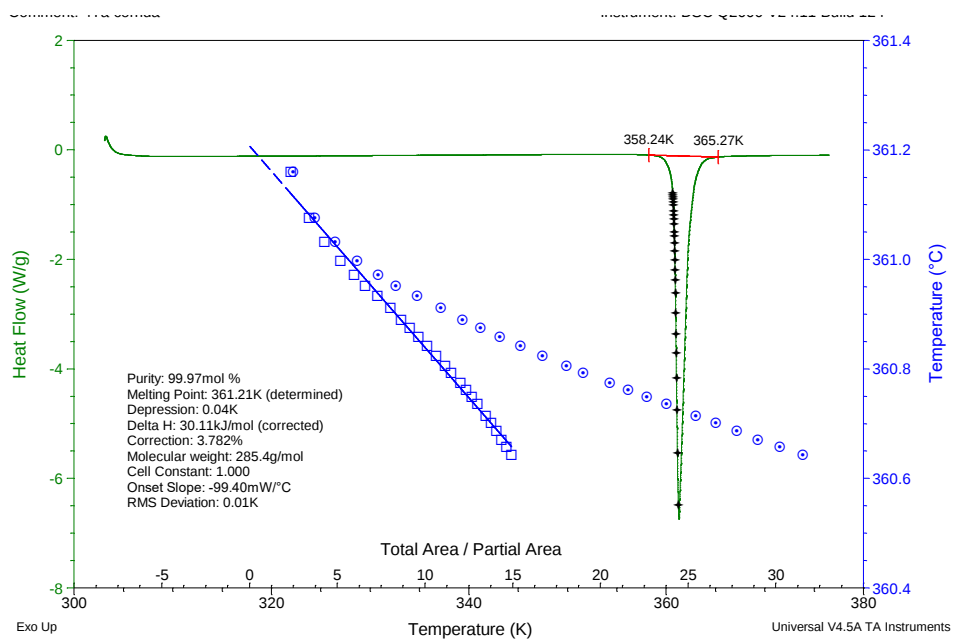


Figura 3.4. Termograma del compuesto DIB A con una pureza superior al 99%.

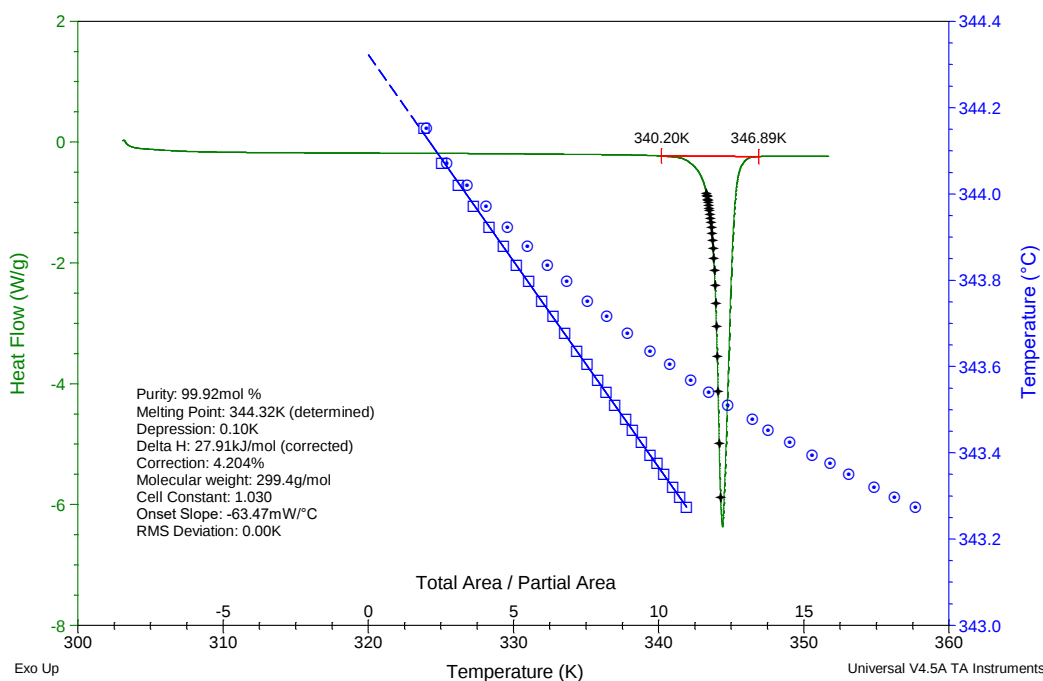


Figura 3.5. Termograma del compuesto DIB B con una pureza superior al 99%

3.4 Temperaturas y entalpías de fusión

Para obtener valores confiables y precisos de la temperatura de fusión (T_{fus}) y la entalpía de fusión ($\Delta_{cr}^l H$), el equipo se calibró previamente y se realizaron las mediciones en cuatro muestras. En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran termogramas característicos de los compuestos DIBA y DIB B respectivamente y en las tabla 3.1 y 3.2, se muestran los resultados obtenidos para los compuestos DIB A y DIB B respectivamente. Se puede observar que la pureza de los compuestos es superior al 99%.

Tabla 3.1. Propiedades obtenidas por el DSC Q2000, del compuesto DIB A.

DIB A						
	1	2	3	4	Promedio	Incertidumbre*
%X	99.96	99.97	99.93	99.59	99.86	0.00
T_{fus}/K	361.23	361.16	361.17	360.97	361.13	0.10
$\Delta_{cr}^l H/kJ\ mol^{-1}$	28.88	29.93	29.45	28.81	29.27	0.47

Tabla 3.2. Propiedades obtenidas por el DSC Q200, del compuesto DIB B.

DIB-B						
	1	2	3	4	Promedio	Incertidumbre*
%X	99.92	99.62	99.69	99.75	99.77	0.00
T_{fus}/K	344.32	344.33	344.47	344.31	344.36	0.08
$\Delta_{cr}^l H/kJ\ mol^{-1}$	27.91	27.93	27.72	28.15	27.90	0.18

*Siendo la incertidumbre 2 veces la desviación estándar de la media.

En la tabla 3.3 se observa un resumen de la temperatura de fusión y la entalpía fusión, que se registraron de cada experimento.

Tabla 3.3. Resumen de las propiedades termoquímicas (Temperatura y entalpía de fusión) de los compuestos DIB A y DIB B por DSC Q2000.

	DIB A	DIB B
%X	99.86 ± 0.08	99.77 ± 0.03
T_{fus} /K	361.13 ± 0.05	344.35 ± 0.04
$\Delta_{cr}^l H/kJ\ mol^{-1}$	29.27 ± 0.24	27.90 ± 0.09

*Siendo la incertidumbre dos veces la desviación estándar de la media.

3.5 Capacidad Calorífica en Fase Cristalina por DSC

Siguiendo el método absoluto de dos pasos (descrito en el capítulo 1), se obtuvieron las capacidades caloríficas de las iminas en función de la temperatura, para ello se efectuaron cuatro experimentos para cada compuesto. Los valores promedio se presentan en las tablas 3.4 y 3.5 para la DIB A y DIB B respectivamente.

En la tabla 3.6 se muestran los valores de capacidad calorífica a 298.15 K de los compuestos sintetizados, se puede observar que el valor de $C_{p,m}$ es ligeramente superior para el DIB B que para el DIB A, esto era de esperarse porque la diferencia entre los dos compuestos está en un grupo metilo. Esto se puede apreciar mejor en el gráfico de la figura 3.6 donde se muestran las curvas de capacidad calorífica de los compuestos DIB A y DIB B. Por otro lado, con los valores obtenidos se realizó un ajuste polinomial para expresar matemáticamente la dependencia de la $C_{p,m}$ con la

temperatura. En la Tabla 3.7 se muestran las ecuaciones respectivas para el DIB A y DIB B.

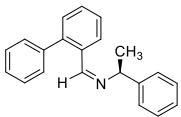
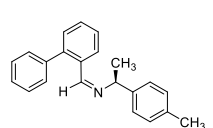
Tabla 3.4. Capacidad calorífica en fase sólida del DIB A de 288.15 K a 348.15 K.

T / K	$C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
288.15	358.51	319.15	385.91
289.15	359.08	320.15	387.26
290.15	359.87	321.15	388.26
291.15	360.44	322.15	389.47
292.15	361.15	323.15	390.40
293.15	361.44	324.15	391.11
294.15	362.43	325.15	392.47
295.15	363.50	326.15	393.26
296.15	364.65	327.15	394.47
297.15	365.22	328.15	395.47
298.15	366.22	329.15	396.18
299.15	367.21	330.15	397.75
300.15	368.14	331.15	398.46
301.15	368.14	332.15	400.39
302.15	369.64	333.15	401.46
303.15	370.64	334.15	402.82
304.15	372.07	335.15	404.31
305.15	372.71	336.15	405.24
306.15	373.78	337.15	406.67
307.15	374.78	338.15	408.09
309.15	375.70	339.15	409.52
310.15	376.99	340.15	410.66
311.15	378.06	341.15	412.09
312.15	378.84	342.15	413.52
313.15	379.98	343.15	414.94
314.15	380.98	344.15	416.58
315.15	381.55	345.15	417.80
316.15	383.05	346.15	419.08
317.15	384.12	347.15	420.51
318.15	385.76	348.15	422.58

Tabla 3.5. Capacidad calorífica en fase sólida del DIB B de 288.15 K a 339.15 K.

T / K	$C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
288.15	381.54	314.15	418.87
289.15	382.14	315.15	420.37
290.15	382.64	316.15	422.66
291.15	383.84	317.15	424.26
292.15	384.54	318.15	426.36
293.15	385.64	319.15	428.25
294.15	386.54	320.15	430.35
295.15	388.23	321.15	432.14
296.15	389.83	322.15	434.34
297.15	391.63	323.15	436.44
298.15	392.52	324.15	438.13
299.15	393.62	325.15	440.63
300.15	395.02	326.15	443.42
301.15	396.91	327.15	446.12
302.15	398.41	328.15	449.81
303.15	399.41	329.15	454.80
304.15	401.41	330.15	457.69
305.15	402.80	331.15	461.69
306.15	404.30	332.15	467.08
307.15	406.00	334.15	476.86
308.15	407.89	324.15	438.13
309.15	408.79	336.15	488.13
310.15	410.99	337.15	495.52
311.15	412.78	338.15	504.70
312.15	414.78	339.15	517.28
313.15	416.58		

Tabla 3.6. Capacidades caloríficas en fase sólida a 298.15 K de las iminas DIB A y DIB B.

T_{fus}/K	298.15	
Compuestos	 IMINA DIB A	 IMINA DIB B
$C_p/J\ mol^{-1}K^{-1}$	366.22 ± 11.92	393.52 ± 4.91

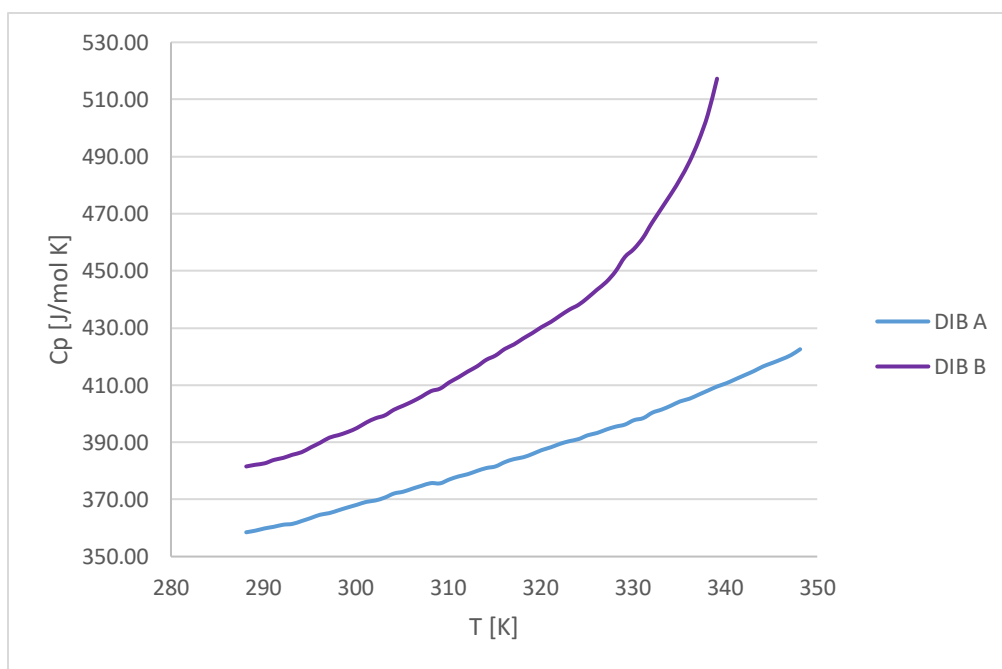


Figura 3.6. Curvas de los datos de capacidad calorífica del DIB A y DIB B.

Tabla 3.7. Ecuaciones para las capacidades caloríficas en fase sólida de los compuestos DIB A y DIB B.

Compuesto	Ecuación de C_p
DIB A	$C_p = -175968843397.85 \times 10^{-8} + 2001747374.84 \times 10^{-8} T - 6544950.98 \times 10^{-8} T^2 + 7455.16 \times 10^{-8} T^3$ $R^2 = 0.99$
DB B	$C_p = -361689452553.34 \times 10^{-7} + 3570855128.42 \times 10^{-7} T - 11667253.36 \times 10^{-7} T^2 + 12757.29 \times 10^{-7} T^3$ $R^2 = 0.99$

3.6 Termogravimetría

3.6.1 Estabilidad térmica

En el presente trabajo la estabilidad térmica refiere al comportamiento del compuesto de interés cuando este es sometido a un aumento de temperatura, es decir, se analiza si el compuesto en una atmosfera determinada (en presencia de oxígeno, nitrógeno u otro gas inerte) sufre alguna pérdida de masa debido a un cambio físico (como un cambio de fase) o químico (descomposición).

Por medio de termogravimetría se obtuvieron los termogramas de porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura en presencia de nitrógeno. En la figuras 3.7 y 3.8 se muestran los termogramas (TG) de los compuestos DIB A y DIB B, respectivamente. La línea de color verde corresponde a la pérdida de masa y la de color azul a la derivada de esta señal, que corresponde a la pérdida de masa en función del tiempo. Se observa que para los dos compuestos no hay pérdida de masa antes de su temperatura de fusión (361.13 K para el DIB A y 344.36 K para el DIB B), esto significa que a presión atmosférica el compuesto no sublima. También se observa que para los dos compuestos no se presenta vaporización

inmediatamente después de su punto de fusión, sino que ésta sucede hasta aproximadamente a los 411 K (50 unidades después de la fusión) para el DIB A; y en el caso del DIB B la vaporización se efectúa hasta aproximadamente los 405 K (45 K después de la fusión). Esto significa que el DIB A es térmicamente estable hasta los 411 K y el DIB B hasta los 406 K.

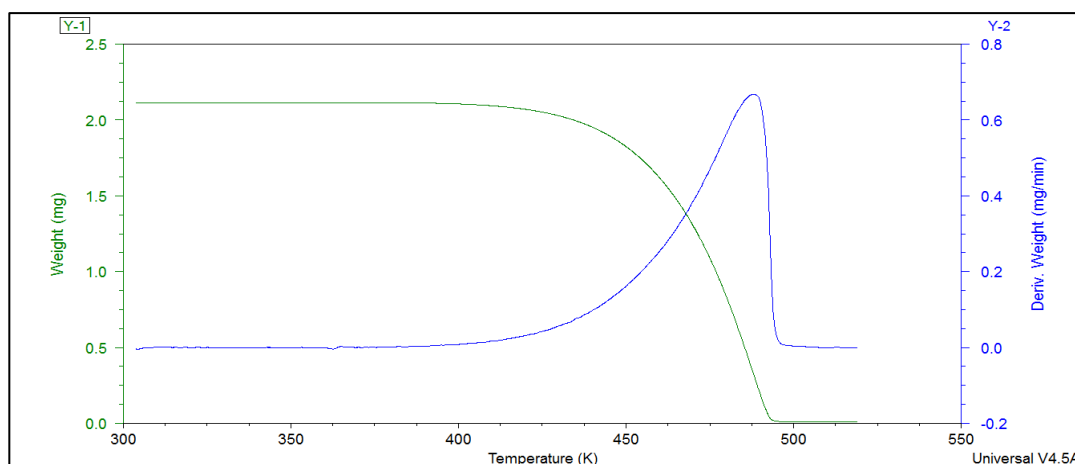


Figura 3.7. Termograma característico del DIB A por TG.

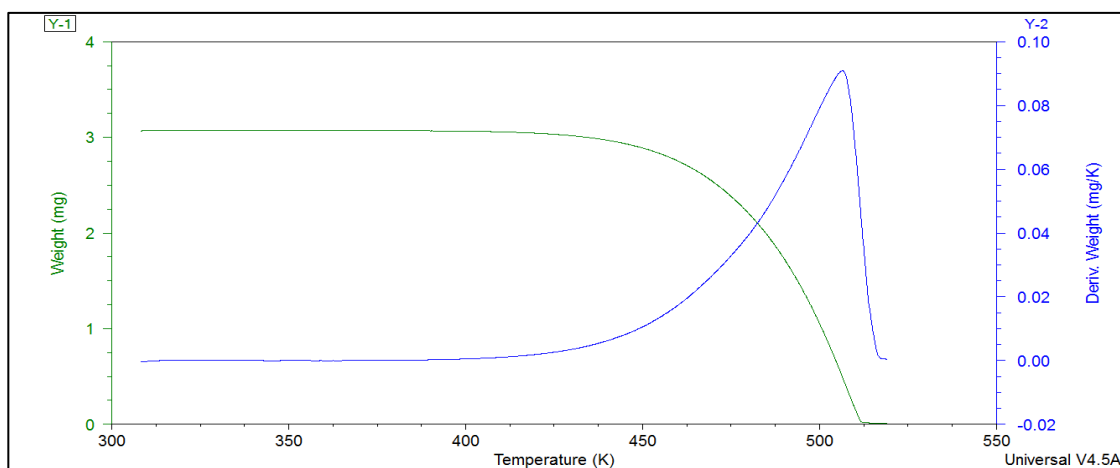


Figura 3.8. Termograma característico del DIB B por TG.

3.6.2 Entalpías de vaporización y sublimación por TG.

Como se puede observar en los dos termogramas (figuras 3.7 y 3.8), ninguno de los dos compuestos analizados sublimó, y sólo perdieron masa hasta después de su

fusión debido a un proceso de vaporización. A partir de los datos de velocidad de pérdida de masa en función de temperatura, en la zona de vaporización y para cada imina se calcularon las entalpías de vaporización a una temperatura media (la media del intervalo de temperatura donde se observa la vaporización), haciendo uso de la ecuación de Langmiur y Clasius-Clapeyron (Ec. 1.24). Las entalpías de sublimación a una temperatura de 298.15 K, se obtuvieron por medio de las ecuaciones de Chickos (Ecs. 1.16 y 1.17). En las tablas 3.10 y 3.11 se presentan las propiedades de cambio de fase, fusión, vaporización y sublimación, obtenidas experimentalmente y ajustadas a 298.15 K de los compuestos DIB A y DIB B respectivamente.

Revisando bibliografía se encontró un trabajo publicado por Verevkin y colaboradores,³⁶ quienes estudiaron varias iminas. Una de ellas es de estructura semejante a las estudiadas en el presente trabajo, la del compuesto N-bencil-benzaldehído-imina. Para este compuesto el valor reportado para la entalpía de vaporización a 298.15 K ($\Delta_l^g H (T = 298.15K)$) es de $85.0 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. En la Figura 3.9 se observa la comparación de los valores de $\Delta_l^g H$ con las respectivas estructuras de los compuestos

Las energías intermoleculares juegan un papel importante para las entalpías de cambio de fase (como se mencionó en el capítulo 1) estas energías que dependen de las fuerzas intermoleculares, varían en un intervalo amplio. Cuando un compuesto se vaporiza, se rompen totalmente todas las fuerzas intermoleculares que mantienen a las moléculas en la fase líquida, que son menores que las fuerzas intermoleculares en una red cristalina. Por ello se requiere menor energía para vaporizar un líquido que para sublimar un sólido. En una serie homóloga o en compuestos semejantes, las energías intermoleculares generalmente aumentan conforme se incrementa el número de átomos que constituyen una molécula, por ende la energía (entalpía de cambio de fase) necesaria para cambiar de una fase a otra aumenta, un ejemplo se muestra en la figura 3.9.

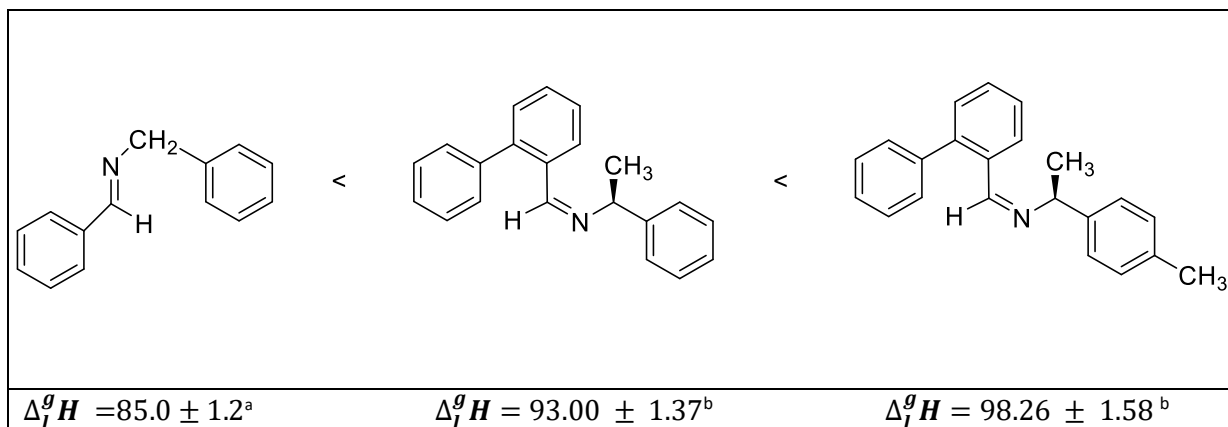


Figura 3.9. Comparación de las entalpías de vaporización ($\Delta_l^g H$ ($T = 298.15\text{ K}$)/ kJ mol^{-1}). Siendo la incertidumbre a la reportada en el artículo de Verevkin y b dos veces la desviación estándar de la media.

Tabla 3.10. Entalpías de fusión, sublimación y vaporización del compuesto DIB A.

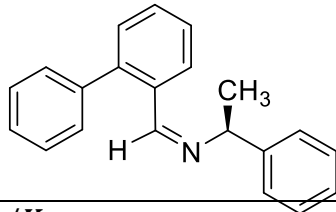
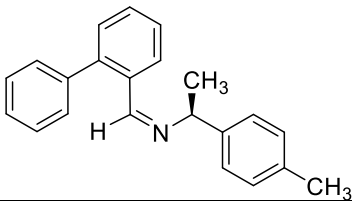
 Imina DIB A	
T_{fus}/K	361.13 ± 0.05^a
$\Delta_{cr}^l H(T_{fus}) / \text{kJ mol}^{-1}$	29.27 ± 0.24^a
$\Delta_{cr}^l H(T = 298.15\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	25.84 ± 0.24^a
$\Delta_l^g H(T_m = 433.75\text{ K}) // \text{kJ mol}^{-1}$	85.67 ± 1.37^a
$\Delta_l^g H(T = 298.15\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	93.00 ± 1.37^a
$\Delta_{cr}^g H(T = 298.15\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	118.84 ± 1.39^b

Tabla 3.11. Entalpías de fusión, sublimación y vaporización del compuesto DIB B.

 Imina DIB B	
T_{fus}/K	344.35 ± 0.04^a
$\Delta_{cr}^l H(T_{fus}) / kJ mol^{-1}$	27.90 ± 0.09^a
$\Delta_{cr}^l H(T = 298.15 K) / kJ mol^{-1}$	25.39 ± 0.09^a
$\Delta_l^g H(T_m = 433.75 K) / kJ mol^{-1}$	90.78 ± 1.58^a
$\Delta_l^g H(T = 298.15 K) / kJ mol^{-1}$	98.26 ± 1.58^a
$\Delta_{cr}^g H(T = 298.15 K) / kJ mol^{-1}$	123.65 ± 1.58^b

Siendo ^a dos veces la desviación estándar de la media y ^b la incertidumbre combinada.

3.7 Estimaciones por contribución de grupos

La pureza de los compuestos fue óptima para llevar a cabo los análisis, sin embargo, no se logró obtener el suficiente compuesto para realizar los experimentos necesarios para calcular las entalpías de formación. Por ello se realizaron estimaciones de esta propiedad, a partir de los métodos por contribución de grupos tipo Benzon, tomando valores presentes en las tablas de Domalski.³⁴ Se hizo uso de este método, debido, a que las contribuciones de grupo necesarias para calcular la entalpía de formación en fase gaseosa de los compuestos DIB A y DIB B se encontraron en las tablas Domalski, con excepción de los grupos N-(C_d)C (este valor se obtuvo a partir de su estimación haciendo uso de los datos del artículo de Verevkin y colaboradores,³⁷ para los grupos C_d-(H)(N)(C_B) y C-(H)(C)(N)(C_B) los valores que se consideraron fueron tomados del artículo de Holmes y colaboradores.³⁸ Sin embargo no se tienen las contribuciones de estos mismo grupos para la fase líquida y sólida, por ende, solo se obtuvieron las entalpías de formación en fase gaseosa ($\Delta_f H^\circ(g)$) En las tablas 3.12 y 3.13 se muestran las estimaciones para los compuestos DIB A y DIB B, respectivamente.

Tabla 3.12 Estimaciones de entalpías de formación en fase gaseosa, líquida y sólida para el compuesto DIB A.

Grupo	Frecuencia	$\Delta_f H^\circ(g)/\text{kJ.mol}^{-1}$
$\text{C}_\text{B}-(\text{H})(\text{C}_\text{B})_2$	14	193.34
$\text{C}_\text{B}-(\text{C})(\text{C}_\text{B})_2$	1	23.64
$\text{C}_\text{B}-(\text{C}_\text{d})(\text{C}_\text{B})_2$	1	24.17
$\text{C}_\text{B}-(\text{C}_\text{B})_3$	2	43.32
$\text{C}_\text{d}-(\text{H})(\text{N})(\text{C}_\text{B})$	1	20.00
$\text{N}-(\text{C}_\text{d})\text{C}$	1	86.11
$\text{C}-(\text{H})(\text{C})(\text{N})(\text{C}_\text{B})$	1	-15
$\text{C}-(\text{H})_3(\text{C})$	1	-42.26
		333.32

Tabla 3.13 Estimaciones de entalpías de formación en fase gaseosa, líquida y sólida para el compuesto DIB B.

Grupo	Frecuencia	$\Delta_f H^\circ(g)/\text{kJ.mol}^{-1}$
$\text{C}_B\text{-(H)(C}_B)_2$	13	179.53
$\text{C}_B\text{-(C)(C}_B)_2$	2	47.28
$\text{C}_B\text{-(C}_d\text{)(C}_B)_2$	1	24.17
$\text{C}_B\text{-(C}_B)_3$	2	43.32
$\text{C}_d\text{-(H)(N)(C}_B)$	1	20.00
$\text{N-(C}_d\text{)C}$	1	86.11
C-(H)(c)(N)(CB)	1	-15
$\text{C-(H)}_3\text{(C)}$	1	-42.26
$\text{C-(H)}_3\text{(C}_B)$	1	-42.26
		300.89

A faint, light gray chemical structure is visible in the background, featuring a complex polycyclic system with several fused and branched rings, including cyclohexane and cyclopentane derivatives, and various functional groups like carbonyls and hydroxyls.

CONCLUSIONES

Conclusiones

La técnica “solvent-free” perteneciente a la química verde mostró ser una técnica de síntesis factible ya que se lograron sintetizar los compuestos (S)-(-)-[1-fenil-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB A) y (S)-(-)-[1-(4-metilfenil)-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB B) con un elevado rendimiento y con un alta pureza.

Por DSC se obtuvieron las propiedades termoquímicas de temperatura de fusión, entalpía de fusión y capacidad calorífica de los compuestos DIB A y DIB B, encontrándose que la temperatura y entalpía de fusión es mayor para el DIB A que para el DIB B.

Para el caso de las entalpías de vaporización y sublimación, sucedió lo contrario, siendo la mayor la del compuesto DIB B sobre el DIB A, propiedades que se obtuvieron por TG. La entalpía de sublimación ($\Delta_{cr}^g H$) no se pudo obtener de forma experimental, debido, a que en los termogramas del TG no se registraron pérdidas de masa en la zona de la temperatura de fusión (T_{fus}), por lo que se calcularon a partir de las entalpías de vaporización, realizando un ajuste a 298.15 K por medio de las ecuaciones de Chickos. Los compuestos estudiados mostraron una estabilidad térmica, es decir, no pierden masa hasta los 411 K para el DIB A y 406 K para el DIB B.

La pureza de los compuestos fue óptima para el análisis de las propiedades termoquímicas, pero no se logró obtener el suficiente compuesto para realizar los experimentos necesarios para calcular las entalpías de formación en fase gaseosa y líquida, por ello se procedió a estimar por contribución de grupos tipo Benzon, haciendo uso de las tablas Domalski, obteniendo de esta forma las entalpías de formación en fase líquida y gaseosa. No se calculó la entalpía de formación en fase sólida ($\Delta_f H^\circ(s)$) y fase líquida ($\Delta_f H^\circ(l)$), ya que no se encontró la contribución de los grupos N-(C_d)C, C_d-(H)(N)(C_B) y C-(H)(C)(N)(C_B)

A faint, light gray chemical structure is visible in the background, featuring several fused and linked rings, including hexagons and pentagons, with various atoms represented by circles of different sizes and some shaded gray.

BIBLIOGRAFÍA

1. Thirunarayanan, G., & Sekar, K. G. (2013). Solvent-free synthesis and spectral linearity of some (E)-2-(substituted benzylideneamino)-N-(3-chloro-4-fluorophenyl)-hexahydro-2H cyclopenta [b] thiophene-3-carboxamides. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 8(2), 160-174.
2. William, C., & Callister, J. (1995). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Ed. Reverté, SA, 15.
3. Qin, W., Long, S., Panunzio, M., & Biondi, S. (2013). Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool. *Molecules*, 18(10), 12264-12289.
4. L.G. Wade, J. (2012) *Química Orgánica VI*. 2. Person, 7ª edición.
5. Das, M. C., Xiang, S., Zhang, Z., & Chen, B. (2011). Functional mixed metal–organic frameworks with metalloligands. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(45), 10510-10520.
6. Metzger, J. O. (1998). Solvent-free organic syntheses. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(21), 2975-2978.
7. Anastas, P. T., & Zimmerman, J. B. (2003). Design through the 12 principles of green engineering.
8. B., Brown, L., Lemay, E., Bursten, B., & Murphy, C. (2009). *Química: La Ciencia Central*. Pearson, 11ª edición.
9. <https://analitek.com/home-analitek/>.
10. Naseska, M. (2016) Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Univ. Ljubljana* 1–12.
11. Griffith, D. W., Deutscher, N. M., Caldow, C., Kettlewell, G., Riggensbach, M., & Hammer, S. (2012). A Fourier transform infrared trace gas and isotope analyser for atmospheric applications.
12. Holler, J., Nieman, T., & Skoog, D. A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. McGrawHill, 5ª edición.
13. Ramsay, J. A. (1949). A new method of freezing-point determination for small quantities. *Journal of Experimental Biology*, 26(1), 57-64.
14. Levine, I. N. (2002). *Fisicoquímica- V1*. McGraw Hill , 5ª edición.
15. Levine, I. N. (2014). *Principios de fisicoquímica*. McGraw Hill, 6ª edición.
16. Hugh, D. Y., & Freedman, R. (2009). *Física Universitaria Vol. 1*. Pearson Educ, 12ª edición.
17. Chickos, J. S., & Acree Jr, W. E. (2003). Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*,

- 32(2), 519-878.
18. Chickos, J. S., Hosseini, S., Hesse, D. G., & Liebman, J. F. (1993). Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids. *Structural Chemistry*, 4(4), 271-278.
 19. Albella, J. M., Cintas, A. M., Miranda, T., & Serratosa, J. M. (1993). Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización. Consejo superior de investigaciones científicas.
 20. Suriñach, S., Baro, M. D., Bordas, S., Clavaguera, N. & Clavaguera-Mora, M. T. (1992) La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* 31(1), 11–17.
 21. Mano, J. F. (2003). Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia de materiales e ingeniería. Estudios DSC sobre Poli (Tereftalato de Etileno). *Journal of Materials Education*, 25(4-6), 155-170.
 22. Kodre, K. V., Attarde, S. R., Yendhe, P. R., Patil, R. Y., & Barge, V. U. (2014). Differential scanning calorimetry: A review. *Research and Reviews: J. Pharmaceutical Analysis (RRJPA)*, 3(3), 11-22.
 23. Casassa, B., & Sichina, W. (2000). DSC Isothermal Crystallization Studies for Better Injection Molding of Polymers. *Thermal Analysis, PerkinElmer Instruments*.
 24. Menczel, J. D., Judovits, L., Prime, R. B., Bair, H. E., Reading, M., & Swier, S. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 7-23
 25. McNaughton, J. L., & Mortimer, C. T. (1975). *Calorimetria diferencial de barrido*. Perkin-Elmer Corporation.
 26. McNaughton, J. L., & Mortimer, C. T. (1975). *Calorimetria diferencial de barrido*. Perkin-Elmer Corporation.
 27. Kasper, M. (2004). GWH Höhne, WF Hemminger, H.-J. Flammersheim: Differential scanning calorimetry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380(3), 366-367.
 28. Gallagher, P. K., Brown, M. E., & Kemp, R. B. (1998). *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Elsevier Science, 2ª edición.
 29. Adamson, A. W. (1979). *Química física*. Reverté.
 30. Smith, Y. V. N., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2001). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. Mc-Graw-Hill, 5ª edición.
 31. Metrology, J. C. F. G. I. (2008). *Evaluation of measurement data — Guide to the*

- expression of uncertainty in measurement. *Int. Organ. Stand. Geneva* 134.
32. EURACHEM/ CITAC (Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry). *Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas*. (2000).
 33. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'connell, J. P. (2001). The properties of gases and liquids (Vol. 5). McGraw-hill, 7^a edición.
 34. Domalski, E. S., & Hearing, E. D. (1993). Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-S-halogen compounds at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 22(4), 805-1159.
 35. <https://www.sigmaaldrich.com>
 36. Steele, W. V., Chirico, R. D., Cowell, A. B., Knipmeyer, S. E., & Nguyen, A. (2002). Thermodynamic properties and ideal-gas enthalpies of formation for trans-methyl cinnamate, α -methyl cinnamaldehyde, methyl methacrylate, 1-nonyne, trimethylacetic acid, trimethylacetic anhydride, and ethyl trimethyl acetate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47(4), 700-714.
 37. Verevkin, S. P. (1997). Thermochemistry of amines: experimental standard molar enthalpies of formation of some aliphatic and aromatic amines. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 29(8), 891-899.
 38. Holmes, J. L., & Aubry, C. (2012). Group Additivity values for estimating the enthalpy of formation of organic compounds: an update and reappraisal. 2. C, H, N, O, S, and Halogens. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(26), 7196-7209.

A faint, light gray chemical structure is visible in the background, featuring a complex polycyclic system with several fused and branched rings, including cyclohexane and cyclopentane derivatives, and various functional groups like hydroxyl and carbonyl groups.

ESPECTROS

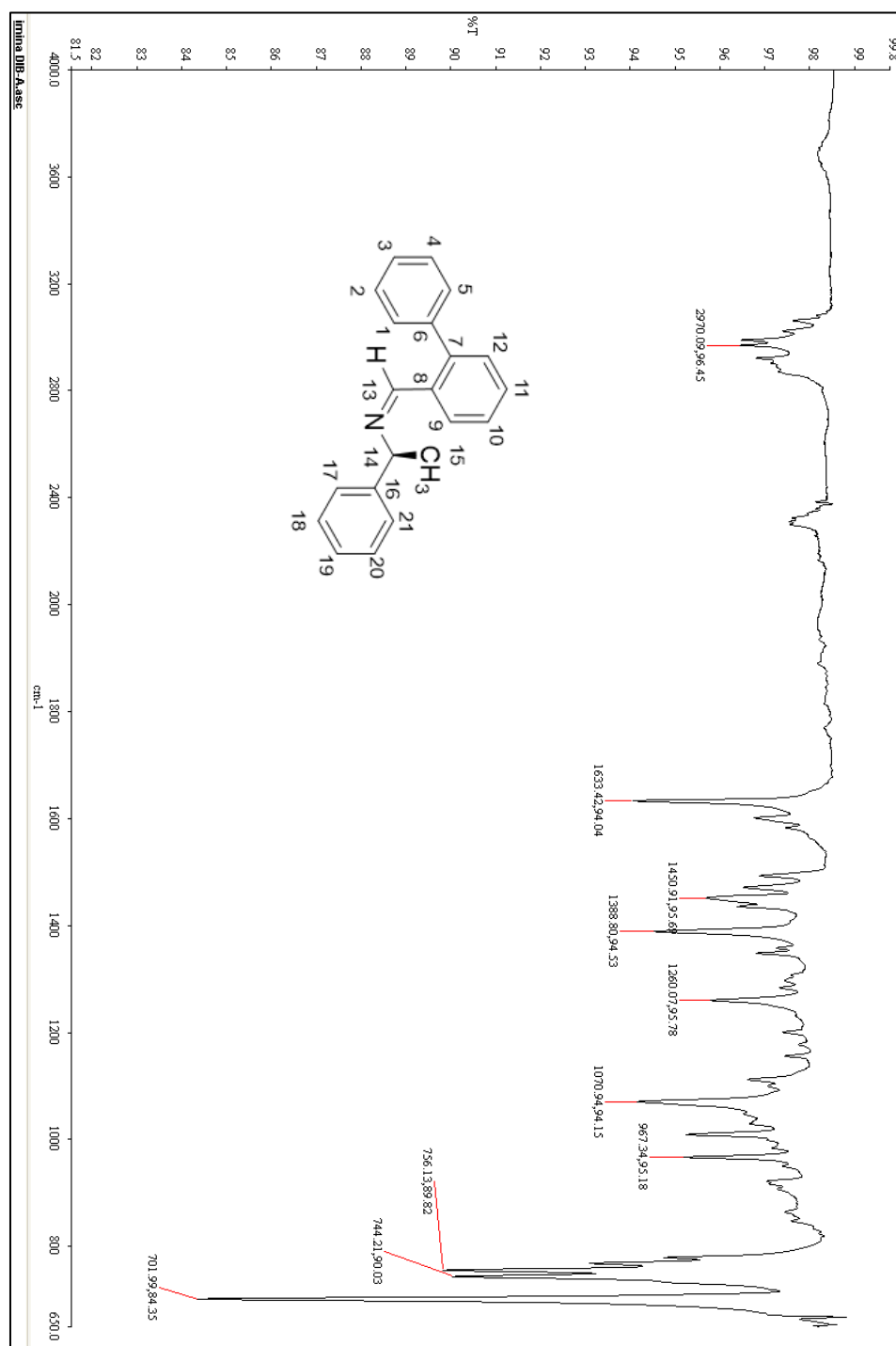


Figura A.1. Espectro FT-IR del (S)-(-)-[1-fenil-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIBA).

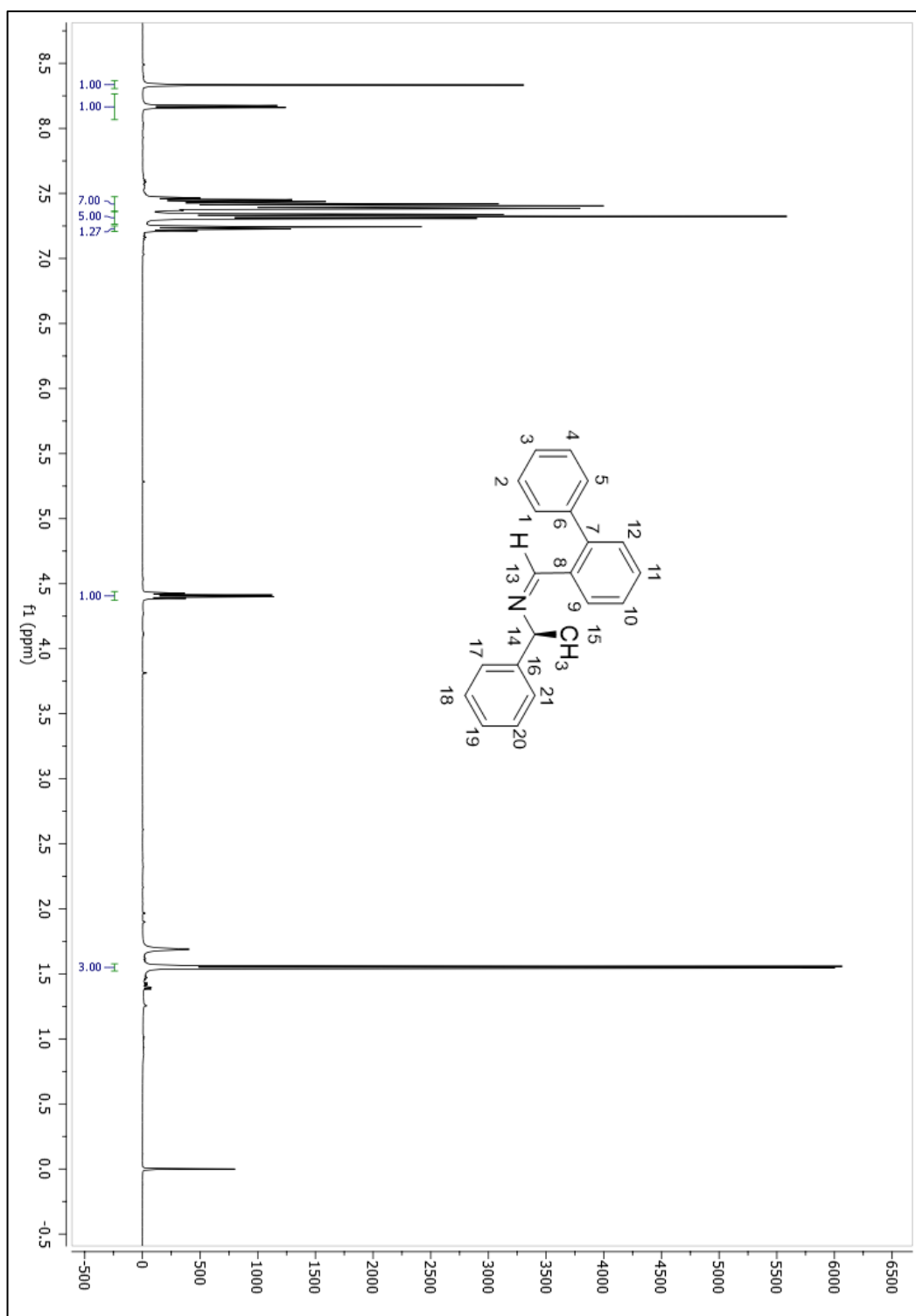


Figura A.2. Espectro de RMN ^1H del (S)-(-)-[1-fenil-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB A).

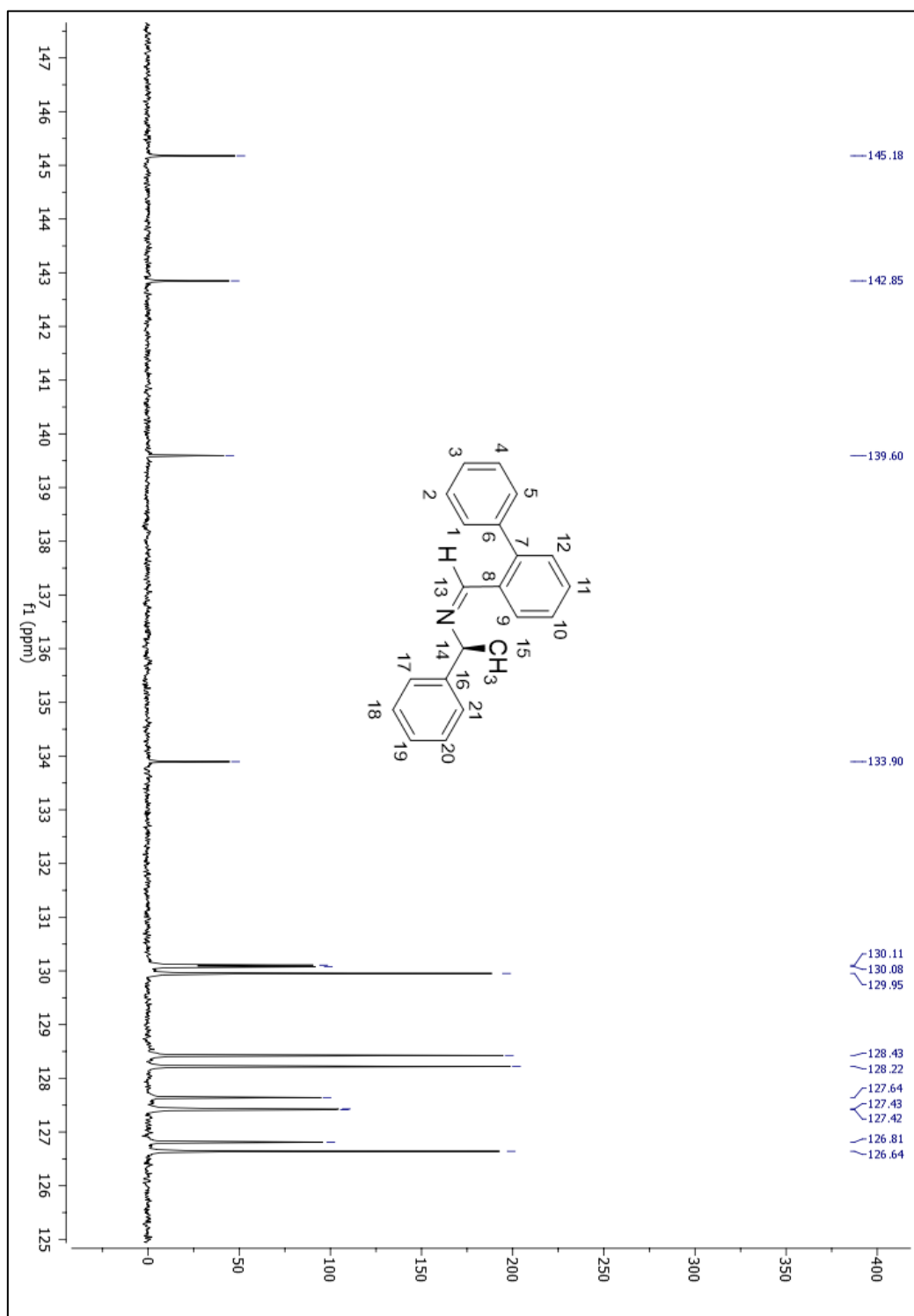


Figura A.3. Espectro de RMN ^{13}C del (S)-(-)-[1-fenil-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB A).

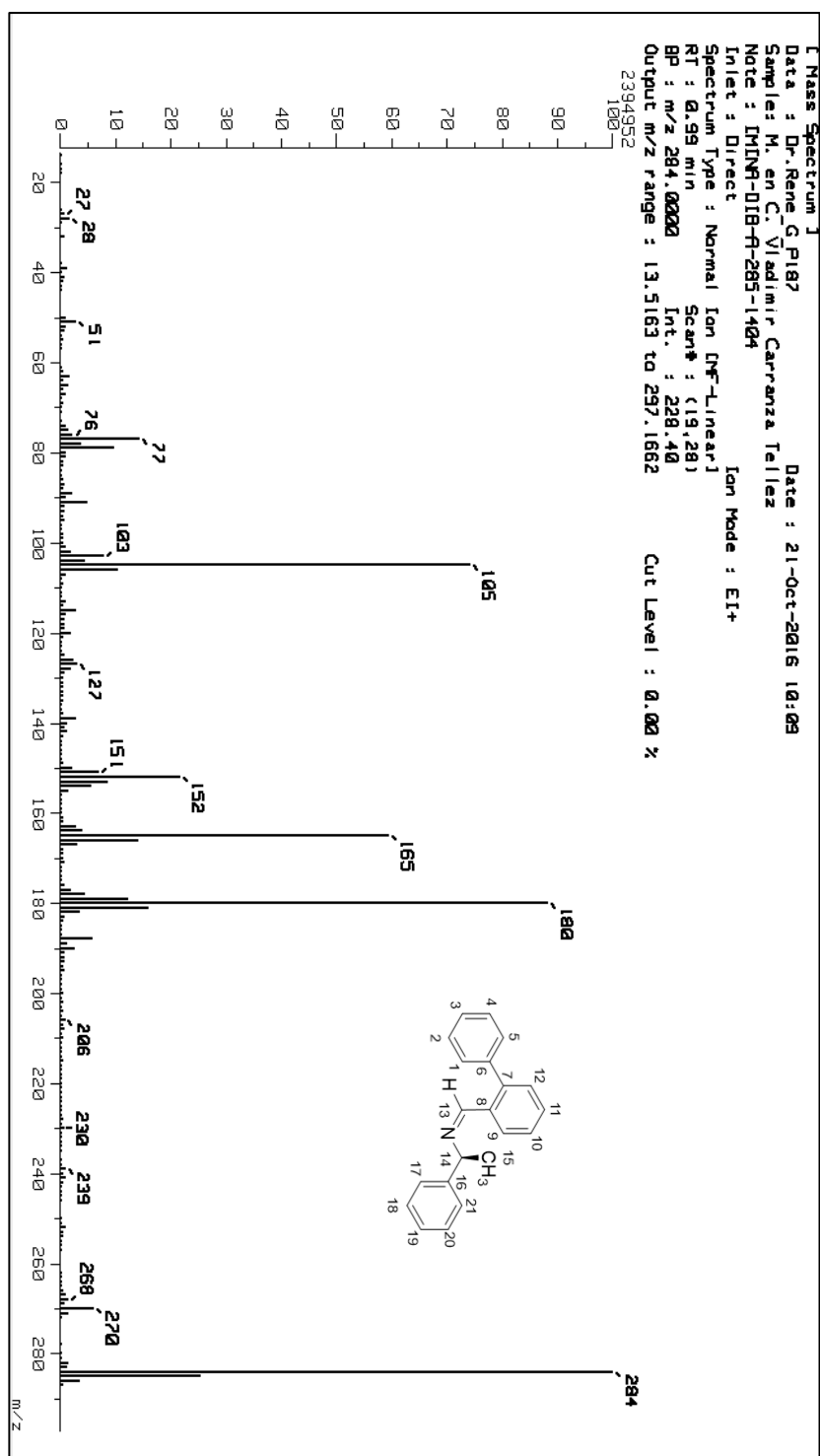


Figura A.4. Espectro de MASAS del (S)-(-)-[1-fenil-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB A).

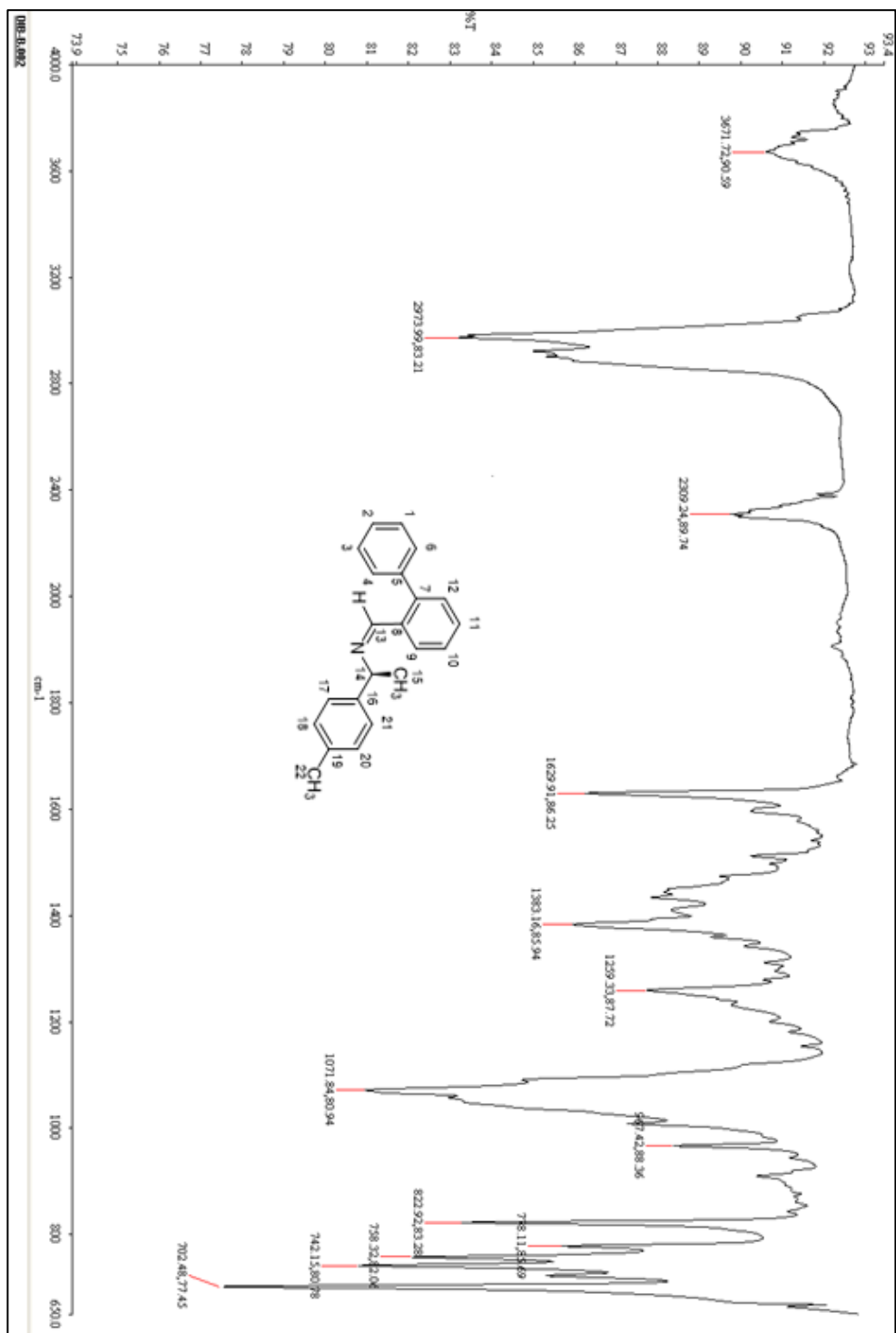


Figura A.5. Espectro de FT-IR del (S)-(-)-[1-(4-metilfenil)-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB B).

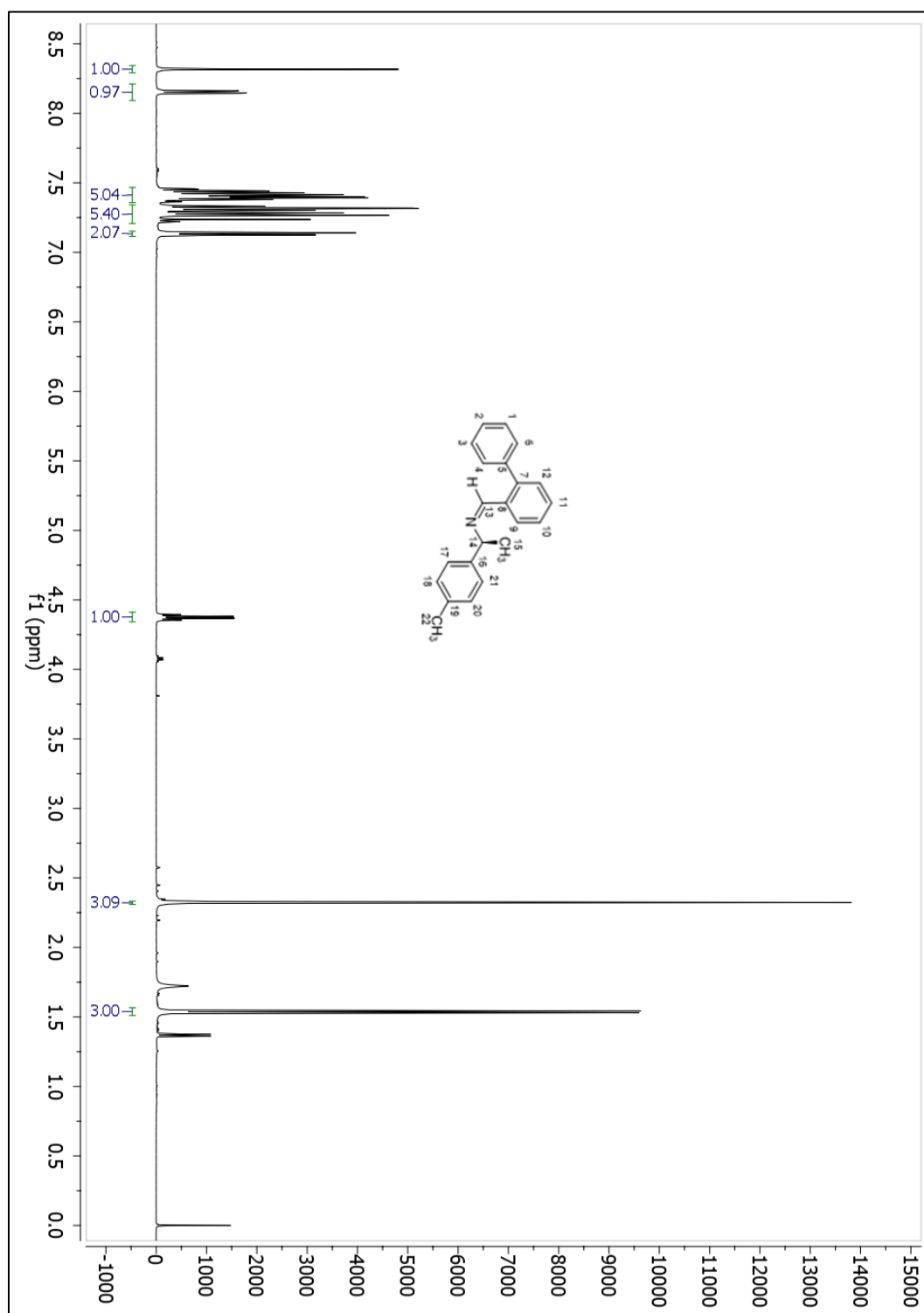


Figura A.6. Espectro de RMN ^1H del (S)-(-)-[1-(4-metilfenil)-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB B).

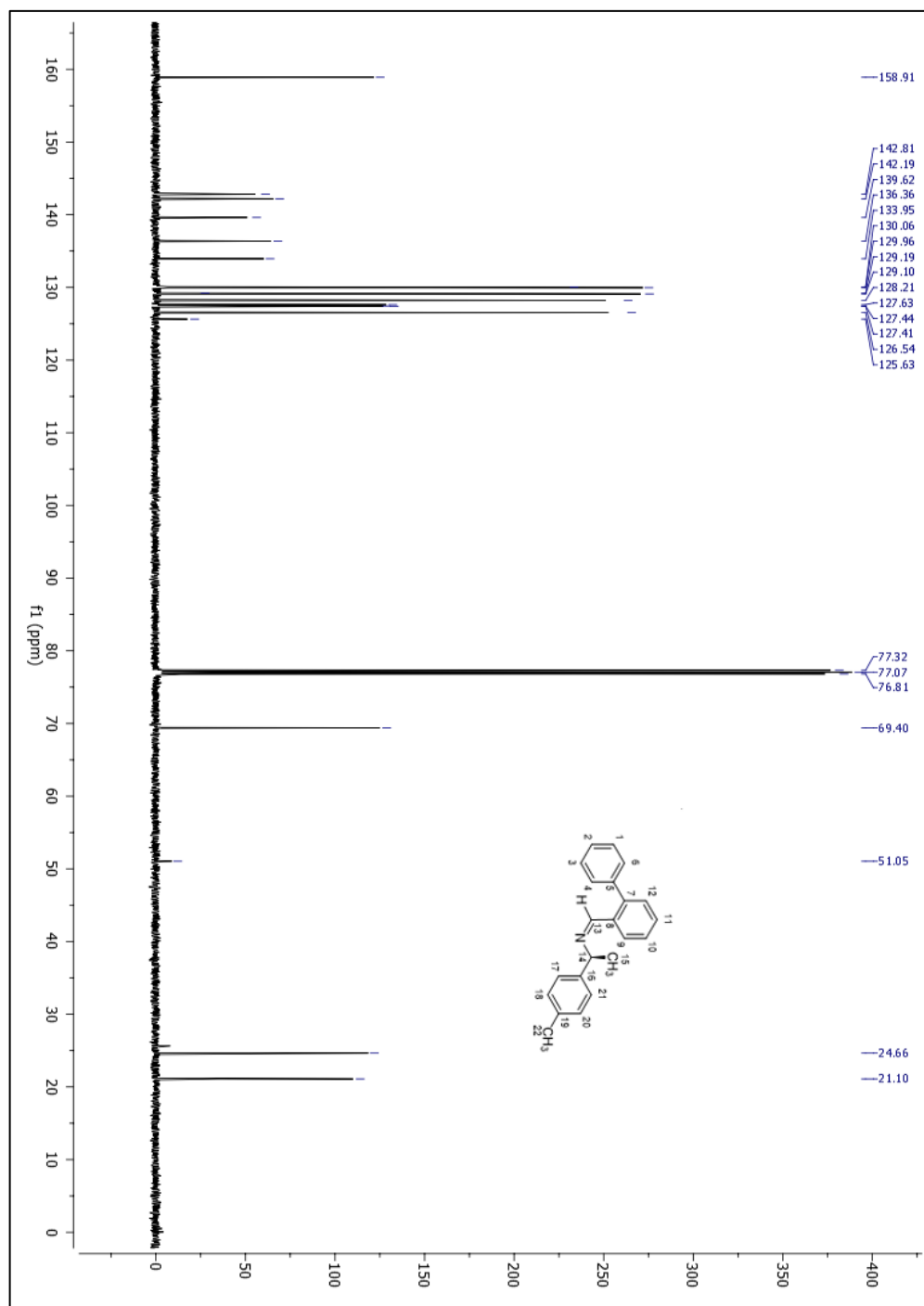


Figura A.7. Espectro de RMN ¹³C del (S)-(-)-[1-(4-metilfenil)-N-(2-bifenil metilideno] etilamina (DIB B).

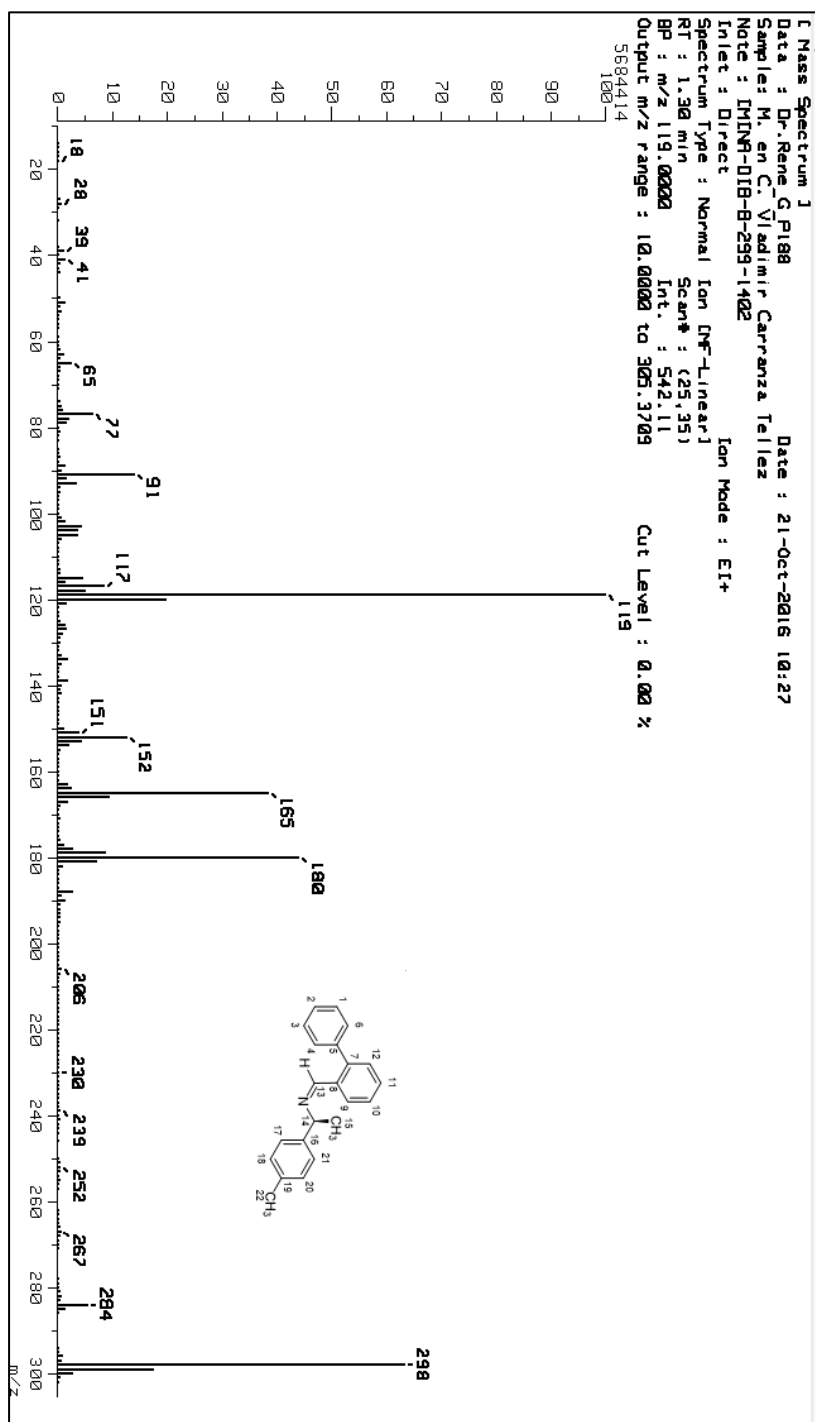


Figura A.8. Espectro de MASAS del (S)-(-)-[1-(4-metilfenil)-N-(2-bifenil) metilideno] etilamina (DIB B).