

**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**



“TERMOQUÍMICA MOLECULAR DE ADAMANTANOS”

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
ÁREA DE FISICOQUÍMICA**

PRESENTA

M. C. OMAR SANTIAGO SOSA

DIRECTOR DE TESIS

Dr. HENOC FLORES SEGURA

Co-DIRECTORA DE TESIS

Dra. ELSA ADRIANA CAMARILLO JIMÉNEZ

H. Puebla de Z.

Noviembre del 2022



Este trabajo de investigación se desarrolló 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 y la Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez. Dicho trabajo contó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a través de la beca con número 713949.





BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Juan Manuel Solano Altamirano, Dra. María Ana Pérez Cruz, Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez, Dr. Gastón Perdomo León y el Dr. Eulogio Orozco Guareño, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **"Termoquímica molecular de adamantanos"**, que presenta el alumno **M.C. Omar Santiago Sosa** para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los nueve días del mes de noviembre del año dos mil veintidós.

ATENTAMENTE

Dr. Juan Manuel Solano Altamirano

Dra. María Ana Pérez Cruz

Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez

Dr. Gastón Perdomo León

Dr. Eulogio Orozco Guareño

Derivado de este proyecto de tesis se publicó el artículo:

Phase change enthalpies of some monosubstituted derivatives of adamantane: an experimental and theoretical study.

En la revista *Journal Structural Chemistry* con identificador DOI: 10.1007/s11224-022-02073-0

Los resultados de este trabajo de investigación fueron presentados en los eventos que a continuación se mencionan.

XXXV CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA del 12 al 15 de septiembre de 2022 en el Tecnológico de Monterrey campus Santa Fe en la Ciudad de México.

XVIII REUNIÓN DE FISICOQUÍMICA TEÓRICA del 24 al 26 de octubre de 2019 en la UAEM en la ciudad de Toluca, Estado de México.

XXXIII CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA del 10 al 13 de septiembre de 2019 en el CINVESTAV en la Ciudad de México.

EL SEXTO ENCUENTRO INTERNO CON LA CALORIMETRÍA el 26 de noviembre de 2018 en la Facultad de Ciencias Químicas en la ciudad de Puebla, Pue.

XXIII SIMPOSIO INTERNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS del 15 al 19 de octubre de 2018 en Puebla, Pue.

AGRADECIMIENTOS

A la comisión revisora, por sus sugerencias, sus consejos y el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo de tesis.

A los doctores Henoc Flores Segura y Elsa A. Camarillo Jiménez por su asesoría durante los estudios de doctorado.

Al Dr. I. Roberto Portillo y Reyes por su colaboración en las mediciones por cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Al Dr. Julio M. Hernández Pérez por su valiosa ayuda en la realización de los cálculos teóricos.

A los integrantes del laboratorio de termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP por sus aportaciones al trabajo de tesis.

RESUMEN

El trabajo doctoral descrito a continuación consiste en un estudio termoquímico de 5 compuestos tricíclicos fusionados, uno de estos es el adamantano y 4 de ellos derivados de éste con diferentes sustituyentes en la posición 1.

Previo a los experimentos de termogravimetría y calorimetría de combustión, se realizó el análisis térmico de los compuestos de estudio por calorimetría diferencial de barrido para determinar su pureza, temperaturas y entalpías de fusión, así como sus capacidades caloríficas.

Se llevaron a cabo experimentos de calorimetría de combustión en bomba estática para calcular las entalpías de combustión molares estándar y posteriormente las entalpías de formación molares estándar de los compuestos en fase sólida a 298.15 K. Adicionalmente se derivaron las entalpías de cambio de fase por medio de termogravimetría y a través de diversos cálculos se obtuvieron las entalpías de sublimación a 298.15 K de los compuestos analizados en el trabajo.

A partir de la combinación de las entalpías de sublimación y de formación estándar de la fase sólida se obtuvieron las entalpías de formación en fase gaseosa a 298.15 K de los derivados monosustituídos del adamantano.

Con estas últimas se realizó el análisis de los incrementos entálpicos entre los sustituyentes de los compuestos analizados y se propuso una relación energía-estructura conforme a los resultados obtenidos.

ABSTRACT

The doctoral thesis work described below consists of a thermochemical study of 5 fused tricyclic compounds, one of these is adamantane and 4 of them are derivatives of it with different substituents at position 1.

The thermal analysis of the study compounds was carried out by differential scanning calorimetry to determine their purity, temperatures and enthalpies of fusion, as well as their heat capacities.

Combustion calorimetry experiments were carried out in a static bomb to calculate the standard molar enthalpies of combustion and later the standard molar enthalpies of formation of the compounds in the solid phase and at 298.15 K. In addition the enthalpies of phase change were determined. Through a thermogravimetric study and through several calculations, the enthalpies of sublimation at 298.15 K of the compounds analyzed in the work were derived.

Subsequently, from the combination of the enthalpies of sublimation and the enthalpies of standard formation of the solid phase, the enthalpies of formation in the gas phase of the monosubstituted adamantane derivatives were obtained.

From the latter, the analysis of the enthalpy increases between the substituents of the analyzed compounds was carried out and the energy-structure relationship was proposed according to the results obtained.

ÍNDICE

Introducción	I
Calorimetría moderna	II
Objetivos	IV
Objetivo general	IV
Objetivos específicos	IV
ANTECEDENTES	- 1 -
Compuestos de estudio	- 2 -
Calorimetría diferencial de barrido	- 6 -
Consideraciones generales	- 6 -
Fundamentos de la técnica	- 7 -
Calorímetro de flujo de calor	- 7 -
Calorímetro de compensación de potencia	- 8 -
Calibración	- 9 -
Calibración en temperatura	- 10 -
Calibración en energía	- 11 -
Fracción molar, entalpía y temperatura de fusión	- 11 -
Capacidad calorífica	- 13 -
Análisis termogravimétrico	- 16 -
Consideraciones generales	- 16 -
Cálculo de la entalpía de cambio de fase	- 16 -
Calorimetría de combustión	- 19 -
Consideraciones generales	- 19 -
Calibración del calorímetro	- 21 -
Corrección al estado estándar	- 22 -
Entalpía de formación en fase gaseosa	- 25 -
DESARROLLO EXPERIMENTAL	- 27 -
Calorimetría diferencial de barrido	- 28 -
Control de pureza	- 28 -
Temperatura y entalpía de fusión	- 33 -
Capacidad calorífica	- 34 -
Termogravimetría	- 36 -
Calibración en masa	- 36 -

Calibración en temperatura	- 36 -
Análisis de los compuestos de estudio	- 37 -
Calorimetría de combustión	- 37 -
RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN	- 41 -
Calorimetría diferencial de barrido	- 42 -
Calibración	- 42 -
Pureza, temperatura y entalpía de fusión	- 42 -
Capacidad calorífica	- 46 -
Termogravimetría	- 53 -
Entalpía de sublimación a $T=298.15\text{ K}$	- 63 -
Calorimetría de combustión	- 69 -
Entalpía de formación en fase sólida	- 76 -
CONCLUSIONES	- 85 -
Bibliografía	- 88 -

ÍNDICE DE TABLAS

Masa molar, pureza y densidad de los compuestos de estudio.	- 3 -
Propiedades reportadas de los compuestos de estudio.	- 5 -
Materiales de referencia empleados para calibrar un DSC.	- 10 -
Propiedades de materiales auxiliares usados en los experimentos de combustión.	- 25 -
Datos obtenidos de la calibración de los DSC TA Instruments y Perkin Elmer.	- 42 -
Resultados de los experimentos por DSC del 1ADMEOH.	- 42 -
Resultados de los experimentos por DSC del 1ADETOH.	- 43 -
Resultados de los experimentos por DSC del 1ADCARB.	- 43 -
Resultados de los experimentos por DSC del 1ADACET.	- 43 -
Capacidad calorífica del zafiro sintético.	- 47 -
Capacidad calorífica de la fase sólida del adamantano en el intervalo (256.55 - 344.25) K.	- 47 -
-	
Capacidades caloríficas en fase sólida obtenidas con el DSC Q2000 TA Instruments.	- 49 -
Capacidades caloríficas en fase sólida obtenidas con el DSC 8000 Perkin Elmer.	- 50 -
Capacidad calorífica de la fase líquida del 1ADETOH.	- 51 -
Ecuaciones de capacidad calorífica de los compuestos de interés.	- 52 -
Datos experimentales del ADA obtenidos por termogravimetría. ^a	- 54 -
Datos experimentales del 1ADMEOH obtenidos por termogravimetría. ^a	- 56 -
Datos experimentales del 1ADETOH obtenidos por termogravimetría. ^a	- 58 -
Datos experimentales del 1ADCARB obtenidos por termogravimetría. ^a	- 60 -
Datos experimentales del 1ADACET obtenidos por termogravimetría. ^a	- 61 -
^a Integrales de C_p , Entalpías de transición de fase a T_{tr} , entalpías de sublimación a 298.15 K de los compuestos de estudio.	- 64 -
Experimentos de combustión para la calibración del calorímetro de combustión.	- 69 -
Datos de combustión del ADA a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.	- 71 -
Datos de combustión del 1ADMEOH a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.	- 72 -
Datos de combustión del 1ADETOH a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.	- 73 -
Datos de combustión del 1ADCARB a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.	- 74 -
Datos de combustión del 1ADACET a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.	- 75 -
Entalpías de combustión y de formación en fase sólida del adamantano.	- 76 -
Energía y entalpía de combustión; y entalpía de formación molares estándar a 298.15 K.	- 77 -
Entalpías de formación en fase gaseosa molares estándar a 298.15 K.	- 78 -
Entalpías de formación en fase gaseosa del ADA y del 1ADCARB.	- 84 -

ÍNDICE DE FIGURAS

Estructura química del adamantano.	- 2 -
Sitios de sustitución del adamantano.	- 2 -
Compuestos de estudio.	- 3 -
Esquema del horno de un DSC.	- 6 -
Especificaciones del calorímetro DSC Q2000 TA Instruments.	- 8 -
Especificaciones del calorímetro DSC8000 Perkin-Elmer.	- 9 -
Fusión del indio.	- 10 -
Termograma característico de un experimento por DSC.	- 12 -
Diagrama de fases sólido-líquido.	- 13 -
Especificaciones del TGA Q500.	- 16 -
Representación Esquema del calorímetro isoperibólico de bomba estática.	- 19 -
Diagrama planteado de las correcciones de Washburn.	- 24 -
Pureza Fracción molar del 1ADMEOH.	- 29 -
Pureza Fracción molar del 1ADACET.	- 29 -
Cromatograma del ADA.	- 30 -
Espectro de masas del ADA reportado en la literatura. ⁶²	- 30 -
Espectro de masas del ADA obtenido por el laboratorio de catálisis.	- 31 -
Espectro de RMN- ¹ H del ADA.	- 32 -
Espectro de RMN- ¹³ C del ADA.	- 32 -
Espectro de RMN de ¹ H y ¹³ C del ADA. ⁶³	- 33 -
Portaceldas del DSC Q2000.	- 33 -
Disposición de las celdas en un experimento por DSC.	- 34 -
Vista del horno y disposición de portaceldas en el DSC 8000 Perkin Elmer.	- 35 -
Componentes del TGA Q500.	- 37 -
Imagen representativa de la cápsula de polietileno.	- 38 -
Cabezal de la bomba.	- 39 -
Disposición de los materiales usados en el experimentos de combustión.	- 40 -
Pastilla del adamantano encapsulada con polietileno.	- 40 -
Termograma obtenido por DSC del adamantano.	- 44 -
Transición sólido-sólido del adamantano.	- 44 -
Transición sólido-sólido del 1-adamantanmetanol.	- 45 -
Tendencia de las temperaturas de fusión.	- 46 -
Capacidad calorífica del adamantano ♦ Este trabajo, + Chang et al. ²⁷ , • Bazyleva et al. ²⁸	- 48 -
Error porcentual de las capacidades caloríficas del ADA.	- 49 -
Capacidades caloríficas de los compuestos analizados.	- 53 -
Termogramas obtenidos por TGA de los compuestos analizados.	- 54 -
Rutas teóricas para calcular $\Delta_{\text{sub}}H$ (298.15 K).	- 63 -
Dímeros formados por los ácidos carboxílicos.	- 65 -
Tendencia de las entalpías de sublimación a 298.15 K de los compuestos estudiados.	- 66 -
Comparación entre las entalpías de sublimación de los derivados tipo alcohol.	- 66 -
Puentes de H intermoleculares en el 1ADMEOH.	- 67 -

Comparación entre las entalpías de sublimación de los derivados tipo ácido carboxílico.	- 67 -
Puentes de H intermoleculares en el 1ADCARB.	- 68 -
Puentes de hidrógeno formados por el 1ADACET en fase sólida.	- 68 -
Puentes de H intermoleculares en el 1ADACET.	- 69 -
Contribuciones entálpicas en el proceso sublimación; y en la formación sólida y gaseosa a 298.15 K.	- 79 -
Diferencia entálpica experimental entre el 1ADETOH y el 1ADMEOH.	- 80 -
Diferencia entálpica y estructura química optimizada del 1ADETOH y el 1ADMEOH.	- 80 -
Diferencia entálpica experimental entre el 1ADACET y el 1ADCARB.	- 81 -
Diferencia entálpica y estructura química optimizada del 1ADACET y el 1ADCARB.	- 81 -
Contribución entálpica en los derivados monosustituidos del adamantano.	- 83 -

Introducción

A lo largo de la historia, el ser humano ha observado muchos fenómenos que se ha dado a la tarea de estudiar y comprobar, tales como las teorías del surgimiento de la vida, de la evolución, de la creación del universo e incluso le han llevado al establecimiento de leyes como la gravitacional universal y del movimiento formuladas por Isaac Newton, las leyes de la termodinámica, etc.

Uno de los fenómenos que el ser humano ha estudiado con gran énfasis es el calentamiento de los objetos, tomando sus inicios en la respiración de los seres vivos. En 1777 Antoine Laurent Lavoissier publicó los resultados de los ensayos realizados sobre la respiración de los animales y la transferencia de calor.¹

En dicho trabajo Lavoissier demostró a través de sus experimentos realizados en un calorímetro adiabático que los animales liberan calor debido a la respiración, por ello la consideró como un proceso de combustión y planteó las siguientes afirmaciones:

“La respiración es una combustión muy lenta, pero por lo demás completamente similar a la del carbón; tiene lugar en las vías respiratorias sin desprendimiento perceptible de luz, dado que el fuego que se libera es pronto sofocado por el líquido de estos órganos.”

“El proceso de la vida es un proceso de oxidación mantenida por la respiración.”

En esta primera aproximación a la calorimetría, se consideraba el estudio del proceso oxidativo de organismos vivos. El apogeo de la calorimetría tuvo lugar durante la revolución industrial con la introducción de las máquinas de vapor y la necesidad de brindar una mayor eficiencia a los procesos industriales, las necesidades de aquella época exigieron el conocimiento de las propiedades térmicas de los materiales usados en la construcción de dichas máquinas.

En la sistematización de la calorimetría se identifican algunos impulsos importantes en el desarrollo de ésta, el primero de ellos con los trabajos realizados por Victor Regnault acerca de la energética del agua y su vapor; y el segundo desarrollado por J. Thompson y M. Berthelot dado por el desarrollo de la termoquímica usada para la asignación de propiedades energéticas de diferentes sustancias químicas.²

Finalmente, durante la segunda guerra mundial, la crisis energética y la aparición de nuevos materiales permitieron el perfeccionamiento de la calorimetría a través de la implementación de dispositivos electrónicos y la sistematización a través de los ordenadores que ayudaron en la precisión de las cantidades obtenidas a partir de las técnicas calorimétricas.²

Calorimetría moderna

En la actualidad la calorimetría ha dado un salto importante ya que permite conocer la energía asociada al proceso de combustión conociendo la estructura química de las sustancias en combinación con la aplicación de las leyes de conservación de la materia y la energía, las leyes de transferencia de calor y de materia, así como las leyes de la termodinámica. Por lo anterior, la calorimetría moderna se concentra en el estudio de la termoquímica molecular de las sustancias.

La termoquímica molecular permite el estudio de las interacciones presentes en las moléculas y su estabilidad, así como la energética de los enlaces químicos presentes en ellas. El estudio energético estructural de los compuestos químicos a través de las entalpías de formación brinda información valiosa para diversas áreas desde las ciencias básicas hasta las industriales.

La termoquímica comprende una gran variedad de herramientas y métodos experimentales para el estudio energético-estructural de diversas sustancias. Dicho conjunto de conocimientos se agrupa en metodologías que permiten conocer los cambios energéticos producidos en las reacciones químicas, las transiciones de fase y la reactividad de sustancias químicas de interés biológico, industrial, tecnológico, médico, etc.³

La calorimetría es un conjunto de técnicas experimentales, en donde las mediciones obtenidas brindan datos directos de la energía contenida en los enlaces que conforman a una estructura química, así como de las posibles interacciones que se pueden formar. Esta rama de la termoquímica se basa en un principio fundamental: “todo proceso libera o consume una cantidad finita de energía”; misma que puede ser cuantificada.⁴

Dichas determinaciones son fácilmente obtenidas por medio de calorímetros cuyo principio de funcionamiento dependerá de las propiedades de las sustancias que se deseen analizar, por ejemplo, al hablar de la energética de los enlaces en fase sólida se considera un calorímetro de combustión; si se desea conocer la energía de las interacciones intermoleculares se requiere el empleo de un calorímetro diferencial de barrido o un calorímetro adiabático.

La calorimetría de combustión, en la actualidad es uno de los métodos calorimétricos de mayor uso para obtener las entalpías de formación de diversos compuestos orgánicos a partir de su reacción de combustión en presencia de oxígeno.

Un proceso de combustión, o de manera general, un proceso termoquímico consiste fundamentalmente de dos partes, la medición del calor que se intercambia y el estudio de la química del proceso. Dicho calor viene dado por las contribuciones dadas por los dispositivos de medición y la estequiometría de la reacción química específica.³

El estudio de las propiedades termoquímicas ha cobrado gran interés en diversos grupos de investigación alrededor del mundo, ya que permite el análisis de la estabilidad o la reactividad de distintas sustancias.

El estudio de compuestos como el adamantano y sus derivados resulta de gran importancia ya que sus propiedades termoquímicas pueden proveer información importante acerca de su estabilidad térmica, polimorfismo, de sus interacciones intermoleculares e incluso de sus estabilidades relativas. Los parámetros obtenidos podrían contribuir en la optimización de rutas de síntesis puesto que son compuestos que comúnmente se usan en el desarrollo de fármacos para el tratamiento de enfermedades virales.

Objetivos

Objetivo general

Establecer una correlación energía-estructura del adamantano y cuatro de sus derivados monosustituídos a través de un estudio termoquímico.

Objetivos específicos

1. Obtener mediante calorimetría diferencial de barrido las fracciones molares de pureza, entalpías y temperaturas de fusión y capacidades caloríficas en fase condensada.
2. Derivar por medio de termogravimetría las entalpías de sublimación a la temperatura media experimental.
3. Determinar con calorimetría de combustión las energías de combustión estándar en fase sólida de los compuestos de interés.
4. Derivar las entalpías de formación molares estándar en condiciones estándar a 298.15 K de la fase gaseosa de los compuestos de estudio.
5. Realizar una comparación de las entalpías de formación en fase gaseosa obtenidas experimentalmente con los valores obtenidos con la metodología G4 B3LYP/6-31G(2df,p) por el laboratorio de fisicoquímica teórica de la BUAP.
6. Establecer una relación energético-estructural en función de las variaciones entálpicas en fase gaseosa en condiciones estándar a 298.15 K.

ANTECEDENTES

Compuestos de estudio

El adamantano es una molécula que fue descubierta en 1933 por Landa, como un componente del petróleo.⁵ Es una molécula tricíclica conformada por 10 átomos de carbono con hibridación sp^3 . Debido a sus características estructurales, como distancias y ángulos de enlace⁶ (figura 1) se le considera como una molécula estable y libre de tensión anular.⁷

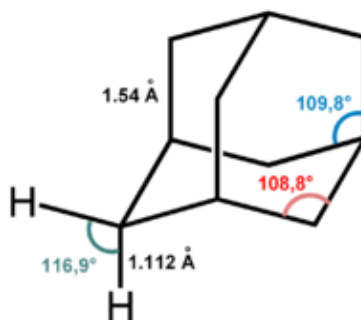


Figura 1. Estructura química del adamantano.

Esta sustancia es un sólido cristalino blanco con una densidad de 1.07 g/cm^3 , temperatura de fusión de 543 K y una transición de fase cristalina a 208.7 K.⁶⁻¹³ El adamantano forma parte de una familia de cicloalcanos conocida como poliedranos, los cuales, debido a su conformación, forman figuras geométricas tridimensionales. Algunos ejemplos de estos compuestos son el triprismano¹⁴, el cubano¹⁵ y el dodecahedrano.¹⁶

El estudio de las propiedades del adamantano y sus derivados ha cobrado gran relevancia debido a su versatilidad en el diseño de medicamentos útiles para el tratamiento de enfermedades virales, así como en nanotecnología y medicina.¹⁷ Debido a que el ambiente químico en dos átomos del carbono (C1 y C2) del adamantano resulta similar, es usual encontrar compuestos químicos monosustituídos en dos posiciones (figura 2).⁶⁻¹³

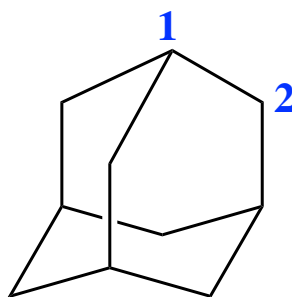


Figura 2. Sitios de sustitución del adamantano.

Algunos derivados del adamantano con sustituyentes en la posición 1 son el 1-adamantanmetanol, 1-adamantanetanol, ácido 1-adamantancarboxílico y ácido 1-adamantanacético, todos ellos con potencial aplicación como precursores de medicamentos usados como antivirales y en el tratamiento del Parkinson.¹⁸⁻²¹

Los compuestos de estudio en este trabajo se muestran en la figura 3.

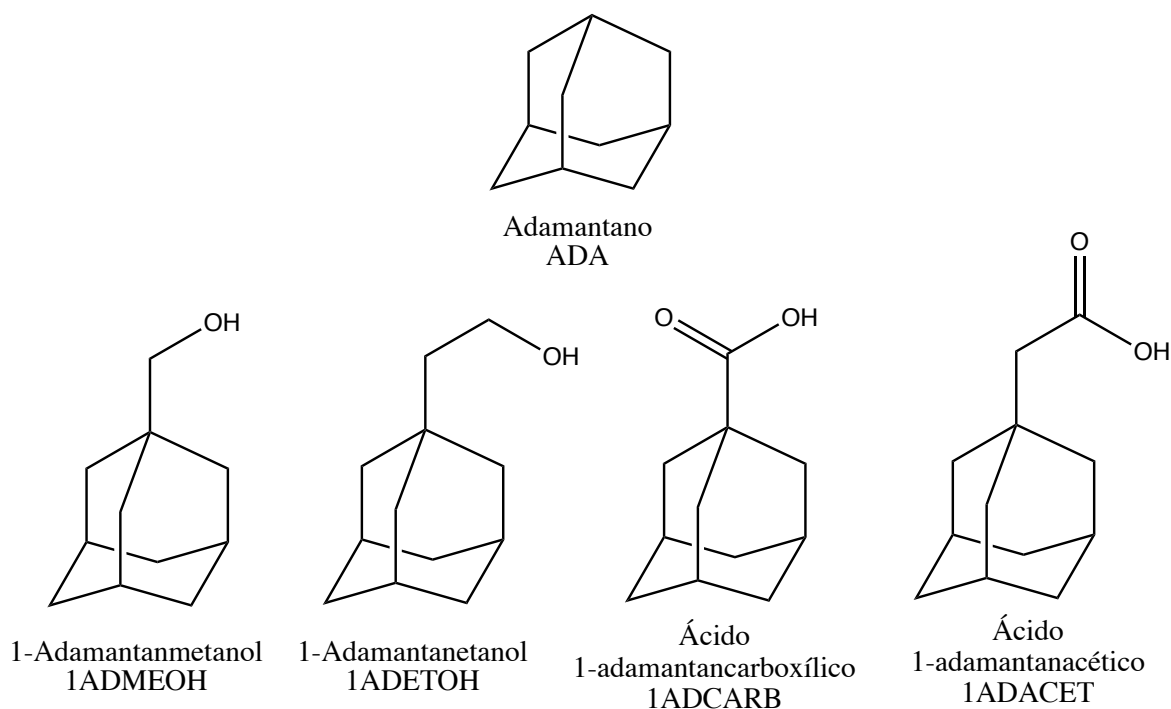


Figura 3. Compuestos de estudio.

Las sustancias utilizadas en este trabajo fueron adquiridas de Sigma-Aldrich, en la tabla 1 se muestran algunos de sus datos característicos.

Tabla 1. Masa molar, pureza y densidad de los compuestos de estudio.

Compuesto	CAS	$\frac{M}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$ ²²	Proveedor	Pureza proveedor	$\frac{\rho^{23}}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$
ADA	281-23-2	136.234	Aldrich Co.	99%	1.0700
1ADMEOH	770-71-8	166.260		99%	0.9331
1ADETOH	6240-11-5	180.287		98%	0.9033
1ADCARB	828-51-3	180.243		99%	1.2000
1ADACET	4942-47-6	194.270		98%	1.0026

Antes de llevar a cabo el estudio termoquímico de estos compuestos, se realizó una revisión bibliográfica de sus propiedades reportadas, los datos encontrados se muestran en la tabla 2.

Debido a que las propiedades termoquímicas del adamantano han sido ampliamente estudiadas, fue usado para corroborar la reproducibilidad de los datos termoquímicos obtenidos en este trabajo.

Por otro lado, el ácido 1-adamantancarboxílico cuenta con algunos datos de entalpía de formación en fase gaseosa reportados por Roux,²⁴ Emel'yanenko²⁵ y Dorofeeva,²⁶ mismos que se encuentran en un intervalo de $-544.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $-516.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mientras que sus capacidades caloríficas no han sido reportadas. Debido a lo anterior se requiere de una revisión de los datos de la fase sólida de dicho compuesto.

Finalmente, el resto de los compuestos únicamente cuentan con reportes de sus temperaturas de fusión.

Por lo anteriormente descrito, este trabajo de tesis está motivada en el enriquecimiento de las bases de datos termoquímicos existentes y el análisis energético-estructural de las sustancias de interés.

Tabla 2. Propiedades reportadas de los compuestos de estudio.

Compuesto	$C_p(s, 298.15\text{ K})$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T_{fus} K	$\Delta_{\text{fus}}H$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_c H^\circ(s)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(s)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(g)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Referencia
ADA	148.91	543.2	14.0 ± 0.3	59.1 ± 0.9	6030.2 ± 2.7	191.6 ± 3.0	132.3 ± 2.2	27
	188.6							28
								29
								30
								31
								32
								33
								34
1ADMEOH	-	389.5 ± 0.4	20.5 ± 0.4	-	-	-	-	35
		388.15	-					36
		386.16 – 387.15	-					37
		389.15	20.3					38
1ADETOH	-	349.15	-	-	-	-	-	39
1ADCARB	-	454.15	-	98.7 ± 4.5	-	643.1 ± 3.8	544.4 ± 5.9	40
		449.1	17.6 ± 0.3	98.3 ± 1.8			544.8 ± 4.2	25
		449.9	-					41
		452.65 – 453.65	-					42
		451.15 – 452.15						43
		450.6	15.7					44
1ADACET		-	-	-	-	616.3 ± 5.0	516.3 ± 3.0	26
	-	410.15 – 412.15	-	-	-	-	-	45
		409.15 – 410.15						46

Calorimetría diferencial de barrido

Consideraciones generales

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una técnica termoanalítica que permite medir los efectos ocasionados por el calentamiento en una muestra. Es una técnica que permite un análisis rápido y preciso de una sustancia de interés.⁴⁷

Dicha técnica permite cuantificar la cantidad de calor que se intercambia como resultado de un proceso físico o químico cuando una muestra (Φ_A) y una referencia (Φ_R) se someten a un calentamiento controlado. Es importante resaltar que esta técnica permite obtener la cantidad de calor de tales procesos a través del registro del flujo de calor ($\Delta\Phi$) en función de la temperatura o del tiempo (ecuación 1).⁴⁸

$$\Delta\Phi = \Phi_A - \Phi_R \quad 1$$

El dispositivo que permite realizar tales mediciones es el calorímetro diferencial de barrido, éste consta de un horno interno en donde se encuentran dos portaceldas, uno destinado a la muestra de análisis y otro para la referencia. Los portaceldas cuentan con sensores de temperatura que permiten su monitoreo durante el tiempo de experimentación; un esquema representativo del horno de un calorímetro diferencial de barrido se muestra en la figura 4.

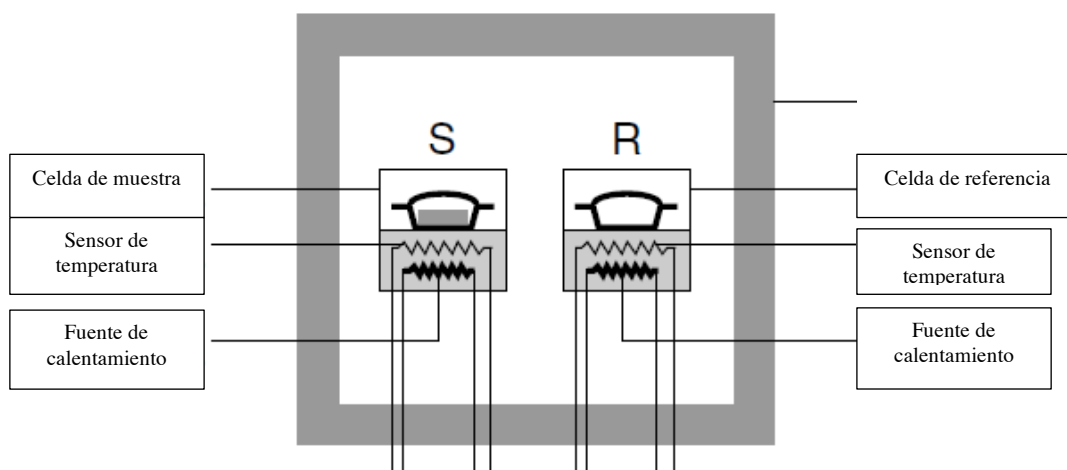


Figura 4. Esquema del horno de un DSC.

Cuando la muestra y la referencia se calientan, los sensores de temperatura en un DSC monitorean el flujo de calor de manera independiente, al detectar una diferencia de temperatura

entre la muestra y la referencia el sistema modula la potencia ejercida con el fin de anular dicha diferencia; de esta forma la señal registrada es igual al flujo de calor del proceso.

Fundamentos de la técnica

En un experimento de DSC, una masa conocida de la muestra de análisis se dispone en una celda herméticamente sellada lo que permite considerar un calentamiento a volumen constante. La capacidad calorífica se expresa como: ⁴⁹

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = C_v \quad 2$$

Como se sabe, bajo condiciones de volumen constante, se tiene que:

$$Q_v = \Delta U \quad 3$$

Las mediciones realizadas en los experimentos con DSC en su mayoría involucran el análisis de sólidos y líquidos, por ello se establece que la diferencia entre las capacidades caloríficas a volumen y presión constante son poco significativas, en consecuencia:

$$C_v \approx C_p \quad 4$$

Por lo anterior, las capacidades caloríficas obtenidas en el DSC se pueden considerar datos a presión constante.

Además de las capacidades caloríficas, la técnica DSC permite estudiar de propiedades tales como: entalpías y temperaturas de fusión, fracciones molares, temperaturas de descomposición y cristalinidad.

Algunos de los calorímetros de mayor uso en el área científica e industrial son el de compensación de potencia y el de flujo de calor, cuyas características generales se mencionan a continuación.

Calorímetro de flujo de calor

En este tipo de calorímetros, una cantidad de calor se intercambia con el medio que rodea la muestra, éste es registrado a través de sensores como la diferencia de temperatura entre los portaceldas del horno calorimétrico, dicha diferencia es proporcional al flujo de calor en la muestra analizada.⁴⁸

Este dispositivo es recomendable para la obtención de temperaturas y entalpías de fusión ya que permite calentamientos y enfriamientos rápidos debido a la forma en que el horno calorimétrico se encuentra ensamblado, aunque también es posible obtener datos de capacidad calorífica.

En este trabajo se utilizó un calorímetro de flujo de calor modelo DSC Q2000 de TA Instruments (figura 5).



Especificaciones	
Principio de funcionamiento:	Flujo de calor
Rango de temperatura:	-90 °C a 550 °C
Precisión en temperatura:	± 0.01 °C
Precisión calorimétrica:	$\pm 0.05\%$
Sensibilidad calorimétrica:	0.2 μ W
Control de rampas de calentamiento:	2 a 100 °C/min

Figura 5. Especificaciones del calorímetro DSC Q2000 TA Instruments.

Calorímetro de compensación de potencia

El dispositivo que funciona bajo este principio cuenta con elementos calefactores independientes y por ello es posible utilizar el principio del “balance nulo” de temperatura. El intercambio de calor en estos equipos se mide a través de resistencias eléctricas a través de un circuito de conducción bien definido.⁴⁷ En este calorímetro la respuesta térmica entre la muestra y los portaceldas es más efectiva, con ello el calorímetro de compensación de potencia permite obtener datos de capacidad calorífica con mayor precisión.

Aunque en los calorímetros de flujo de calor también es posible determinar la capacidad calorífica, es necesario realizar correcciones a la temperatura para disminuir el efecto causado por el retraso térmico durante el calentamiento de la muestra.⁴⁸

Además del DSC de flujo de calor, en este trabajo también se utilizó un calorímetro modelo DSC 8000 de Perkin-Elmer (figura 6).



Especificaciones		
Principio de funcionamiento:	de	Compensación de potencia
Rango de temperatura:	de	-180 °C a 750 °C
Precisión de temperatura:	en	± 0.008 °C
Precisión calorimétrica:		$\pm 0.03\%$
Control de rampas de calentamiento:		0.01 a 300 °C/min

Figura 6. Especificaciones del calorímetro DSC8000 Perkin-Elmer.

Esencialmente, las mediciones que se realizan en ambos tipos de calorímetros se realizan bajo el mismo procedimiento tomando en cuenta algunas consideraciones a fin de disminuir los errores durante los experimentos, estas son:

1. La muestra debe colocarse en un crisol construido con material de alta conductividad térmica.
2. No deben ocurrir reacciones químicas entre la muestra y el material del crisol.
3. La muestra debe colocarse en el crisol de tal manera que asegure un calentamiento uniforme.
4. En los experimentos debe recircularse un gas inerte para desplazar los vapores producidos y así evitar alguna reacción no deseada.

Los datos obtenidos con un calorímetro diferencial de barrido cuentan con una exactitud de entre el 1% y 5 %, la cual depende esencialmente de los procedimientos de calibración y funcionamiento.⁴⁸

Calibración

La calibración de un DSC se efectúa en términos de la temperatura y la energía, regularmente la calibración en temperatura requiere de uno o más estándares, éstos se eligen en relación con los intervalos de temperatura de trabajo, mismos que dependen de las temperaturas de fusión de las sustancias de interés.

Calibración en temperatura

Cuando una muestra se calienta puede presentar un retraso térmico, durante un experimento puede observarse un gradiente negativo en el calentamiento y positivo en el enfriamiento.⁵⁰ Por ello se recomienda realizar la calibración de estos equipos con un material de referencia cuya temperatura de fusión sea conocida, algunos de ellos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Materiales de referencia empleados para calibrar un DSC.

Material de referencia	Clasificación ⁵⁰	$\frac{M}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{T_{\text{fus}}^{50}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}} h^{51}}{\text{J} \cdot \text{g}^{-1}}$
Indio	Primario	114.818	429.76 ± 0.02	28.71 ± 0.08
Estaño	Primario	118.710	505.07 ± 0.02	60.54 ± 0.09
Galio	Secundario	69.723	302.93 ± 0.01	80.14 ± 0.17
Zinc	Secundario	65.390	692.68 ± 0.02	108.6 ± 0.5
Aluminio	Secundario	26.9815	933.48 ± 0.05	401.3 ± 1.6

En esta calibración, se compara la temperatura de fusión obtenida por el equipo de medición y la temperatura de fusión reportada del material de referencia. Para asegurar una buena exactitud en la calibración, ésta se debe realizar considerando el efecto causado por la velocidad de calentamiento (figura 7).⁴⁸

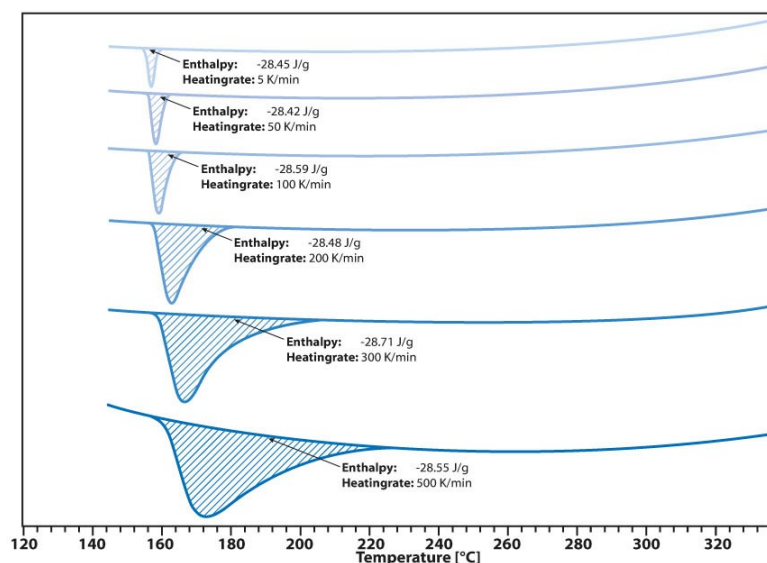


Figura 7. Fusión del indio.

Como se observa, a medida que la velocidad de calentamiento se incrementa, la curva de fusión se ensancha debido al retraso térmico en la muestra de análisis, por ello es recomendable que la calibración de la temperatura se realice a velocidades de calentamiento bajas (regularmente desde $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$).

La corrección de la temperatura por el efecto de la velocidad de calentamiento se expresa como:

$$T_{true} = T_m + \Delta T_{corr}(\beta) \quad 5$$

Donde T_{true} es la temperatura corregida, T_m es la temperatura obtenida por el DSC, ΔT_{corr} es el factor de corrección y β es la velocidad de calentamiento.

Calibración en energía

En esta calibración se obtiene un factor de proporcionalidad entre el flujo de calor hacia la muestra (Φ_m) y el flujo de calor registrado por el calorímetro diferencial de barrido (Φ_{true}) (ecuación 6).^{47, 48}

$$\Phi_{true} = K_\Phi \cdot \Phi_m \quad 6$$

Ya que el flujo de calor es proporcional al calor durante un experimento por DSC, la calibración en energía brindará el factor de proporcionalidad del calor que se intercambia entre la muestra y el equipo de medición.

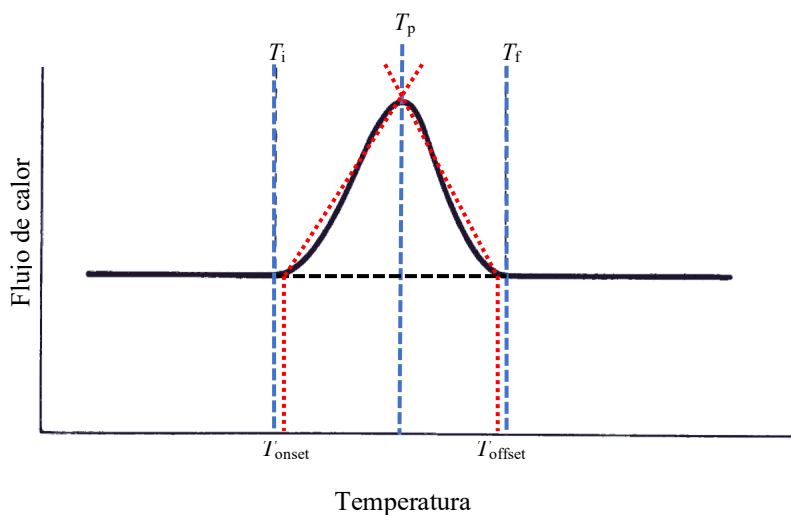
Dicho factor de proporcionalidad se le conoce como constante de calibración k del equipo; en un experimento de DSC dicho parámetro se obtiene a partir del análisis de un material de referencia cuya entalpía de fusión sea conocida (ecuación 7).

$$k = \frac{\Delta_{fus}H \cdot n}{A_C} \quad 7$$

donde A_C corresponde al área bajo la curva obtenida de un experimento de fusión, n es la cantidad de sustancia del estándar usado en la calibración, $\Delta_{fus}H$ es la entalpía de fusión del material de referencia y k es la constante de calibración.

Fracción molar, entalpía y temperatura de fusión

La entalpía y temperatura fusión obtenida por calorimetría diferencial de barrido se calcula a partir de un termograma como el que se muestra en la figura 8.



T_i temperatura inicial del pico de fusión, T_{onset} temperatura máxima de inicio extrapolada, T_p temperatura máxima del pico de fusión, T_{offset} temperatura máxima final extrapolada, T_f temperatura final del pico de fusión.

Figura 8. Termograma característico de un experimento por DSC.

En la imagen mostrada, la curva observada corresponde a la transición de fase, en dicho gráfico el área bajo la curva equivale a la entalpía de fusión del compuesto analizado y la intersección de la pendiente del punto máximo de la gráfica (T_p) con el eje de las abscisas, es la temperatura de fusión del compuesto analizado (T_{onset}).

En cuanto a la entalpía de fusión esta corresponde a la integral de la curva del flujo calor medido por el equipo de análisis (ecuación 8).⁵⁰

$$\Delta_{fus}H = Q_{true} = \int \Phi_{true} dt \quad 8$$

El método de análisis usado en la determinación de la pureza se basa en el descenso de la temperatura de congelación, considerando que la impureza y la muestra de interés pueden formar una disolución diluida ideal, donde el descenso de la temperatura de congelación es pequeño y el calor asociado a dicho proceso se considera constante.⁵²

Bajo estas consideraciones, el descenso de la temperatura de congelación está representado por la ecuación 9.

$$T_{fus} - T_{fus}^* = - \frac{x_B R (T_{fus}^*)^2}{\Delta_{fus}H_A} \quad 9$$

donde

T_{fus} - es la temperatura de fusión de la disolución

T_{fus}^* - es la temperatura de fusión del compuesto puro

x_B - es la fracción molar de la impureza

$\Delta_{\text{fus}}H_A$ - es la entalpía de fusión de la sustancia analizada.

El equilibrio sólido-líquido de una muestra analizada en un DSC se explica considerando que la muestra y su impureza forman un sistema eutéctico simple, es decir, la mezcla formada por la muestra A y su impureza B en fase sólida son totalmente insolubles entre sí y totalmente solubles en disolución; dicho comportamiento se explica por medio de la figura 9.

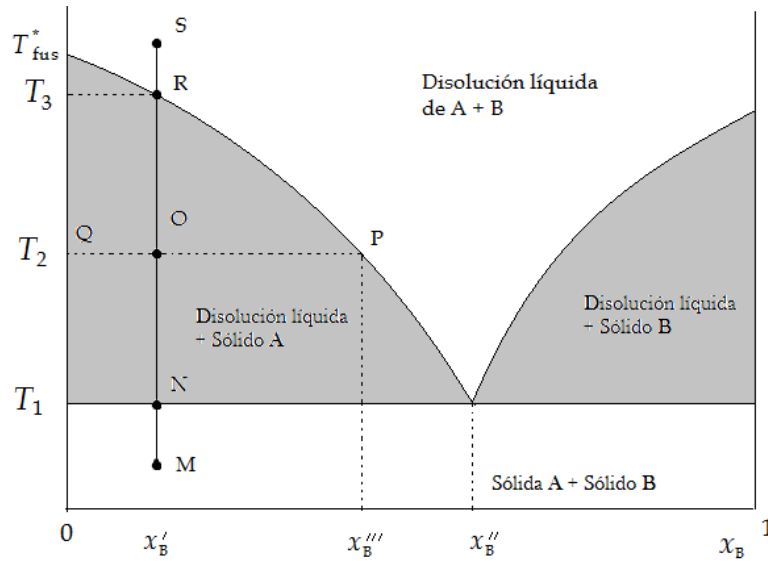


Figura 9. Diagrama de fases sólido-líquido.

En la figura 9, se observa que a una composición x_B' a medida que se incrementa la temperatura se llega a T_3 , en el punto R se mantiene la temperatura hasta que la muestra A se funde y finalmente se llega al punto S en donde se tiene una disolución líquida de la muestra A y su impureza B. Cuando se llega a una temperatura mayor que T_3 se cumple que la $x_B > x_B'$ y la fracción de la impureza que se ha fundido está dada por la ecuación 10.

$$F = \left(\frac{x_B'}{x_B} \right) \quad 10$$

Finalmente, la pureza del compuesto se obtiene basándose en esta ecuación aplicando el método de las fracciones fundidas a distintas temperaturas.

Capacidad calorífica

La capacidad calorífica de un material es una propiedad macroscópica que se encuentra relacionada con sus características microscópicas. De acuerdo con la termodinámica estadística

la función de partición de un cristal (ecuación 11) contabiliza solo la parte vibracional, (puesto que en un arreglo cristalino los átomos poseen una posición fija) su energía (ecuación 12) dependerá de la cantidad de átomos presentes en su arreglo cristalino y por lo tanto la energía total de este sistema corresponderá a la energía vibracional.⁵³

$$Q\left(\frac{V}{N}, T\right) = e^{-U(0,\rho)/kT} \prod_{j=1}^{3N-6} q_{\text{vib}} \quad (11)$$

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (12)$$

Dónde $e^{-U(0,\rho)/kT}$ es la energía de punto cero, q_{vib} es la función de partición vibracional y $3N - 6$ son los modos normales de vibración. En la ecuación 11 entre mayor sea la magnitud del término $3N - 6$ la energía del cristal aumentará.⁵³

Se sabe que la capacidad calorífica a volumen constante está dada por la ecuación 13 y por lo tanto en el caso de un cristal entre mayor sea la cantidad de modos normales de vibración la energía vibracional y su capacidad calorífica también lo serán.⁵³

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (13)$$

Desde el punto de vista macroscópico se considera a la capacidad calorífica como la energía calorífica necesaria para que una sustancia incremente su temperatura en una cantidad diferencial (ecuación 14).⁵²

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad 14$$

Una técnica experimental para obtener las capacidades caloríficas es la calorimetría diferencial de barrido. En ésta se analiza el flujo de calor de una muestra, ya que cuando se calienta bajo un régimen controlado y lineal, la velocidad del flujo de calor es proporcional a su capacidad calorífica en todo momento (ecuación 15).⁴⁸

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad 15$$

El análisis de la capacidad calorífica por DSC se fundamenta en la aplicación del método absoluto de los dos pasos, en el cual se requiere conocer el flujo de calor y la velocidad de calentamiento dadas por el equipo medición.

En la primera etapa del análisis a través del método absoluto de los dos pasos se registra el flujo de calor del equipo de medición o flujo de calor de la línea base (Φ_0), para ello se “optimiza” una línea base midiendo la C_p de un material de referencia.⁴⁸ En este trabajo se utilizó zafiro sintético ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de alta pureza cuya capacidad calorífica se encuentra reportada en un amplio intervalo de temperaturas.^{50,51} La segunda etapa de este método consiste en medir el flujo de calor hacia la muestra de interés (Φ_{muestra}), éste se registra utilizando las mismas condiciones de medición que en la primera etapa.

Una vez que registrados ambos flujos de calor, se obtiene la capacidad calorífica de la muestra de análisis por medio de la ecuación 16.

$$c_p = \frac{K_{\phi}(T) \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)}{\beta \cdot m_{\text{muestra}}} \quad 16$$

En la ecuación 16, Φ_{muestra} es el flujo de calor hacia la muestra analizada, Φ_0 es el flujo de calor de la línea base, β la velocidad de calentamiento, m_{muestra} la masa de la muestra analizada y $K_{\phi}(T)$ la constante de celda que se obtiene a partir de la relación dada en la ecuación 17, donde $C_p(\text{rep.})$ es la capacidad calorífica reportada y $C_p(\text{exp.})$ es la capacidad calorífica obtenida en un experimento por DSC.

$$K_{\phi}(T) = \frac{C_p(\text{rep.})}{C_p(\text{exp.})} \quad 17$$

El cálculo de la capacidad calorífica en los calorímetros DSC 8000 y DSC Q2000 se realizó a través del mismo fundamento metodológico.

Análisis termogravimétrico

Consideraciones generales

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) es una técnica en la cual se mide la variación de masa de una sustancia en función de la temperatura cuando es calentada controladamente. A través de esta técnica es posible medir la velocidad de pérdida de masa (dm/dt) que experimenta una muestra sólida o líquida por medio de una termobalanza.⁵⁴

El TGA de una sustancia permite monitorear la variación de masa de una muestra en procesos tales como: adsorción-desorción, vaporización, sublimación, descomposición, deshidratación, entre otros.

Los experimentos realizados a través de esta técnica se llevan a cabo en un analizador termogravimétrico que consta esencialmente de 3 componentes: una termobalanza, un dispositivo de medición de temperatura y un horno termogravimétrico. En este trabajo de investigación se utilizó un dispositivo de análisis termogravimétrico modelo TGA Q500 TA Instruments cuyas características se muestran en la figura 10.

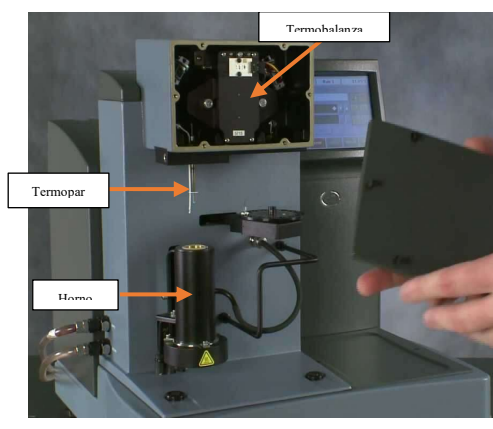
	TGA Q500
	Intervalo de temperatura: T_{ambiente} a 1000 °C
	Capacidad de muestra: 1 g
	Sensibilidad de la balanza: 0.1 µg
	Velocidad de calentamiento: (0.1 a 100) °C·min ⁻¹
	Termopar: Pd (55%)-Pt(31%)-Au(14%)

Figura 10. Especificaciones del TGA Q500

Cálculo de la entalpía de cambio de fase

La presión de vapor de un sólido o líquido se define como la presión a la cual la fase condensada se encuentra en equilibrio con su fase gaseosa. Cuando en una sustancia coexisten dos fases α

y β en equilibrio a temperatura y presión constante ($\overline{G}_\alpha = \overline{G}_\beta$),¹ la relación que permite evaluar el cambio en la presión con respecto a la temperatura está dada por la ecuación de Clapeyron (ecuación 18)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T\Delta_{tr}V} \quad 18$$

La ecuación de Clapeyron incluye cantidades claramente observables donde $\Delta_{tr}H$ es la entalpía de cambio de fase, T la temperatura de transición y $\Delta_{tr}V$ la variación del volumen molar de las fases en equilibrio.

En el término $\Delta_{tr}V$ se ven involucradas las variaciones de volumen originadas por un proceso de vaporización o de sublimación y en ambos casos el volumen molar del gas es significativamente mayor al de la fase condensada, por ello $\Delta_{tr}V \approx V_{gas}$; considerando un comportamiento de gas ideal e integrando la ecuación 16 se obtiene la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 19):

$$\ln p = -\frac{\Delta_{tr}H}{R} \frac{1}{T} + C \quad 19$$

En esta ecuación p es la presión de vapor, T es la temperatura de transición, $\Delta_{tr}H$ la entalpía de cambio de fase y R la constante universal de los gases. La ecuación de Clausius-Clapeyron permite conocer la entalpía de transición una vez que se cuenta con las presiones de vapor a distintas temperaturas.

Cuando se realiza un experimento por medio de un dispositivo de análisis termogravimétrico la propiedad a medir es la velocidad de pérdida de masa (dm/dt), ésta es una cantidad proporcional a la presión de vapor de acuerdo con la ecuación de Langmuir.⁵⁵

$$\frac{dm}{dt} \frac{1}{A} = p\gamma \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad 20$$

Como se considera que el proceso de cambio de fase ocurre en el vacío, el vapor saturado sigue el comportamiento de un gas ideal, el coeficiente de vaporización (γ) es cercano a la unidad; la velocidad de pérdida de masa es directamente proporcional a la presión de vapor.

Sin embargo, en un dispositivo de análisis termogravimétrico, un gas inerte a un flujo conocido se encuentra rodeando a la muestra y es necesario considerar el efecto difusional sobre el gas

¹ $\overline{G}$ - energía de Gibbs molar

generado durante un experimento de termogravimetría, dicho efecto está en la ecuación modificada de Langmiur propuesta por Pieterse y Focke.⁵⁶

$$\frac{dm}{dt} = p \left(\frac{MS}{RT} \right) D \quad 21$$

En esta ecuación D es un coeficiente de difusión, S un factor geométrico característico de la celda que contiene la muestra, M la masa molar de la sustancia analizada, R la constante molar de los gases y T la temperatura.

Al combinar la ecuación 20 con la ecuación 21, se obtiene la expresión matemática indicada en la ecuación 22, dónde B' agrupa los términos constantes de ambas relaciones matemáticas.

$$\ln \left(\frac{dm}{dt} \cdot T \right) = B' - \frac{\Delta_{cr,l}^g H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad 22$$

De esta manera graficando el $\ln \left(\frac{dm}{dt} \cdot T \right)$ vs $1/T$ se obtiene una línea recta cuya pendiente es útil para calcular la entalpía de cambio de fase de una sustancia de interés.

En las mediciones por medio del TGA es necesario medir con exactitud y precisión las masas y la temperatura a las cuales ocurren los procesos analizados a través de esta técnica, por ello es indispensable que el dispositivo de medición esté calibrado adecuadamente. El TGA Q500 utilizado en este trabajo de tesis fue calibrado en masa y temperatura usando como materiales de referencia masas certificadas (de 1 mg y de 1 g) y una aleación de alumel-niquel de la cual se midió la temperatura de Curie, respectivamente.

Calorimetría de combustión

Consideraciones generales

La calorimetría de combustión en atmósfera de oxígeno se usa en la determinación de las energías de combustión de una gran variedad de compuestos sólidos y líquidos.⁵⁷ Muchos de los estudios realizados por calorimetría de combustión se enfocan en el análisis de compuestos orgánicos en cuya composición química contiene átomos de C, H, N, O y S, mismos que dieron origen a una significativa cantidad de trabajos de investigación relacionados con las variaciones entálpicas debido al cambio estructural por la introducción de un sustituyente o el cambio en un heteroátomo, de compuestos alifáticos, cíclicos, heterocíclicos y halogenados.⁵⁷⁻⁵⁹

Esta técnica es considerada la más adecuada para derivar las entalpías de formación de compuestos en fase condensada y permite determinar la energía de combustión de un compuesto con una precisión del orden de 0.02%.⁵⁸ En este trabajo se usó un calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática cuya imagen se muestra en la figura 11.

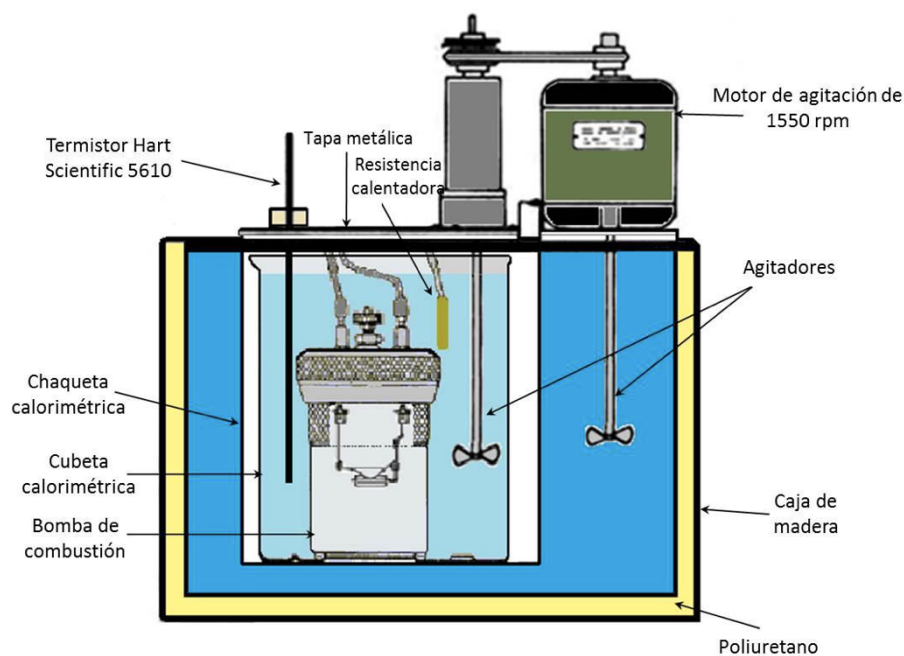
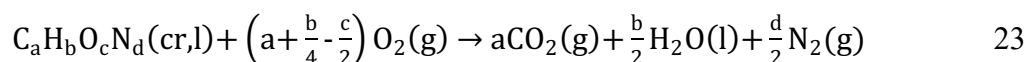


Figura 11. Representación Esquema del calorímetro isoperibólico de bomba estática.

Este equipo se encuentra conformado por tres partes principales, los alrededores (chaqueta calorimétrica), el fluido térmico (agua) y el sitio donde se lleva a cabo la combustión (bomba calorimétrica). En este sistema los alrededores están a una temperatura constante conocida que

generalmente es superior a la temperatura del sistema lo cual facilita cuantificar la transferencia de calor de los alrededores al sistema a través del fluido térmico.

El calorímetro usado permite analizar sustancias cuya composición química contenga exclusivamente C, H, O y N debido los productos de la combustión. Una reacción de combustión en una bomba calorimétrica en atmósfera de oxígeno conlleva a una reacción rápida y completa. La forma general que describe la reacción de combustión idealizada de un compuesto está dada por la ecuación 23.



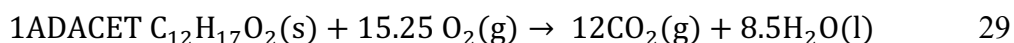
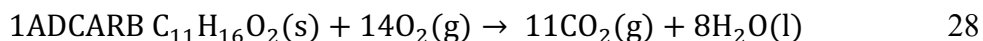
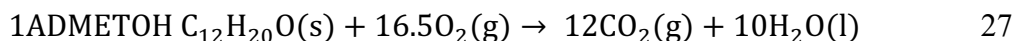
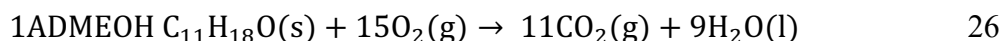
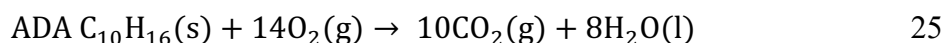
Para conocer la variación de energía en un experimento de combustión es necesario que se tengan bien definidos los estados iniciales y finales ya que las propiedades termoquímicas a cuantificar son funciones de estado.

La energía desprendida durante la combustión de una sustancia se lleva a cabo a volumen constante y por lo tanto queda determinada como se muestra en la ecuación 24.

$$\Delta_c U = C_v \Delta T \quad 24$$

En este caso C_v es el equivalente energético del calorímetro de combustión y ΔT el incremento de temperatura de la reacción de combustión.

Las reacciones de combustión idealizadas de los compuestos de interés se muestran en las ecuaciones 25 a 29.



Calibración del calorímetro

En un experimento de combustión, la energía calorífica involucrada se compone en general de la energía de la reacción de combustión y del dispositivo de medición. El aporte energético del calorímetro de combustión está dado por sus componentes ya que a medida que el experimento sucede, estos tienden a absorber una determinada cantidad de calor proveniente de la reacción, o bien, a calentarse por su funcionamiento. Dicho intercambio de calor se relaciona con la capacidad calorífica de cada uno de los componentes que integran al calorímetro, todos estos se incluyen en un parámetro conocido como equivalente calorimétrico ($\varepsilon(\text{Calor})$).

Para conocer la magnitud del equivalente calorimétrico es necesaria la calibración del dispositivo de medición y para ello se requiere del uso de materiales de referencia. Conociendo la energía de combustión de la sustancia de referencia a partir de la relación expresada en la ecuación 30 será posible obtener el $\varepsilon(\text{Calor})$ del calorímetro.

$$\varepsilon(\text{calor}) = \frac{[\Delta U_{\text{IBP}} - \varepsilon_i(\text{cont}) \cdot (T_i - 298.15 \text{ K}) - \varepsilon_f(\text{cont}) \cdot (298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta U_{\text{ign}}]}{(-\Delta T_c)} \quad 30$$

dónde ΔU_{IBP} es la energía asociada al proceso isotérmico de la bomba; $\varepsilon_i(\text{cont})$ y $\varepsilon_f(\text{cont})$ son el equivalente del contenido inicial y final de la bomba, respectivamente; T_i y T_f son las temperaturas inicial y final del periodo principal, respectivamente; ΔT_{corr} es el término de corrección; ΔU_{ign} es la energía usada para la ignición; y ΔT_c es el incremento de temperatura corregido.

Es importante mencionar que un parámetro indispensable que se debe obtener durante la calibración es el incremento de temperatura corregido², puesto que de éste dependerán las determinaciones de las energías de combustión de los compuestos de interés.

Los materiales de referencia usados en la calorimetría de combustión deben cumplir con las características enlistadas a continuación:

- a) La sustancia de referencia debe ser un sólido estable.
- b) Debe ser fácil de purificar.
- c) No presentar descomposición a temperatura ambiente.
- d) No absorber humedad atmosférica.
- e) Su combustión debe ser completa y sin necesidad de auxiliares.
- f) Es fácilmente comprimible.

² El incremento de temperatura corregido se obtiene a través del método de Regnault-Pfaundler.

En los experimentos de calibración se utilizan muestras sólidas de 1 g en forma de pastilla de ácido benzoico SMR 39 j certificado por el NIST, cuya energía de combustión es de $(-26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, además de ello las condiciones experimentales a cuidar durante la calibración son las siguientes:

- a) Los experimentos de combustión deben realizarse a 298.15 K.
- b) La muestra de ácido benzoico debe quemarse a volumen constante y en una atmósfera de oxígeno de alta pureza a una presión de 3.0 MPa.
- c) La masa de ácido benzoico expresada en gramos debe equivaler a tres veces el volumen interno de la bomba dado en litros.
- d) La masa de agua colocada en el interior de la bomba debe ser igual a tres veces el volumen interno de la bomba.

Debido a las condiciones de certificación ya descritas, en los experimentos de combustión se utilizan 30 atm de O_2 , 1 g de ácido benzoico y se coloca en el interior de la bomba 1 cm^3 de agua desionizada.

Corrección al estado estándar

Como ya se ha mencionado el análisis de las energías de combustión se refiere a la reacción idealizada de los compuestos, por lo que se considera que los reactivos y productos de la reacción se encuentran en estado estándar y a una temperatura conocida. Debido a que experimentalmente el proceso de combustión no se lleva a cabo bajo condiciones estándar se realiza una corrección de los datos experimentales de combustión a dichos parámetros.

Dicha corrección fue establecida en una serie de cálculos propuestos por Washburn en 1933 para compuestos que contengan C, H, N y O,⁶⁰ posteriormente en 1953 Hubbart, Scott y Waddington contribuyeron a la metodología con los cálculos para compuestos con S.⁶¹ Actualmente estos cálculos son conocidos como “correcciones de Washburn” y son usados en el cálculo de las energías de combustión en estado estándar a 298.15 K de una gran variedad de compuestos orgánicos.

Las correcciones de Washburn incluyen un conjunto de 100 pasos que describen los procesos enlistados a continuación.

1 a 67: Estados inicial y final del proceso isotérmico de la bomba

En el estado inicial se especifican las propiedades físicas de la sustancia de interés y de los materiales auxiliares que participan en la reacción de combustión, mientras que en el estado final se toman en cuenta las propiedades físicas de los productos de la reacción de combustión.

68 a 80: Factores energéticos y datos calorimétricos

En estos pasos se toman en cuenta factores energéticos y de temperatura de los componentes del calorímetro y de las sustancias participantes en la reacción de combustión, en el estado inicial y final del experimento.

81 al 100: Cambios en la energía interna

Los cambios en la energía interna incorporan diferentes procesos que ocurren durante la reacción de combustión, estos procesos son:

5. Energías de vaporización y condensación del agua
6. Energías de disolución del O_2 y el CO_2 .
7. Ignición, agitación e intercambio de energía del calorímetro con sus alrededores.
8. Cambio de energía interna debido al proceso isotérmico de la bomba.
9. Energías de compresión y descompresión del O_2 y el H_2O .
10. Energías de combustión de los materiales auxiliares.

La corrección de los datos experimentales al estado estándar se representa en la figura 12.

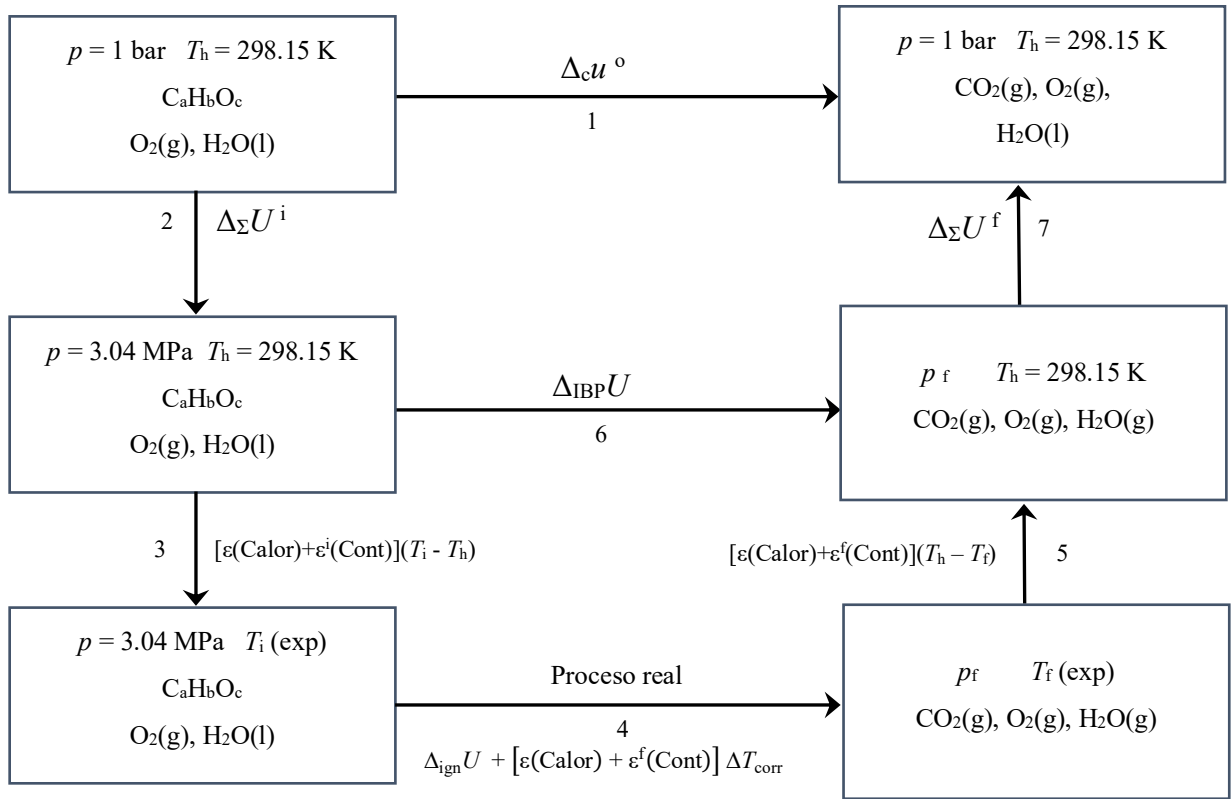


Figura 12. Diagrama planteado de las correcciones de Washburn.

En la figura 12, $\Delta_c u^o$ es la energía de combustión estándar de la sustancia de interés, $\Delta_{IBP}U$ es la energía del proceso isotérmico de la bomba, $\Delta_{ign}U$ es la energía de ignición, $\Delta_\Sigma U^i$ y $\Delta_\Sigma U^f$ son las correcciones en los estados inicial y final de la bomba. Finalmente la energía de combustión estándar a 298.15 K se calcula como lo indica la ecuación 31.

$$m\Delta_c u^o(T_h = 298.15 \text{ K}) = \Delta_{IBP}U + \Delta_\Sigma U^i + \Delta_\Sigma U^f = \Delta_{IBP}U + \Delta_\Sigma U \quad 31$$

En donde:

$$\Delta_{IBP}U = \varepsilon(\text{Calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \varepsilon^i(\text{Cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{Cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta_{ign}U \quad 32$$

En las reacciones de combustión suelen utilizarse algunos materiales auxiliares, de los cuales deben incluirse sus energías de combustión, por lo tanto la ecuación 31 se transforma en la ecuación 33.

$$m\Delta_c u^o(298.15 \text{ K}) = \Delta_{IBP}U + \Delta_\Sigma U - m\Delta_c u^o(\text{algodón}) - m\Delta_c u^o(\text{polietileno}) - m\Delta_c u^o(\text{parafina}) \quad 33$$

En un experimento de combustión la energía de la reacción no solo incluye el aporte energético de la sustancia de análisis, sustancias como el algodón, el polietileno y el aceite de parafina cumplen la función de auxiliares de la reacción de combustión y aportan un valor energético. Dichas sustancias deben cumplir ciertas características entre las cuales se encuentran:

1. No deben sufrir ninguna reacción con la sustancia de análisis.
2. Deben ser estables y no deben descomponerse.
3. No deben ser volátiles.

Además de lo anterior, deben conocerse las propiedades de dichas sustancias auxiliares ya que son datos considerados en las correcciones al estado estándar, los datos de las propiedades termoquímicas de los auxiliares usados en este trabajo se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Propiedades de materiales auxiliares usados en los experimentos de combustión.

Auxiliar	$\frac{M}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{C_p(s)}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_c U^\circ(s)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Referencia
Algodón	28.18199	46.4107	477.549	64, 65
Polietileno	14.10016	28.9312	653.861	66
Aceite de parafina	14.02658	31.0983	648.567	67

Entalpía de formación en fase gaseosa

Cuando un compuesto es sublimado hay dos estados característicos que participan en esta transición de fase, el primero que es el estado inicial corresponde al compuesto en fase sólida y el estado final al compuesto en fase gaseosa, este proceso se representa en la ecuación 34.



Para que ocurra el proceso de sublimación es necesario administrar una cantidad de energía conocida como entalpía de sublimación, de tal modo que para conocer cuál es la magnitud de esta propiedad será necesario conocer las entalpías de formación del compuesto en fase sólida y fase gaseosa.

Empleando nuevamente la ley de Hess la entalpía de sublimación se expresa como se indica en la ecuación 35.

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ = \Delta_f H^\circ(g) - \Delta_f H^\circ(s) \quad 35$$

Dicha ecuación se puede reordenar despejando $\Delta_f H^\circ(g)$ y por lo tanto la entalpía de formación en fase gaseosa se podrá calcular por medio de la ecuación 36.

$$\Delta_f H^\circ(g) = \Delta_f H^\circ(s) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ \quad 36$$

En dónde $\Delta_f H^\circ(s)$ corresponde a la entalpía de formación en fase sólida obtenida por medio de los experimentos de calorimetría de combustión y $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ es la entalpía de sublimación obtenida de las mediciones por termogravimetría.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Calorimetría diferencial de barrido

Control de pureza

Se tomaron muestras de los compuestos adquiridos comercialmente y se analizaron en el intervalo desde temperatura ambiente hasta 20 K después de su temperatura de fusión para verificar la presencia de disolvente residual o alguna impureza en los compuestos de estudio.

En la figura 13 se muestra un termograma obtenido por DSC del 1ADETOH en donde se observó un pico de fusión ancho y sin forma con una pureza de 0.9968 (línea negra), en un segundo calentamiento de la misma muestra se obtuvo una pureza más elevada con un valor de 0.9983 (línea azul), sin embargo el área bajo la curva de la señal obtenida fue menor a la obtenida inicialmente.

La figura 14 presenta el termograma del 1ADACET en donde se observan señales antes de la fusión, indicando la presencia de disolvente residual en la muestra tomada del frasco adquirido del proveedor (línea verde), después de un segundo calentamiento de la muestra (línea azul) las señales entre 305 K y 405 K desaparecieron, pero la pureza de la muestra disminuyó. Una prueba más consistió en secar el compuesto a 373.15 K en una estufa obteniéndose una pureza deficiente (línea negra) y por último se hizo un profundido de la muestra en el calorímetro observándose una baja pureza (línea roja).

Por todo lo anterior los compuestos antes mencionados se purificaron, el 1ADETOH a través de sublimación y el 1ADACET por recristalización en una mezcla de etanol, acetato de etilo y agua en una proporción 1:1.5:1, respectivamente, observándose una mejora significativa, línea roja y línea magenta.

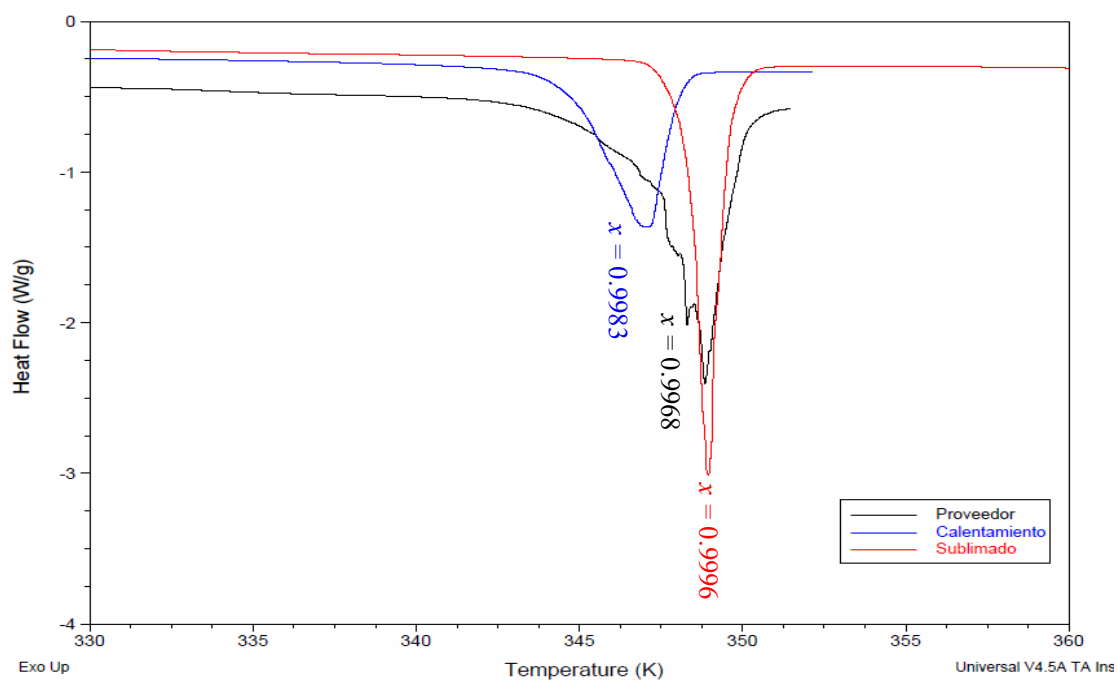


Figura 13. Pureza Fracción molar del 1ADMEOH.

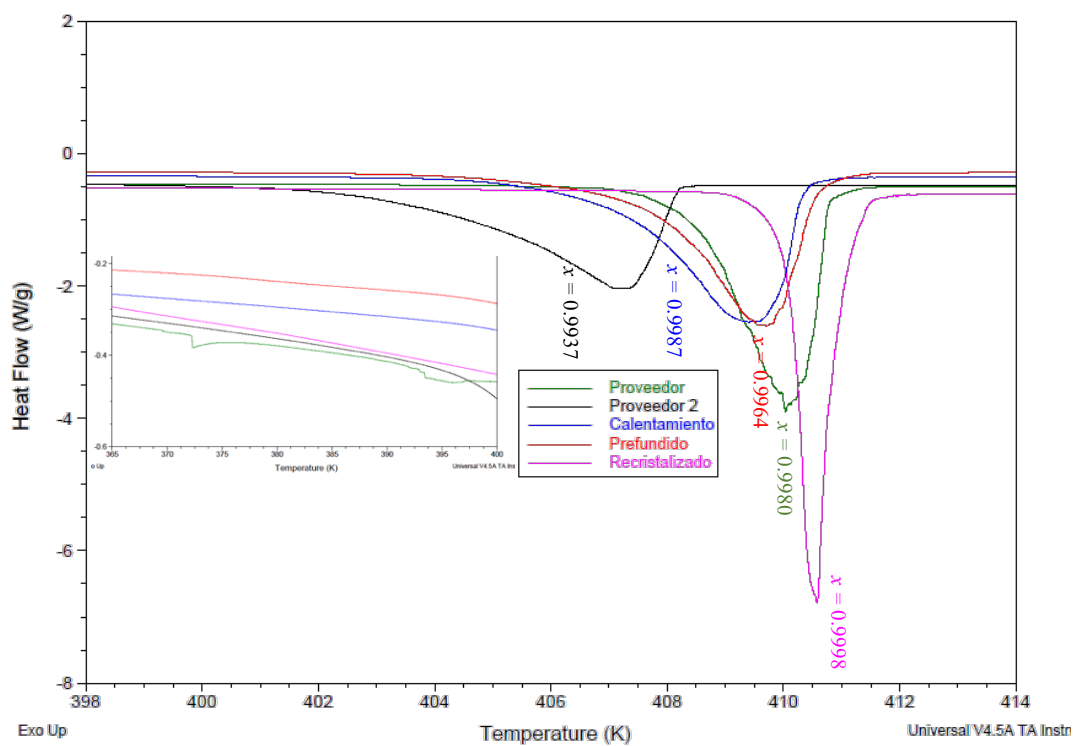


Figura 14. Pureza Fracción molar del 1ADACET.

La pureza del ADA se determinó a través de cromatografía de gases y espectrometría de masas efectuadas en el laboratorio de catálisis de la Facultad de Ciencias, el cromatograma obtenido (figura 15) mostró un 100% de coincidencia de las señales esperadas para el adamantano, se comparó el espectro masas del ADA reportado en la literatura (figura 16) y el obtenido (figura 17) mostrando una buena concordancia entre ellos .

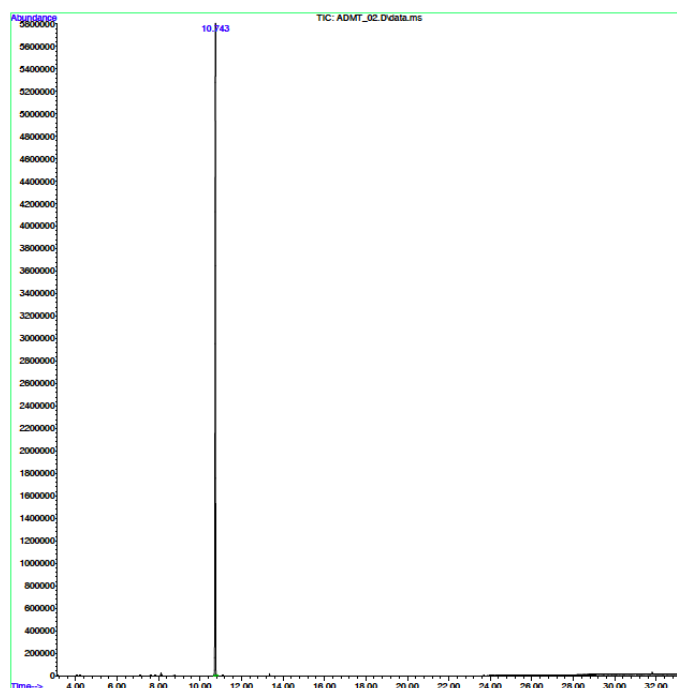


Figura 15. Cromatograma del ADA.

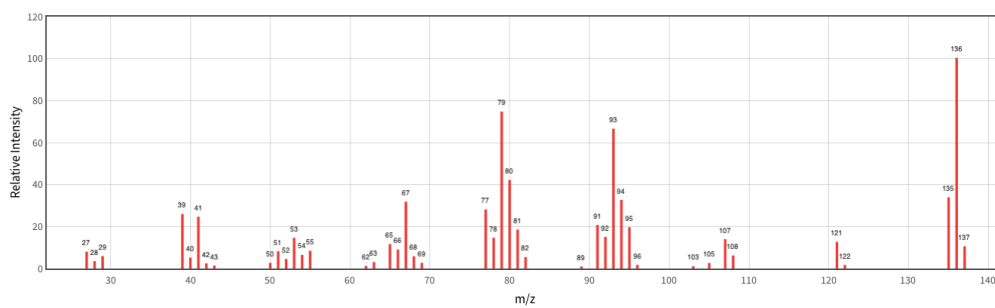


Figura 16. Espectro de masas del ADA reportado en la literatura. ⁶²

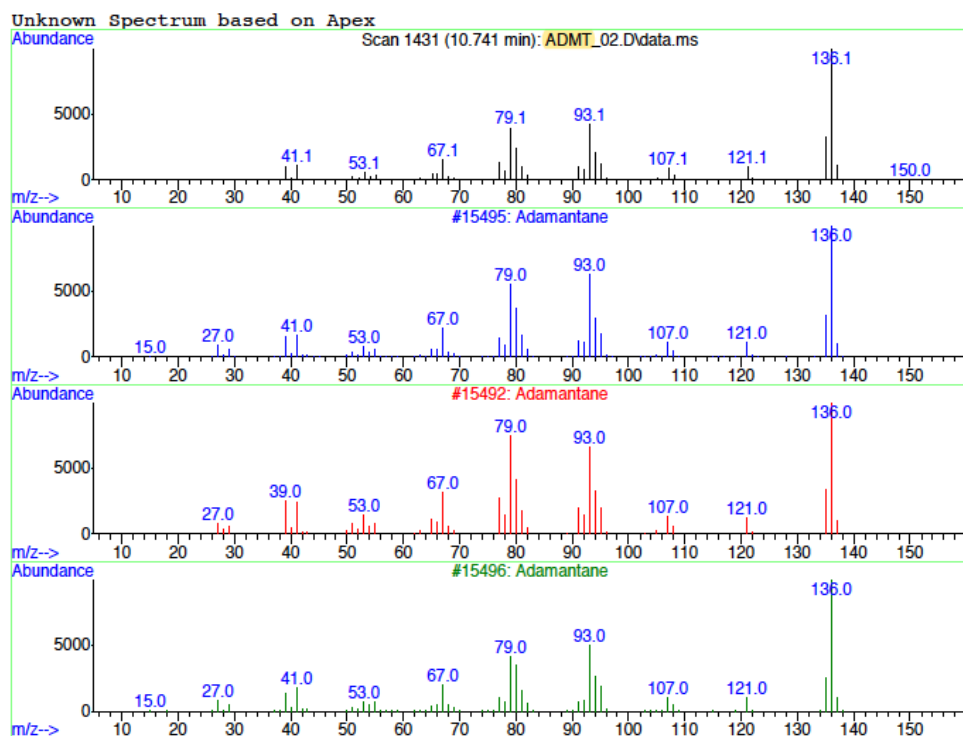


Figura 17. Espectro de masas del ADA obtenido por el laboratorio de catálisis.

Adicionalmente, este compuesto se analizó mediante RMN de ^1H y ^{13}C , los espectros obtenidos de estos análisis y su comparación con los reportados en la literatura se muestran en las figuras 18 y 19. Las mediciones de resonancia magnética nuclear fueron realizadas en el laboratorio de síntesis orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas con un espectrómetro Bruker Avance III de 500 MHz.

Como se observa en la figura 20, las señales características de los átomos que conforman al adamantano corresponden con las reportadas, lo que da certeza de que la composición química del compuesto de estudio corresponde a la sustancia de análisis.



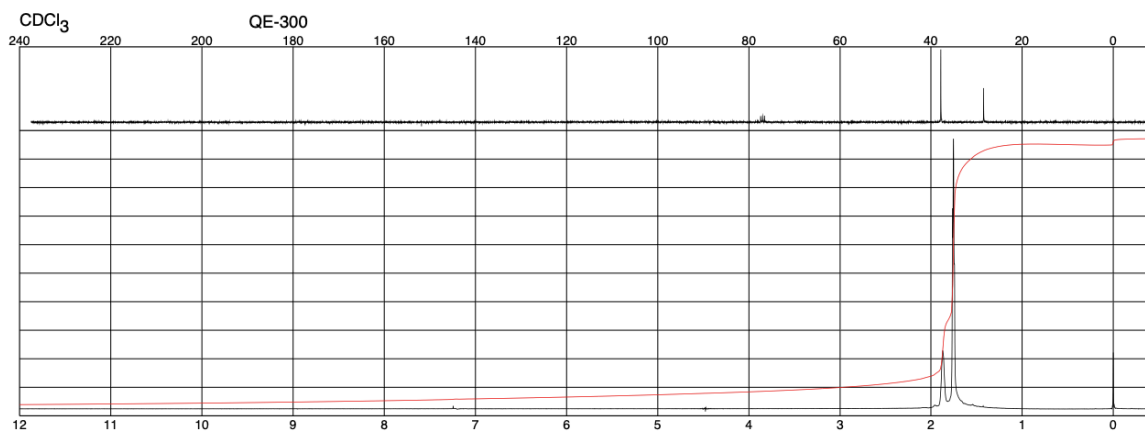


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H y ^{13}C del ADA.⁶³

Temperatura y entalpía de fusión

La pureza de los derivados monosustituídos del adamantano restantes fue determinada en un calorímetro DSC Q2000 TA Instruments. Los experimentos con DSC se realizaron siguiendo las consideraciones descritas a continuación.

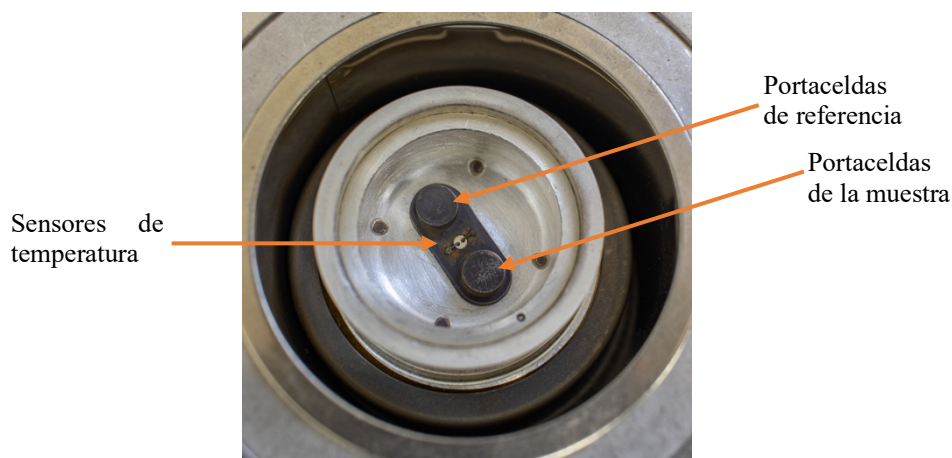


Figura 21. Portaceldas del DSC Q2000.



Figura 22. Disposición de las celdas en un experimento por DSC.

El equipo se calibró usando masas de 1 mg a 3 mg de indio metálico de alta pureza. Inicialmente se pesó una celda vacía sellada herméticamente que se dispuso en el portaceldas de referencia, después se puso la celda con el indio en el portaceldas de muestra (en la figura 22 y 22 se muestra el horno del equipo y la disposición de las celdas en un experimento por medio de DSC) y a continuación se inició el método de calentamiento. Antes de la calibración, la celda con el indio se calentó hasta 449.75 K para lograr la fusión del indio y permitir que se distribuyera uniformemente en la celda. A continuación se inició la calibración del equipo; se usó una velocidad de calentamiento de $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ en el intervalo de temperatura de 413.15 hasta 443.15K.

Una vez calibrado el calorímetro se llevaron a cabo los experimentos de los compuestos de estudio. Se pesó de 1 mg a 3 mg de compuesto, se colocó en la celda de trabajo y se dispuso en el portaceldas del equipo. Se calentó la muestra en un intervalo de temperatura entre 10 K y 20 K antes y después de la temperatura de fusión del compuesto analizado.

Cabe mencionar que todos los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ y bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Las masas de las sustancias utilizadas se cuantificaron en una balanza Mettler Toledo UMX con una precisión de $\pm 0.1 \text{ } \mu\text{g}$. Finalmente se obtuvo la fracción molar, temperatura y entalpía de fusión de las sustancias analizadas empleando el método de van't Hoff.

Capacidad calorífica

Las capacidades caloríficas de los compuestos de estudio en este trabajo se obtuvieron con los calorímetros DSC 8000 de Perkin Elmer y DSC Q2000 de TA Instruments. En ambos casos se utilizaron masas de entre 5 mg y 10 mg, una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ y un flujo de nitrógeno de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

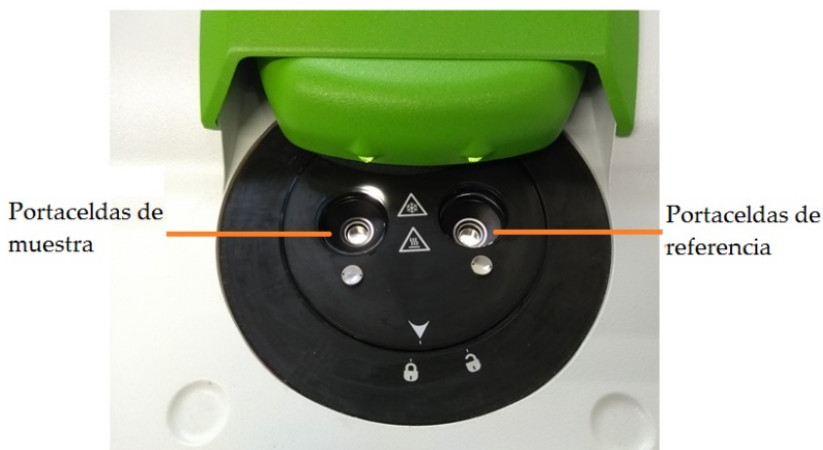


Figura 23. Vista del horno y disposición de portaceldas en el DSC 8000 Perkin Elmer.

El calentamiento de las muestras se llevó a cabo desde 263.15 K hasta antes (10 K) de la temperatura de fusión. Adicionalmente, se requirieron de las capacidades caloríficas del 1ADETOH en fase líquida y se analizaron muestras de este compuesto en el intervalo de 360.15 K hasta 369.15 K.

Las capacidades caloríficas de las sustancias de interés se calcularon con el método absoluto de los dos pasos, en éste se requiere de záfiro sintético como material de referencia para comparar el flujo de calor de la muestra de análisis obtenido en cada experimento, a esta etapa se le conoce como “optimización de la línea base”.

El análisis consistió en el calentamiento de una masa conocida del compuesto (m_{muestra}) iniciando con una isoterma durante 1 min a la temperatura inicial de trabajo seguida de una rampa de calentamiento a velocidad (β) de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ y finalmente una isoterma durante 1 min a la temperatura final del intervalo de interés. Una vez que se obtienen el flujo de calor hacia la celda de trabajo (Φ_0) y el flujo de calor hacia el compuesto (Φ_{muestra}) se comparan utilizando la ecuación 37 y la diferencia entre estos corresponde a la capacidad calorífica (c_p) de la sustancia analizada.

$$c_p = \frac{K_{\Phi}(T) \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)}{\beta \cdot m_{\text{muestra}}} \quad 37$$

En el calorímetro de TA Instruments es necesario determinar la constante de celda que debe ser próxima a 1 puesto que se calcula con el cociente del valor experimental entre el valor reportado de la capacidad calorífica del material de referencia a una temperatura conocida. Cuando se conoce la constante de celda se ingresa en el menú de calibración del equipo y a continuación se hace un experimento con el material de referencia para calcular su capacidad calorífica

experimental del estándar, en caso de que exista un error experimental menor al 5% se procede a utilizar dicha celda (en caso de ser mayor el porcentaje la celda se cambia).

El método de calentamiento empleado en los análisis por medio de este equipo consistió en un equilibrio a la temperatura inicial de trabajo y una rampa de calentamiento a $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta la temperatura final del intervalo de interés.

Termogravimetría

Los experimentos de termogravimetría se realizaron en un TGA Q500 TA Instruments, en las mediciones se utilizó una celda de platino y un flujo de nitrógeno de $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

Antes de realizar cualquier medición, la celda de trabajo se expuso a fuego directo en un mechero Fischer durante 3 minutos para eliminar cualquier residuo orgánico de experimentos previos.

Calibración en masa

La calibración en masa del equipo se realizó con pesas certificadas de 0.1 g y 1g. En este paso de la calibración la celda de trabajo se taró, a continuación se colocó la pesa de menor masa y se dejó estabilizar el sistema, cuando concluyó esta etapa se taró nuevamente la celda de trabajo y se finalizó el proceso de calibración en masa colocando la pesa de mayor masa.

Calibración en temperatura

El dispositivo TGA Q500 se calibró en temperatura midiendo la temperatura de Curie de una aleación de alúmel-níquel como material de referencia. Durante la calibración en temperatura se taró la celda de trabajo, después se colocó sobre ella la aleación y se inició el método de calentamiento. Este consiste en una rampa de calentamiento a $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 10 K por arriba de la temperatura de Curie del material usado. Los componentes principales del dispositivo usado se muestran en la figura 24.

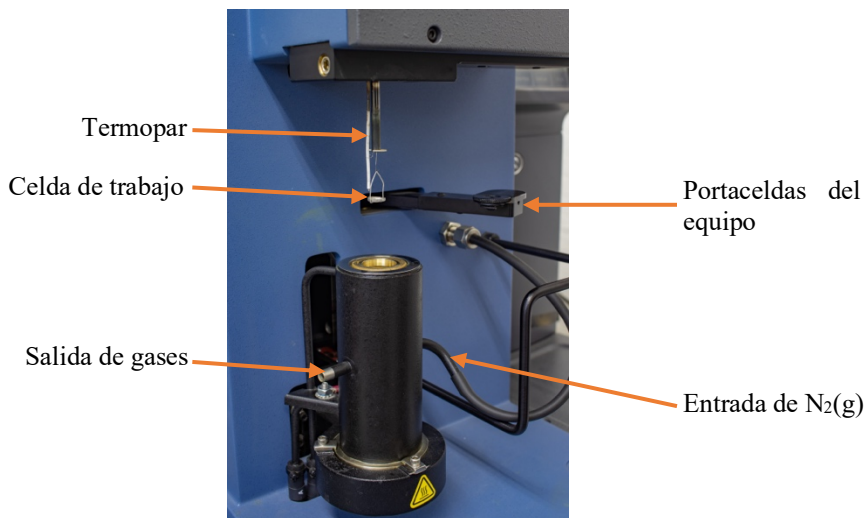


Figura 24. Componentes del TGA Q500.

Análisis de los compuestos de estudio

Los experimentos por TGA de los compuestos de estudio se iniciaron tarando la celda de trabajo, ya que el sistema se encuentre estabilizado se colocaron en la celda de trabajo de (10 – 20) mg de compuesto y se dispersaron en la superficie de ésta, posteriormente se cargó la celda de trabajo en el portaceldas del equipo y se inició el método de calentamiento que constó de una rampa de calentamiento a $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 5 K antes de la temperatura de fusión, finalmente se analizó el termograma obtenido y se identificó la zona del gráfico donde la pendiente de la curva disminuyó.

Una vez que se identificó dicho cambio en la pendiente se analizó un intervalo de 20 K, a partir de la velocidad de pérdida de masa y se obtuvo la entalpía de sublimación de las sustancias de estudio.

Calorimetría de combustión

Antes de llevar a cabo los experimentos, se conectó y encendió el recirculador (mismo que permitió el control de la temperatura de la chaqueta del calorímetro); éste se programó a una temperatura de 298.15 K.

Posteriormente se lavó la bomba calorimétrica y se secó en una estufa, después se cortaron 5 cm de hilo de algodón y de platino.

El crisol de la bomba y el hilo de platino se expusieron a fuego directo en un mechero Fischer para remover cualquier residuo orgánico, se pesó una cantidad de compuesto de interés y se comprimió hasta formar una pastilla.

En el caso del ADA y del 1ADACET se utilizaron polietileno y aceite de parafina respectivamente como materiales auxiliares en la reacción de combustión. El polietileno se utilizó de la siguiente forma:

1. Se cortaron piezas cuadradas de (2.5X2.5) cm (tapas) y de (3.5X3.5) cm (bases).
2. Las piezas obtenidas se lavaron con jabón y se enjuagaron con abundante agua destilada.
3. Se secó primero con aire comprimido y después se dejó en una estufa a 313.15 K durante 4 h.
4. Una vez seco, con la ayuda de unas pinzas y de dos piezas metálicas calientes se formó una cápsula (figura 25) sin sellar con.
5. Cuando se tuvo lista la cápsula, esta se conservó junto con su tapa en un recipiente sellado para evitar que se contaminara.



Figura 25. Imagen representativa de la cápsula de polietileno.

Una vez preparada la cápsula, se llevaron a cabo los experimentos de combustión como se describe a continuación:

1. Se pesaron las pastillas de las sustancias y los materiales participantes en la reacción de combustión (hilo de algodón, hilo de platino y auxiliares).
2. El hilo de algodón se ató al hilo de platino y se colocó en los electrodos del cabezal (figura 26).
3. El compuesto se colocó en el cabezal sobre el hilo de algodón (figura 27).
4. Los compuestos que requirieron el uso de algún auxiliar se acondicionaron de la siguiente forma:
 - a. En el caso del ADA previo al paso 3 se pesó un cápsula de polietileno, en su interior se agregó el compuesto empastillado (figura 28), se selló y finalmente por diferencia de pesos se obtuvo el peso del compuesto.

- b. En el caso del 1ADACET se formó una pastilla de 0.5 g de compuesto, se pesó y se precedió al paso 3, a continuación se agregaron sobre la pastilla 0.2 g de aceite de parafina.
5. Se adicionó 1 ml de agua desionizada en el interior de la bomba.
 6. Se colocó el cabezal en la bomba y ésta se cerró.
 7. El interior de la bomba se purgó durante 5 min permitiendo la recirculación oxígeno.
 8. La bomba fue llenada con 30 atm de oxígeno de alta pureza y se colocó en el interior de la cubeta calorimétrica.
 9. Posteriormente se agregaron 2 L de agua destilada en el interior de la cubeta, ésta se puso en la chaqueta calorimétrica y se cerró.
 10. Después se conectaron los electrodos a la fuente de ignición y se inició el registro de la temperatura del sistema cada 10 s durante 2 h con ayuda del ordenador.
 11. Cuando concluyó el tiempo de estabilización se reinició el registro de la temperatura y en la lectura 60 (10 min) de temperatura se hizo ignición.
 12. Se dejó transcurrir el experimento hasta que se completaron 180 lecturas de temperatura y se detuvo el experimento.
 13. Finalmente se analizó el gráfico obtenido y se obtuvo el incremento de temperatura corregido.

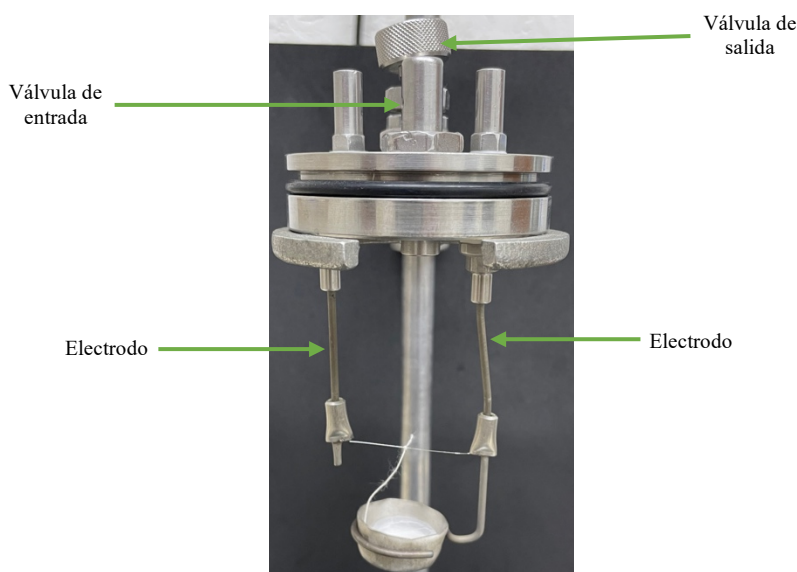


Figura 26. Cabezal de la bomba.

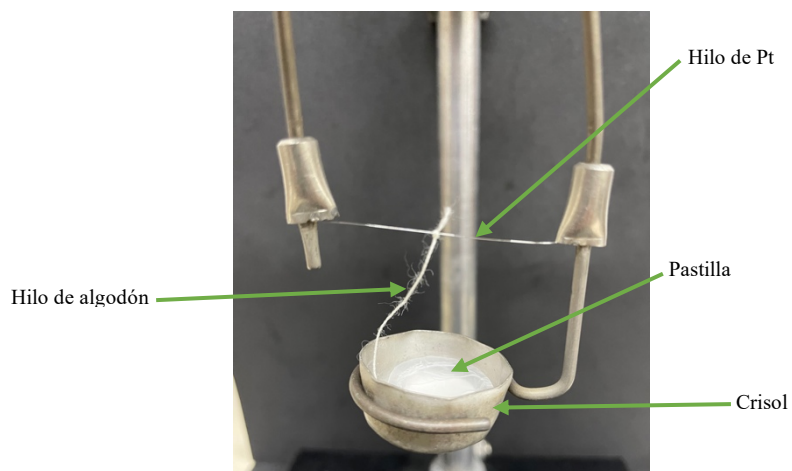


Figura 27. Disposición de los materiales usados en el experimentos de combustión.



Figura 28. Pastilla del adamantano encapsulada con polietileno.

Como se mencionó, el adamantano fue un compuesto que se sublimó a temperatura ambiente y por ello presentó pérdidas de masa. Debido a esto, se monitoreó el peso de una pastilla del adamantano durante 30 minutos, primero se vigiló el peso de una pastilla sin encapsular y se obtuvo una pérdida de masa de 0.00134 g, posteriormente se cuantificó la masa de una pastilla encapsulada en polietileno y se registró una variación de 0.00001 g después de 2 horas. Con ello se aseguró de que durante los experimentos de combustión no existiesen pérdidas de masa y que las energías de combustión representasen la cantidad de masa pesada en los experimentos.

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

Calorimetría diferencial de barrido

Calibración

Los calorímetros DSC Q2000 TA Instruments y DSC 8000 Perkin Elmer fueron calibrados en temperatura utilizando indio y estaño como materiales referencia, los datos de temperatura y entalpía de fusión obtenidos se muestran en la tabla 5. Las diferencias observadas con el valor reportado se muestran entre paréntesis.

Tabla 5. Datos obtenidos de la calibración de los DSC TA Instruments y Perkin Elmer.

Material de referencia	T_{fus} K	$\Delta_{\text{fus}}H$ kJ · mol ⁻¹	T_{fus}^c K	$\Delta_{\text{fus}}H^c$ kJ · mol ⁻¹
In	431.52 ^a (-1.77)	3.253 ^a (0.033)	429.75	3.286 ± 0.013
	429.60 ^b (0.15)	3.225 ^b (0.061)		
Sn	505.11 ^a (-0.03)	7.163 ^a (0.007)	505.08	7.170 ± 0.043
	506.85 ^b (-1.77)	6.602 ^b (0.568)		

^a DSC Q2000 TA Instruments

^b DSC 8000 Perkin-Elmer

^c Tomado de la referencia 51

Pureza, temperatura y entalpía de fusión

La fracción molar, la temperatura y la entalpía de fusión de los compuestos de estudio se muestran en las tablas 6 a 9.

Tabla 6. Resultados de los experimentos por DSC del 1ADMEOH.

Experimento	m mg	x	T_{fus} K	$\Delta_{\text{fus}}H$ kJ · mol ⁻¹
1	1.6680	0.9982	389.50	20.63
2	1.8360	0.9981	389.57	20.68
3	1.1060	0.9986	389.61	20.05
4	1.3900	0.9986	389.54	20.56
5	1.5078	0.9985	389.55	20.66
		0.9984 ± 0.0003	389.55 ± 0.40	20.52 ± 0.43

Tabla 7. Resultados de los experimentos por DSC del 1ADETOH.

Experimento	$\frac{m}{\text{mg}}$	x	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	1.9781	0.9995	348.77	11.36
2	2.4687	0.9996	348.86	11.07
3	1.8901	0.9996	348.63	11.03
4	1.7780	0.9996	348.62	11.11
5	1.9458	0.9995	348.67	11.26
		0.9996 ± 0.0001	348.71 ± 0.41	11.17 ± 0.33

Tabla 8. Resultados de los experimentos por DSC del 1ADCARB.

Experimento	$\frac{m}{\text{mg}}$	x	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	1.4729	0.9992	449.06	17.60
2	2.5857	0.9992	448.89	17.73
3	2.1965	0.9992	448.93	17.71
4	2.7773	0.9992	448.91	17.83
5	2.0361	0.9993	448.91	17.70
		0.9992 ± 0.0001	448.94 ± 0.76	17.71 ± 0.71

Tabla 9. Resultados de los experimentos por DSC del 1ADACET.

Experimento	$\frac{m}{\text{mg}}$	x	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	2.2169	0.9997	410.87	23.40
2	1.3749	0.9999	410.38	23.69
3	1.8550	0.9999	410.35	23.47
4	1.8491	0.9998	410.42	23.22
5	1.7603	0.9998	410.35	23.50
		0.9998 ± 0.0001	410.47 ± 0.60	23.46 ± 0.50

Como se observa, las purezas de los compuestos son elevadas y se tiene la certeza de que las propiedades termoquímicas determinadas corresponden exclusivamente a las sustancias de interés. Las incertidumbres asociadas a los datos presentados corresponden a una distribución *t*-student con un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura $k = 2.78$.

En el caso del adamantano se realizó un barrido de prueba en el intervalo de temperatura ambiente hasta 460 K, como se muestra en el termograma de la figura 29 no se observó alguna señal que indicara la presencia de alguna impureza.

Adicionalmente, se realizaron mediciones por DSC para verificar la transición de fase sólido-sólido en el adamantano y se observó lo mostrado en la figura 30.

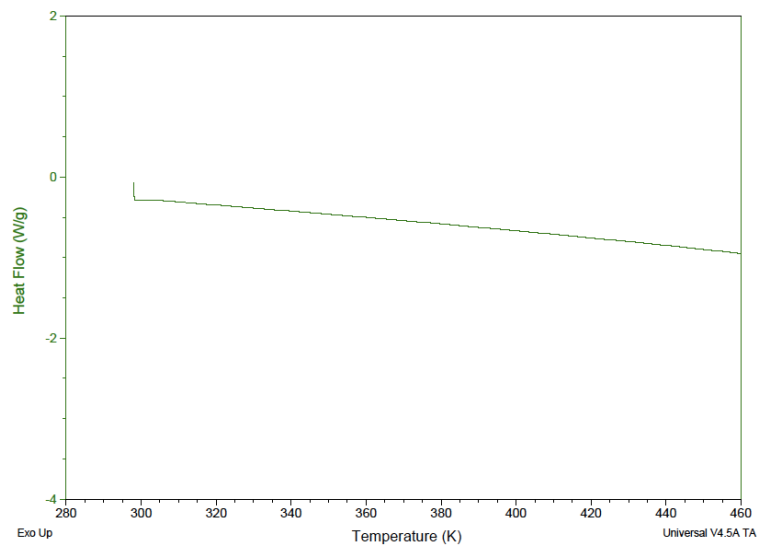


Figura 29. Termograma obtenido por DSC del adamantano.

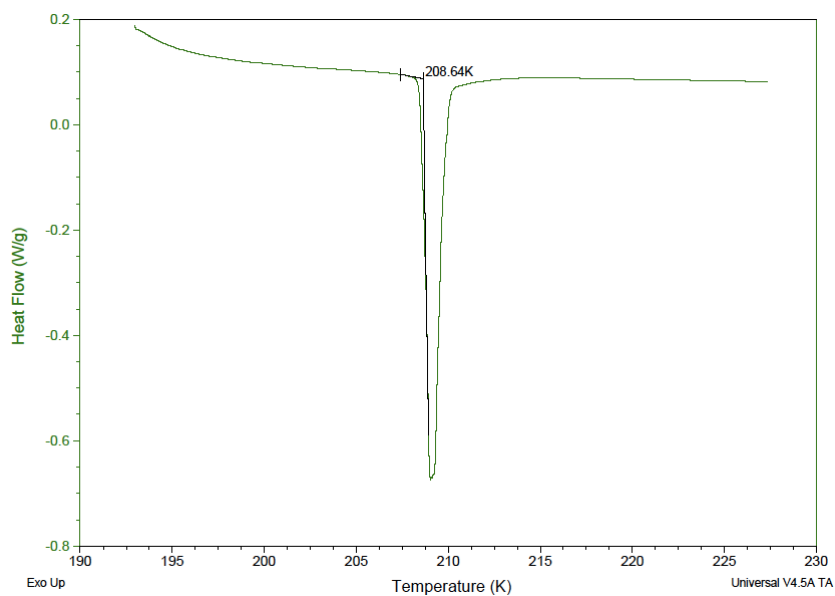


Figura 30. Transición sólido-sólido del adamantano.

De acuerdo con Bazyleva *et al.*²⁷ la transición sólido-sólido del adamantano se encuentra en 208.72 K ,^{28, 29} al compararla con la temperatura obtenida en este trabajo se encontró una diferencia de -0.08 K observándose así una buena concordancia.

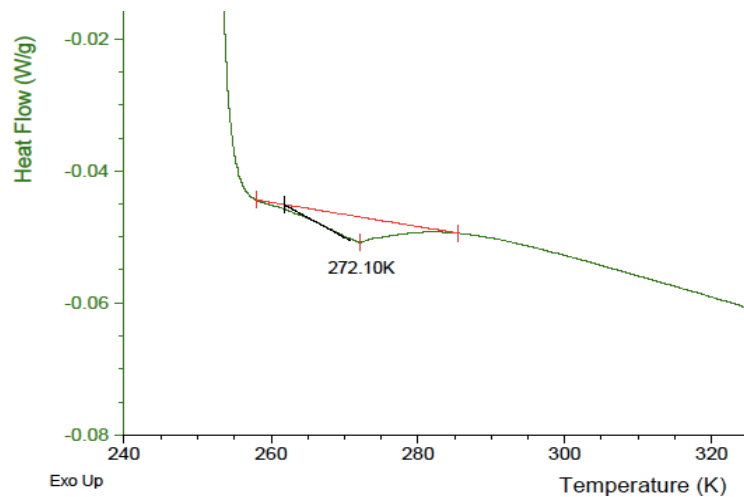


Figura 31. Transición sólido-sólido del 1-adamantanmetanol.

En el caso del compuesto 1ADMEOH durante el barrido de prueba se observó una desviación de la línea base a una temperatura de 272.10 K (figura 31) que concuerda con la transición de fase cristalina reportada por Hassine *et al.* (272.27 ± 0.69) K.³⁵ Debido a lo mencionado y lo observado acerca de los termogramas de los compuestos se descarta la presencia de algún disolvente utilizado en la recristalización hecha por el proveedor de las sustancias de estudio.

La tendencia de las temperaturas de fusión de los compuestos analizados se muestra en los termogramas mostrados en la figura 32.

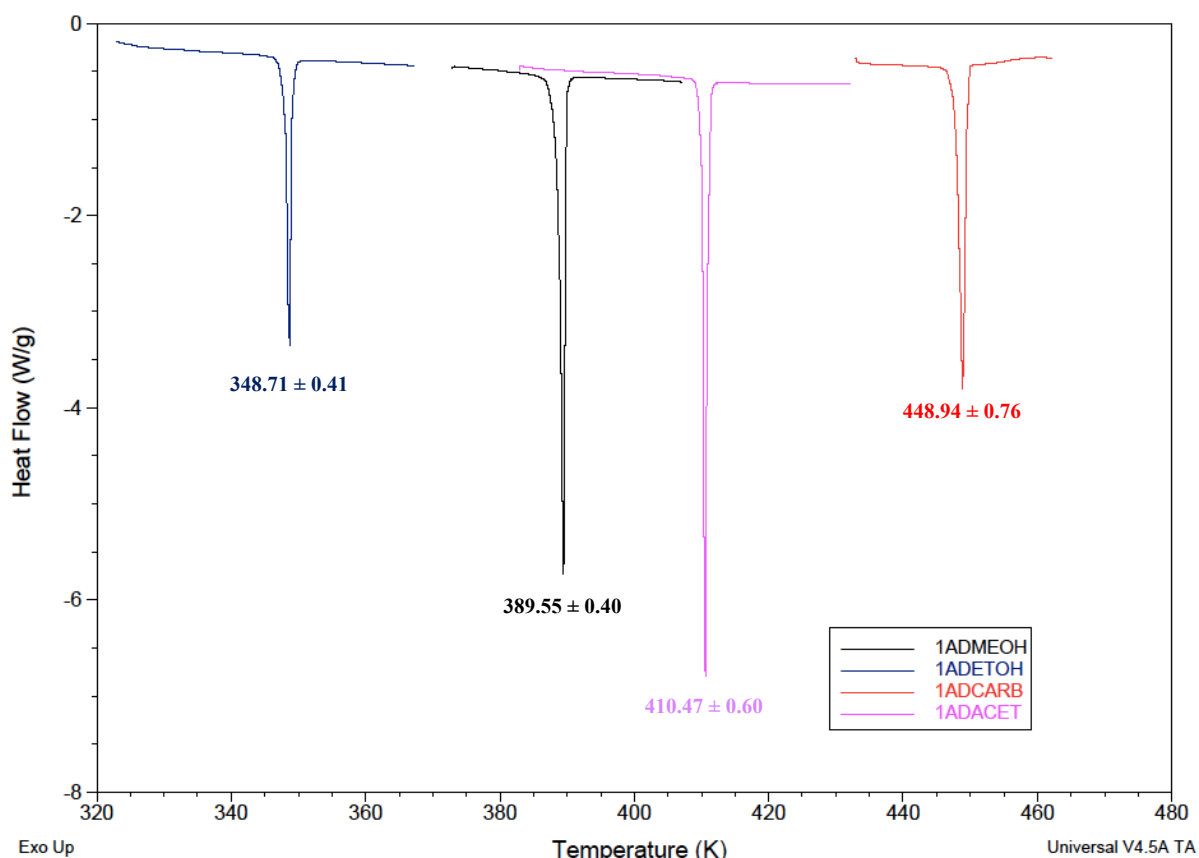


Figura 32. Tendencia de las temperaturas de fusión.

Capacidad calorífica

En la determinación de la capacidad calorífica se usó zafiro sintético ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como material de referencia, con el cual se buscó obtener el flujo de calor hacia la celda de trabajo y la constante de celda través de la comparación con los valores de la capacidad calorífica de este material a distintas temperaturas, en función de los intervalos de interés.

En la tabla 10, se muestran los valores de capacidad calorífica obtenidos para este material con el DSC Q2000 y el DSC 8000 a las temperaturas de interés y su comparación con el valor reportado en la literatura.

Tabla 10. Capacidad calorífica del zafiro sintético.

T/K	$C_p(\text{cr})$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	DSC Q2000 TA Instruments	DSC 8000 Perkin Elmer	Referencia 51
298.15	79.26	79.01	79.01
300.00	79.74	79.80	79.41
350.00	89.15	88.84	96.08

En el caso del adamantano no fue posible derivar las capacidades caloríficas en el calorímetro de Perkin Elmer debido a la pérdida de masa que presentó y al tipo de celdas usadas (por ello), únicamente se presentan los resultados de las determinaciones hechas en el calorímetro DSC Q2000. En la tabla 11 se muestra una comparación de los datos obtenidos en este trabajo de tesis con los reportados por Chang *et al.*²⁷ y Bazyleva *et al.*²⁸

Las capacidades caloríficas de los adamantanos monosustituídos obtenidas en este trabajo se muestran en las tablas 12 y 13, cada dato representa el promedio de 5 experimentos y la incertidumbre corresponde a una distribución *t*-student con un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura de $k = 2.78$.

Tabla 11. Capacidad calorífica de la fase sólida del adamantano en el intervalo (256.55 - 344.25) K.

T/K	$C_p(\text{s})$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	Este trabajo ^a	Chang <i>et al.</i> ^b	Bazyleva <i>et al.</i> ^c
256.55	162.2	159.2 (-3.0)	176.1 (13.9)
258.71	164.8	160.9 (-3.9)	177.7 (12.9)
265.30	172.9	165.2 (-7.7)	182.7 (9.8)
274.05	184.3	171.5 (-12.8)	189.4 (5.1)
282.76	196.0	178.9 (-17.1)	196.2 (0.2)
291.46	208.2	184.6 (-23.6)	203.0 (-5.2)
300.15	220.6	191.8 (-28.8)	209.8 (-10.8)
308.83	233.3	198.4 (-34.9)	216.5 (-16.8)
317.54	246.1	203.8 (-42.3)	223.4 (-22.7)
326.25	259.1	209.8 (-49.3)	230.2 (-28.9)
335.20	272.4	216.6 (-55.8)	237.2 (-35.2)
344.25	285.7	223.4 (-62.3)	244.2 (-41.5)

^a $U(C_p, \text{ADA}) = 6.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

^b Obtenido de la referencia 27.

^c Obtenido de la referencia 28.

Se observó que los datos obtenidos presentaron una diferencia desde $3.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ hasta $62.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ con Chang *et al.*²⁷ y desde $-41.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ hasta $13.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ con Bazyleva *et al.*²⁸ en el intervalo de temperatura analizado, en el gráfico de la figura 33 se muestra la tendencia de estos datos.

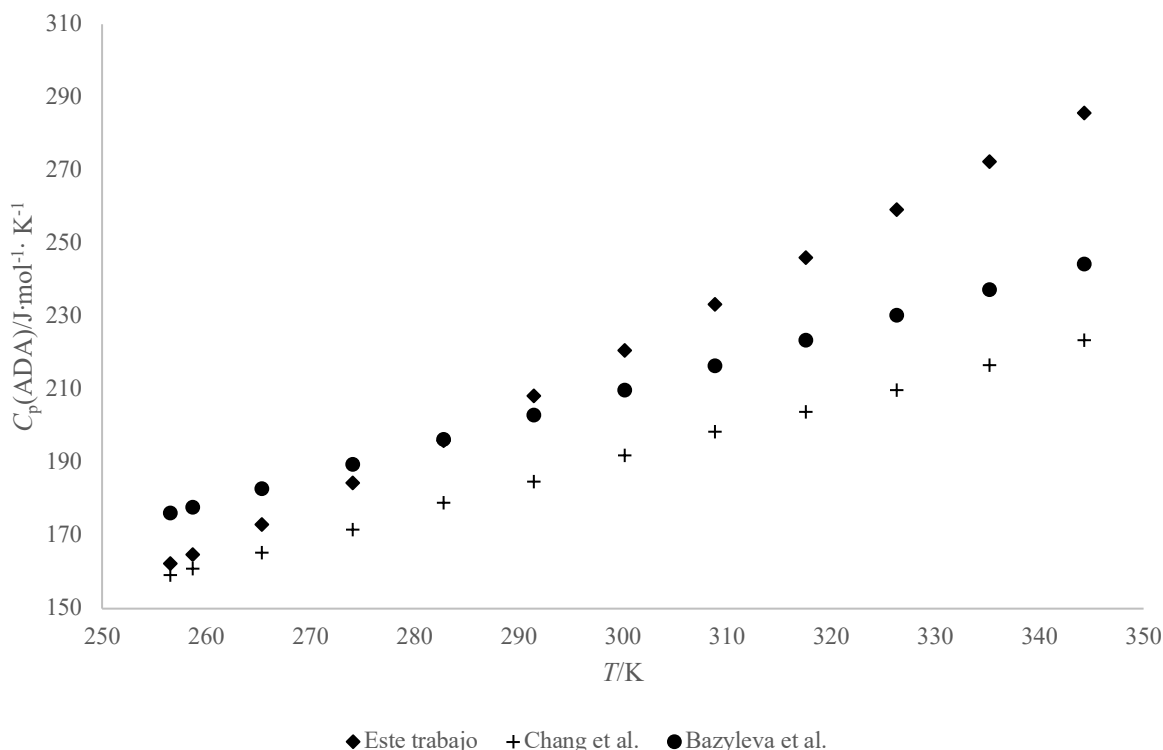


Figura 33. Capacidad calorífica del adamantano ♦ Este trabajo, + Chang et al.²⁷, • Bazyleva et al.²⁸

Los datos de capacidad calorífica ajustaron moderadamente hasta temperaturas menores a 270 K presentando errores experimentales hasta del 5% y posteriores a ellas presentaron errores porcentuales mayores al 5% respecto a los valores reportados por Chang *et al.*²⁷ y Bazyleva *et al.*²⁸ (figura 34). De acuerdo con estos autores, estas desviaciones se explican debido a la saturación del vapor generado durante el calentamiento de este compuesto.²⁸

En la figura 34 el error porcentual se obtuvo con la ecuación 38, en donde C_p^{exp} es la capacidad calorífica experimental y C_p es la capacidad calorífica de referencia (Chang *et al.*²⁷ o Bazyleva *et al.*²⁸)

$$\% \text{ Error} = \frac{C_p^{exp} - C_p}{C_p} * 100 \quad 38$$

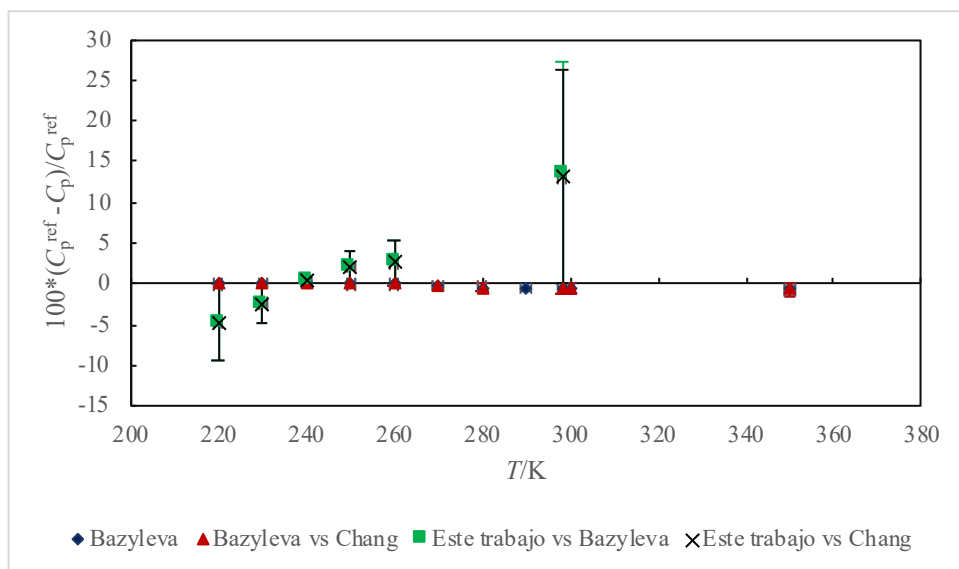


Figura 34. Error porcentual de las capacidades caloríficas del ADA.

Las diferencias observadas entre las capacidades caloríficas obtenidas con el calorímetro DSC 8000 y el DSC 2000 fueron de hasta $88.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Los datos obtenidos con el DSC de Perkin Elmer presentaron errores porcentuales menores al 1% y los obtenidos con el DSC de TA Instruments errores hasta del 5%, de acuerdo con la precisión de la técnica los datos no podrían presentar un error porcentual menor al 1% puesto que la técnica DSC considera errores porcentuales de entre el 1% al 5%.^{47, 48} Debido a esto se consideró que estadísticamente los datos obtenidos por el DSC Q2000 representaron de mejor forma las capacidades caloríficas de los compuestos analizados y por ello se utilizaron en el cálculo de las propiedades restantes en el estudio termoquímico realizado en este trabajo.

Tabla 12. Capacidades caloríficas en fase sólida obtenidas con el DSC Q2000 TA Instruments.

T/K	$C_p(s)^b$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$				
	ADA	1ADMEOH	1ADETOH	1ADCARB	1ADACET
220.00	129.2 ± 4.7	-	-	-	-
225.00	133.1 ± 4.4	-	-	-	-
230.00	138.2 ± 4.1	-	-	-	-
235.00	143.4 ± 3.9	-	-	-	-
240.00	148.5 ± 3.7	-	-	-	-
245.00	153.4 ± 3.6	-	-	-	-
250.00	158.0 ± 3.5	-	-	-	-
255.00	162.2 ± 3.3	-	-	-	-
258.15	129.2 ± 4.7	-	-	-	-

T/K	$C_p(s)^b$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$				
	ADA	1ADMEOH	1ADETOH	1ADCARB	1ADACET
260.00	166.0 ± 3.3	-	-	-	-
263.15	-	-	194.0 ± 3.3	183.2 ± 5.1	208.7 ± 9.6
265.00	169.4 ± 3.2	-	-	-	-
268.15	-	-	203.8 ± 3.3	187.0 ± 4.9	209.9 ± 8.8
273.15	-	-	214 ± 3.0	191.1 ± 4.9	213.5 ± 7.6
278.15	-	-	224.0 ± 2.7	194.6 ± 5.0	217.3 ± 6.6
283.15	-	240.2 ± 5.2	233.6 ± 2.5	198.9 ± 5.2	220.4 ± 5.5
288.15	-	244.7 ± 4.9	243.0 ± 2.3	204.0 ± 5.6	224.3 ± 5.0
293.15	-	251.7 ± 4.6	252.5 ± 2.3	209.7 ± 5.8	229.3 ± 4.3
298.15	218.2 ± 4.9	259.6 ± 4.1	262.7 ± 2.8	215.5 ± 6.2	235.2 ± 4.0
303.15	-	268.1 ± 3.7	273.3 ± 2.9	221.2 ± 6.7	241.4 ± 4.0
308.15	-	276.9 ± 3.2	284.3 ± 3.4	227.0 ± 7.3	247.6 ± 4.1
313.15	-	285.9 ± 2.7	295.4 ± 3.7	232.5 ± 7.7	253.6 ± 4.6
318.15	-	294.7 ± 2.3	306.7 ± 4.1	238.3 ± 8.0	259.3 ± 5.0
323.15	-	303.7 ± 1.9	317.8 ± 4.5	243.6 ± 8.7	265.2 ± 5.6
328.15	-	312.9 ± 1.4	329.5 ± 4.7	249.3 ± 9.1	270.6 ± 6.2
333.15	-	322.1 ± 1.3	341.6 ± 4.9	254.9 ± 9.5	276.5 ± 6.9
338.15	-	331.6 ± 1.1	355.4 ± 5.0	260.6 ± 10.0	282.1 ± 7.8
343.15	-	341.7 ± 1.6	382.7 ± 3.0	266.3 ± 10.5	287.8 ± 8.7
348.15	-	351.9 ± 1.8	-	272.2 ± 11.1	293.7 ± 9.7
353.15	-	362.3 ± 2.4	-	278.0 ± 11.6	299.7 ± 10.6
358.15	-	373.4 ± 2.4	-	283.8 ± 12.3	305.7 ± 11.6
363.15	-	-	-	289.7 ± 13.1	311.7 ± 12.6
368.15	-	-	-	296.1 ± 13.9	317.7 ± 13.5
373.15	-	-	-	301.9 ± 14.7	323.9 ± 14.9

En las tablas 12 y 13 se observa que las capacidades caloríficas del compuesto 1ADMEOH se reportan a partir de 283.15 K, esto debido a que la transición sólido-sólido se presenta en el intervalo de 260 K a 280 K.

Tabla 13. Capacidades caloríficas en fase sólida obtenidas con el DSC 8000 Perkin Elmer.

T/K	$C_p(s)^b$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$			
	1ADMEOH	1ADETOH	1ADCARB	1ADACET
263.15	-	227.2 ± 1.5	191.1 ± 0.9	204.0 ± 0.9
268.15	-	230.8 ± 1.5	194.7 ± 0.9	207.9 ± 0.9
273.15	-	234.4 ± 1.6	200.1 ± 0.9	211.8 ± 0.9
278.15	-	238.0 ± 1.6	203.7 ± 0.9	215.6 ± 0.9

T/K	$C_p(s)^b$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$			
	1ADMEOH	1ADETOH	1ADCARB	1ADACET
283.15	205.0 ± 0.8	241.6 ± 1.6	207.3 ± 0.9	221.5 ± 1.0
288.15	210.1 ± 0.8	245.2 ± 1.7	212.7 ± 0.9	225.4 ± 1.0
293.15	214.2 ± 1.2	250.6 ± 1.8	216.3 ± 0.9	229.2 ± 1.0
298.15	221.3 ± 1.0	256.0 ± 1.9	219.9 ± 1.0	235.1 ± 1.1
303.15	227.4 ± 1.0	259.6 ± 1.9	225.3 ± 0.9	239.0 ± 1.2
308.15	232.9 ± 1.1	266.8 ± 2.2	228.9 ± 0.9	244.8 ± 1.4
313.15	237.9 ± 1.1	272.2 ± 2.4	234.3 ± 1.1	248.7 ± 1.3
318.15	243.1 ± 1.1	277.6 ± 2.5	237.9 ± 1.0	254.5 ± 1.4
323.15	248.8 ± 1.0	284.9 ± 2.8	241.5 ± 1.2	258.4 ± 1.6
328.15	254.5 ± 1.1	292.1 ± 2.5	246.9 ± 1.2	262.3 ± 1.7
333.15	259.5 ± 1.1	301.1 ± 3.0	250.5 ± 1.4	268.1 ± 1.7
338.15	264.4 ± 1.1	311.9 ± 3.0	254.1 ± 1.1	273.9 ± 1.9
343.15	269.7 ± 1.2	342.6 ± 7.9	259.5 ± 1.2	277.8 ± 1.8
348.15	273.5 ± 1.3	-	263.2 ± 1.3	283.6 ± 2.0
353.15	279.0 ± 1.3	-	266.8 ± 1.1	287.5 ± 1.9
358.15	285.2 ± 1.2	-	270.4 ± 1.1	293.3 ± 2.0
363.15	-	-	274.0 ± 1.4	297.2 ± 2.1
368.15	-	-	277.6 ± 1.4	301.1 ± 2.1
373.15	-	-	283.0 ± 1.1	306.9 ± 1.9
378.15	-	-	-	-
383.15	-	-	-	-
388.15	-	-	-	-
393.15	-	-	-	-

Para 1ADETOH, solo se midieron las capacidades caloríficas en fase líquida con el calorímetro DSC Q2000, las cuales se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Capacidad calorífica de la fase líquida del 1ADETOH.

T/K	$C_p(l)^b$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
360.15	426.1 ± 8.0
361.15	426.4 ± 8.0
362.15	427.0 ± 8.0
363.15	427.6 ± 8.0
364.15	428.6 ± 8.1
365.15	429.6 ± 8.3
366.15	430.7 ± 8.3
367.15	432.0 ± 8.2

T/K	$C_p(l)^b$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
368.15	433.4 ± 8.4
369.15	434.6 ± 8.4

Los datos obtenidos sirvieron para obtener las ecuaciones de capacidad calorífica que se muestran en la tabla 15, misma que se utilizó en las correcciones a 298.15 K de la entalpía de sublimación.

Tabla 15. Ecuaciones de capacidad calorífica de los compuestos de interés.

Compuesto	Intervalo	Ecuación ^a	r^2
ADA	(258 – 373) K	$C_p(s)^{b,c} / J \cdot mol^{-1} K^{-1} = 491.990 - 5.125 (T/K) + 2.029 \times 10^{-2} (T/K)^2 - 2.074 \times 10^{-5} (T/K)^3$	0.9999
1ADMEOH	(283.15 – 358.15) K	$C_p(s)^{b,d} / J \cdot mol^{-1} K^{-1} = 1290.928 - 11.312 (T/K) + 3.589 \times 10^{-2} (T/K)^2 - 3.202 \times 10^{-5} (T/K)^3$	0.9998
1ADETOH	(263.15 – 343.15) K	$C_p(s)^{b,e} / J \cdot mol^{-1} K^{-1} = -4998.253 + 50.533 (T/K) - 0.168 (T/K)^2 + 1.932 \times 10^{-4} (T/K)^3$	0.9985
	(360.15 – 369.15) K	$C_p(l)^{b,f} / J \cdot mol^{-1} K^{-1} = 235651.720 - 1913.659 (T/K) + 5.186 (T/K)^2 - 4.681 \times 10^{-3} (T/K)^3$	0.9997
1ADCARB	(263.15 – 373.15) K	$C_p(s)^{b,g} / J \cdot mol^{-1} K^{-1} = 754.409 - 6.705 (T/K) + 2.322 \times 10^{-2} (T/K)^2 - 2.279 \times 10^{-5} (T/K)^3$	0.9997
1ADACET	(263.15 – 373.15) K	$C_p(s)^{b,h} / J \cdot mol^{-1} K^{-1} = 1111.813 - 9.853 (T/K) + 3.308 \times 10^{-2} (T/K)^2 - 3.295 \times 10^{-5} (T/K)^3$	0.9995

^a Incertidumbre estándar $u(p) = 1$ kPa, $u(T) = 0.1$ K. ^b Incertidumbre expandida para un nivel de confianza de 0.95 y $k=2.75$. ^c Incertidumbre expandida $U(C_p, ADA) = 6.6 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$. ^d Incertidumbre expandida $U(C_p, 1ADMEOH) = 3.0 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$. ^e Incertidumbre expandida $U(C_p, 1ADETOH) = 3.4 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$. ^f Incertidumbre expandida $U(C_p, 1ADETOH) = 8.1 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$. ^g Incertidumbre expandida $U(C_p, 1ADCARB) = 3.7 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$. ^h Incertidumbre expandida $U(C_p, 1ADACET) = 7.7 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$.

En la figura 35 se muestran las capacidades caloríficas de las sustancias analizadas en función de la temperatura.

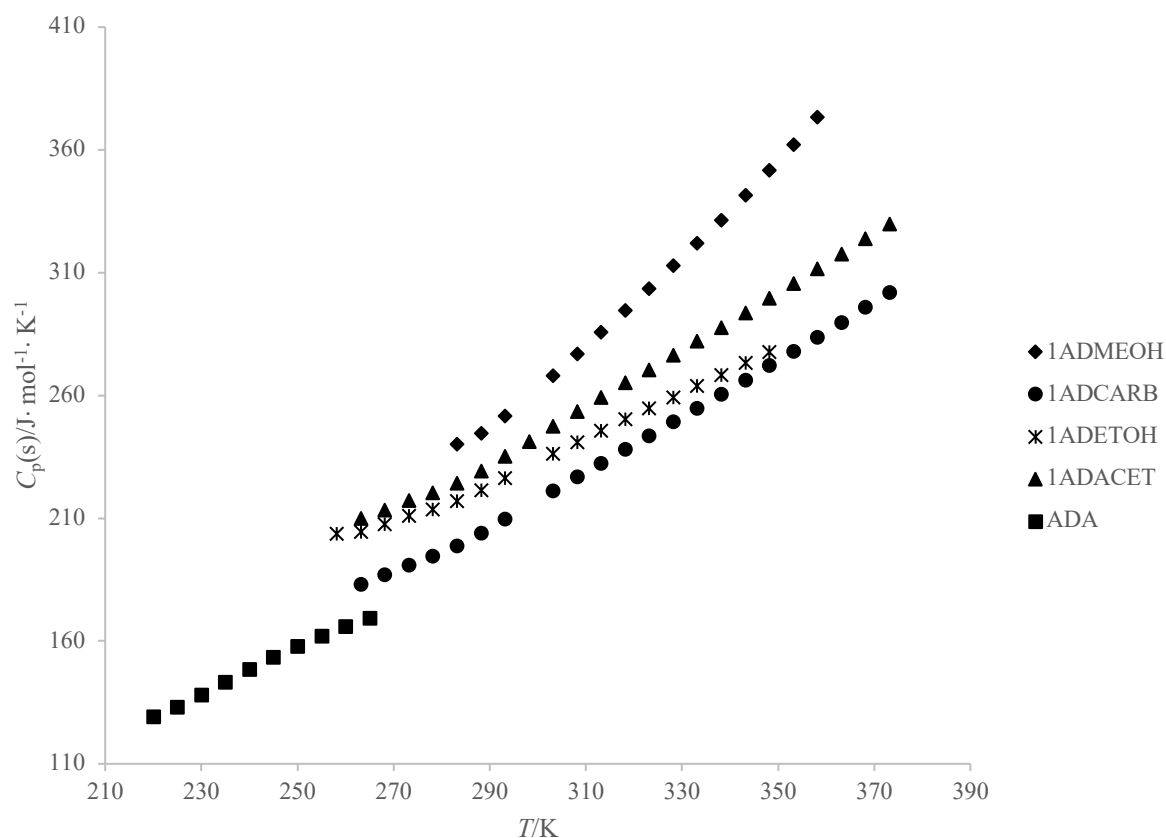


Figura 35. Capacidades caloríficas de los compuestos analizados.

Se esperaría que la tendencia de esta propiedad en los compuestos de estudio sea: $ADA < 1ADMEOH < 1ADETOH < 1ADCARB < ADACET$. Sin embargo las características de las interacciones intermoleculares modifican este comportamiento. Los datos obtenidos de capacidad calorífica mostraron que la relación de orden de esta propiedad es: $ADA < 1ADCARB < 1ADETOH < 1ADACET < 1ADMEOH$.

Este tipo de compuestos presenta interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno con ello modificarían su capacidad calorífica y posiblemente en el 1AMEOH influyan en mayor grado.

Termogravimetría

Los gráficos representativos de los experimentos por medio de termogravimetría (figura 36) de las sustancias de interés se obtuvieron a valores menores que las temperaturas de fusión para analizar la velocidad de pérdida de masa durante su sublimación, solo en el caso del 1ADETOH

se requirió del análisis del proceso de vaporización ya que los datos obtenidos no mostraron un buen ajuste lineal.

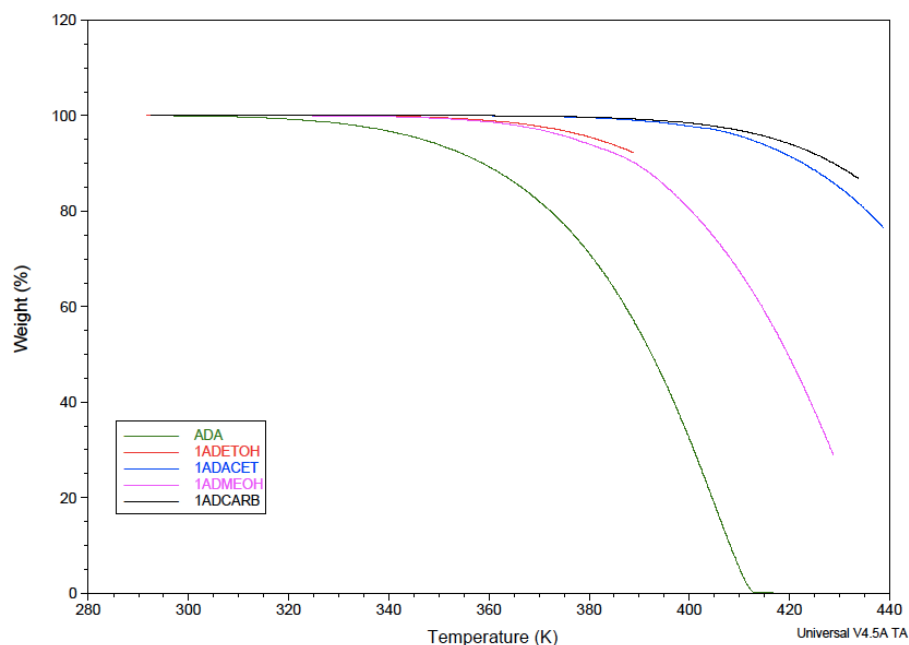


Figura 36. Termogramas obtenidos por TGA de los compuestos analizados.

Los datos obtenidos mediante termogravimetría se muestran en las tablas 16 a 20, en ellas se enlistan datos de temperatura, velocidad de pérdida de masa y entalpía de sublimación a la temperatura media experimental de los compuestos analizados.

Las ecuaciones presentadas en dichas tablas corresponden al ajuste lineal realizado de acuerdo con la ecuación 22.

Las entalpías de sublimación mostradas al final de cada tabla corresponden al promedio ponderado de los datos obtenidos, la incertidumbre asociada a estos datos es una incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura $k = 2.78$.

Tabla 16. Datos experimentales del ADA obtenidos por termogravimetría.^a

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K^{-1}	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
Serie 1			
310.0	0.934	3.226	-15.055
312.0	1.079	3.205	-14.905
314.0	1.249	3.185	-14.752
316.0	1.438	3.165	-14.604

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ kg · s ⁻¹	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K ⁻¹	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
318.0	1.648	3.145	-14.462
320.0	1.862	3.125	-14.333
322.0	2.192	3.106	-14.164
324.0	2.466	3.086	-14.040
326.0	2.802	3.067	-13.906
328.0	3.203	3.049	-13.766
330.0	3.605	3.030	-13.642
Serie 2			
310.0	0.863	3.226	-15.134
312.0	1.006	3.205	-14.974
314.0	1.164	3.185	-14.822
316.0	1.344	3.165	-14.672
318.0	1.548	3.145	-14.524
320.0	1.767	3.125	-14.386
322.0	2.010	3.106	-14.250
324.0	2.297	3.086	-14.111
326.0	2.598	3.067	-13.981
328.0	2.945	3.049	-13.850
330.0	3.325	3.030	-13.723
Serie 3			
310.0	0.862	3.226	-15.135
312.0	1.015	3.205	-14.965
314.0	1.193	3.185	-14.798
316.0	1.319	3.165	-14.691
318.0	1.565	3.145	-14.513
320.0	1.825	3.125	-14.353
322.0	2.042	3.106	-14.235
324.0	2.359	3.086	-14.084
326.0	2.667	3.067	-13.955
328.0	2.983	3.049	-13.837
330.0	3.413	3.030	-13.696
Serie 4			
310.0	0.835	3.226	-15.166
312.0	0.975	3.205	-15.005
314.0	1.121	3.185	-14.860
316.0	1.300	3.165	-14.705
318.0	1.487	3.145	-14.564
320.0	1.711	3.125	-14.418
322.0	1.941	3.106	-14.286
324.0	2.212	3.086	-14.149
326.0	2.508	3.067	-14.017
328.0	2.830	3.049	-13.890
330.0	3.196	3.030	-13.762
Serie 5			
310.0	0.859	3.226	-15.139

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ kg · s ⁻¹	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K ⁻¹	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
312.0	0.989	3.205	-14.991
314.0	1.159	3.185	-14.826
316.0	1.328	3.165	-14.684
318.0	1.538	3.145	-14.531
320.0	1.756	3.125	-14.392
322.0	2.003	3.106	-14.254
324.0	2.294	3.086	-14.112
326.0	2.606	3.067	-13.979
328.0	2.959	3.049	-13.845
330.0	3.342	3.030	-13.718
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 8.3-7232.4/T; r^2=0.99966; \sigma_a=0.4; \sigma_b=113.9; \Delta_{cr}^g H_m(320.0)/kJ \cdot mol^{-1} = 60.1 \pm 0.5$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 8.1-7180.6/T; r^2=0.99964; \sigma_a=0.1; \sigma_b=45.6; \Delta_{cr}^g H_m(320.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 59.7 \pm 0.4$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 8.4-7301.1/T; r^2=0.99896; \sigma_a=0.2; \sigma_b=78.4; \Delta_{cr}^g H_m(320.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 60.7 \pm 0.7$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 8.0-7147.7/T; r^2=0.99965; \sigma_a=0.3; \sigma_b=88.3; \Delta_{cr}^g H_m(320.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 59.4 \pm 0.7$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 8.3-7264.1/T; r^2=0.99973; \sigma_a=0.1; \sigma_b=40.0; \Delta_{cr}^g H_m(320.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 60.4 \pm 0.3$			
$\langle \Delta_{cr}^g H_m(320.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 60.1 \pm 1.1$			

^aIncertidumbre expandida con un nivel de confianza del 0.95 y un factor de cobertura $k=2.78$.

Tabla 17. Datos experimentales del 1ADMEOH obtenidos por termogravimetría.^a

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ kg · s ⁻¹	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K ⁻¹	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
Serie 1			
348	1.040	2.874	-14.832
350	1.232	2.857	-14.657
352	1.455	2.841	-14.485
354	1.685	2.825	-14.332
356	1.989	2.809	-14.160
358	2.337	2.793	-13.994
360	2.704	2.778	-13.843
362	3.158	2.762	-13.682
364	3.635	2.747	-13.536
366	4.221	2.732	-13.381
368	4.831	2.717	-13.240
Serie 2			
348	1.073	2.874	-14.801
350	1.262	2.857	-14.632
352	1.481	2.841	-14.467
354	1.741	2.825	-14.300
356	2.052	2.809	-14.130

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ kg · s ⁻¹	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K ⁻¹	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
358	2.394	2.793	-13.970
360	2.792	2.778	-13.810
362	3.244	2.762	-13.655
364	3.753	2.747	-13.504
366	4.352	2.732	-13.350
368	5.010	2.717	-13.204
Serie 3			
348	1.072	2.874	-14.801
350	1.262	2.857	-14.633
352	1.498	2.841	-14.455
354	1.771	2.825	-14.283
356	2.051	2.809	-14.130
358	2.415	2.793	-13.961
360	2.811	2.778	-13.804
362	3.276	2.762	-13.645
364	3.809	2.747	-13.489
366	4.402	2.732	-13.339
368	5.048	2.717	-13.196
Serie 4			
348	1.064	2.874	-14.809
350	1.271	2.857	-14.625
352	1.496	2.841	-14.457
354	1.761	2.825	-14.288
356	2.066	2.809	-14.123
358	2.391	2.793	-13.971
360	2.824	2.778	-13.799
362	3.258	2.762	-13.651
364	3.806	2.747	-13.490
366	4.393	2.732	-13.341
368	5.061	2.717	-13.194
Serie 5			
348	1.111	2.874	-14.603
350	1.300	2.857	-14.434
352	1.530	2.841	-14.263
354	1.805	2.825	-14.105
356	2.103	2.809	-13.936
358	2.477	2.793	-13.780
360	2.879	2.778	-13.626
362	3.337	2.762	-13.472
364	3.872	2.747	-13.325
366	4.460	2.732	-13.175
368	5.155	2.717	-14.603
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.4 - 10168.6/T$; $r^2=0.99987$; $\sigma_a=0.1$; $\sigma_b=39.3$; $\Delta_{cr}^g H_m(358.0\text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 84.5 \pm 0.3$			

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K^{-1}	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.6-10216.7/T; r^2=0.99991; \sigma_a=0.1; \sigma_b=31.6; \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(358.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 84.9 \pm 0.3$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.7-10268.8/T; r^2=0.99984; \sigma_a=0.1; \sigma_b=43.8; \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(358.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 85.4 \pm 0.4$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.7-10273.9/T; r^2=0.99982; \sigma_a=0.1; \sigma_b=46.2; \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(358.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 85.4 \pm 0.4$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.5-10181.9/T; r^2=0.99989; \sigma_a=0.1; \sigma_b=35.7; \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(358.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 84.7 \pm 0.3$			
$\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(358.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 84.9 \pm 1.0$			

^aIncertidumbre expandida con un nivel de confianza del 0.95 y un factor de cobertura $k=2.78$.

Tabla 18. Datos experimentales del 1ADETOH obtenidos por termogravimetría.^a

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K^{-1}	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
Serie 1			
350	0.766	2.857	-15.132
352	0.892	2.841	-14.974
354	1.019	2.825	-14.835
356	1.189	2.809	-14.675
358	1.376	2.793	-14.524
360	1.547	2.778	-14.401
362	1.802	2.762	-14.243
364	2.046	2.747	-14.110
366	2.338	2.732	-13.972
368	2.646	2.717	-13.842
370	3.018	2.703	-13.705
Serie 2			
350	0.802	2.857	-15.086
352	0.927	2.841	-14.935
354	1.065	2.825	-14.791
356	1.224	2.809	-14.646
358	1.401	2.793	-14.506
360	1.613	2.778	-14.359
362	1.857	2.762	-14.212
364	2.133	2.747	-14.069
366	2.396	2.732	-13.947
368	2.735	2.717	-13.809
370	3.099	2.703	-13.679
Serie 3			
350	0.780	2.857	-15.114
352	0.901	2.841	-14.963
354	1.040	2.825	-14.815
356	1.219	2.809	-14.650
358	1.389	2.793	-14.514

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K^{-1}	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
360	1.611	2.778	-14.360
362	1.833	2.762	-14.226
364	2.088	2.747	-14.090
366	2.388	2.732	-13.950
368	2.698	2.717	-13.823
370	3.069	2.703	-13.688
Serie 4			
350	0.804	2.857	-15.083
352	0.930	2.841	-14.932
354	1.086	2.825	-14.772
356	1.232	2.809	-14.640
358	1.426	2.793	-14.488
360	1.631	2.778	-14.348
362	1.862	2.762	-14.210
364	2.117	2.747	-14.076
366	2.405	2.732	-13.943
368	2.723	2.717	-13.813
370	3.090	2.703	-13.682
Serie 5			
350	0.837	2.857	-15.043
352	0.970	2.841	-14.890
354	1.119	2.825	-14.741
356	1.282	2.809	-14.600
358	1.495	2.793	-14.440
360	1.701	2.778	-14.306
362	1.951	2.762	-14.163
364	2.217	2.747	-14.030
366	2.521	2.732	-13.896
368	2.864	2.717	-13.763
370	3.245	2.703	-13.633
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 11.2-9214.6/T; r^2=0.99983; \sigma_a=0.2; \sigma_b=64.3; \Delta_l^g H_m(360.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 76.6 \pm 0.5$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 11.0-9130.1/T; r^2=0.99990; \sigma_a=0.3; \sigma_b=99.3; \Delta_l^g H_m(360.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 75.9 \pm 0.8$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 11.3-9232.8/T; r^2=0.99970; \sigma_a=0.2; \sigma_b=56.8; \Delta_l^g H_m(360.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 76.8 \pm 0.5$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 10.8-9053.0/T; r^2=0.99979; \sigma_a=0.1; \sigma_b=50.3; \Delta_l^g H_m(360.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 75.2 \pm 0.4$			
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 11.0-9124.9/T; r^2=0.99985; \sigma_a=0.2; \sigma_b=84.0; \Delta_l^g H_m(360.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 75.9 \pm 0.7$			
$\langle \Delta_l^g H_m(360.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 76.0 \pm 0.6$			

^aIncertidumbre expandida con un nivel de confianza del 0.95 y un factor de cobertura $k=2.78$.

Tabla 19. Datos experimentales del 1ADCARB obtenidos por termogravimetría.^a

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K^{-1}	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
Serie 1			
372	0.393	2.688	-15.739
374	0.474	2.674	-15.545
376	0.544	2.660	-15.402
378	0.639	2.646	-15.236
380	0.737	2.632	-15.089
382	0.855	2.618	-14.934
384	0.988	2.604	-14.784
386	1.140	2.591	-14.636
388	1.310	2.577	-14.492
390	1.522	2.564	-14.337
392	1.736	2.551	-14.200
Serie 2			
372	0.427	2.688	-15.655
374	0.472	2.674	-15.550
376	0.564	2.660	-15.366
378	0.647	2.646	-15.224
380	0.768	2.632	-15.047
382	0.869	2.618	-14.919
384	1.050	2.604	-14.723
386	1.187	2.591	-14.596
388	1.363	2.577	-14.452
390	1.566	2.564	-14.309
392	1.800	2.551	-14.164
Serie 3			
372	0.368	2.688	-15.804
374	0.435	2.674	-15.630
376	0.494	2.660	-15.500
378	0.591	2.646	-15.315
380	0.680	2.632	-15.168
382	0.788	2.618	-15.016
384	0.915	2.604	-14.861
386	1.052	2.591	-14.717
388	1.207	2.577	-14.574
390	1.390	2.564	-14.428
392	1.596	2.551	-14.285
Serie 4			
372	0.399	2.688	-15.724
374	0.455	2.674	-15.587
376	0.533	2.660	-15.422
378	0.626	2.646	-15.257
380	0.723	2.632	-15.107
382	0.875	2.618	-14.912

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K^{-1}	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
384	0.962	2.604	-14.811
386	1.131	2.591	-14.645
388	1.301	2.577	-14.499
390	1.487	2.564	-14.360
392	1.709	2.551	-14.216
Serie 5			
372	0.407	2.688	-15.703
374	0.465	2.674	-15.564
376	0.552	2.660	-15.388
378	0.641	2.646	-15.234
380	0.746	2.632	-15.077
382	0.851	2.618	-14.939
384	0.997	2.604	-14.775
386	1.155	2.591	-14.623
388	1.330	2.577	-14.477
390	1.531	2.564	-14.331
392	1.772	2.551	-14.180
$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.1-11086.8/T; r^2=0.99956; \sigma_a=0.2; \sigma_b=77.2; \Delta_{cr}^g H_m(382.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 92.2 \pm 0.6$ $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.1-11072.8/T; r^2=0.99903; \sigma_a=0.3; \sigma_b=115.1; \Delta_{cr}^g H_m(382.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 92.1 \pm 1.0$ $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 13.9-11035.4/T; r^2=0.99967; \sigma_a=0.2; \sigma_b=67.2; \Delta_{cr}^g H_m(382.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 91.7 \pm 0.6$ $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.0-11070.8/T; r^2=0.99914; \sigma_a=0.3; \sigma_b=108.6; \Delta_{cr}^g H_m(382.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 92.0 \pm 0.9$ $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.2-11113.4/T; r^2=0.99980; \sigma_a=0.1; \sigma_b=51.9; \Delta_{cr}^g H_m(382.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 92.4 \pm 0.4$			
$\langle \Delta_{cr}^g H_m(382.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 92.2 \pm 1.7$			

^aIncertidumbre expandida con un nivel de confianza del 0.95 y un factor de cobertura $k=2.78$.

Tabla 20. Datos experimentales del 1ADACET obtenidos por termogravimetría.^a

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K^{-1}	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
Serie 1			
374	0.384	2.674	-15.756
376	0.454	2.660	-15.583
378	0.530	2.646	-15.424
380	0.631	2.632	-15.244
382	0.738	2.618	-15.081
384	0.866	2.604	-14.916
386	0.999	2.591	-14.768
388	1.188	2.577	-14.590
390	1.380	2.564	-14.435
392	1.609	2.551	-14.276
394	1.832	2.538	-14.141

T/K	$\frac{\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
Serie 2			
374	0.396	2.674	-15.726
376	0.474	2.660	-15.540
378	0.553	2.646	-15.380
380	0.662	2.632	-15.196
382	0.765	2.618	-15.045
384	0.874	2.604	-14.908
386	1.052	2.591	-14.716
388	1.203	2.577	-14.578
390	1.460	2.564	-14.379
392	1.648	2.551	-14.253
394	1.889	2.538	-14.111
Serie 3			
374	0.395	2.674	-15.919
376	0.466	2.660	-15.727
378	0.539	2.646	-15.557
380	0.669	2.632	-15.406
382	0.741	2.618	-15.184
384	0.892	2.604	-15.078
386	1.037	2.591	-14.887
388	1.212	2.577	-14.731
390	1.420	2.564	-14.570
392	1.615	2.551	-14.406
394	1.907	2.538	-14.273
Serie 4			
374	0.410	2.674	-15.691
376	0.480	2.660	-15.527
378	0.565	2.646	-15.359
380	0.669	2.632	-15.185
382	0.784	2.618	-15.021
384	0.920	2.604	-14.857
386	1.076	2.591	-14.694
388	1.259	2.577	-14.532
390	1.461	2.564	-14.378
392	1.704	2.551	-14.219
394	1.970	2.538	-14.069
Serie 5			
374	0.414	2.674	-15.680
376	0.490	2.660	-15.507
378	0.585	2.646	-15.325
380	0.714	2.632	-15.120
382	0.815	2.618	-14.983
384	0.973	2.604	-14.800
386	1.109	2.591	-14.664
388	1.293	2.577	-14.505

T/K	$\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^9$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ K^{-1}	$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$
390	1.479	2.564	-14.366
392	1.714	2.551	-14.213
394	1.991	2.538	-14.058

 $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 16.2 - 11936.2/T$; $r^2 = 0.99986$; $\sigma_a = 0.1$; $\sigma_b = 46.7$; $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(384.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 99.6 \pm 0.4$
 $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 16.0 - 11868.5/T$; $r^2 = 0.99910$; $\sigma_a = 0.3$; $\sigma_b = 118.9$; $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(384.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 99.1 \pm 0.9$
 $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 16.1 - 11902.4/T$; $r^2 = 0.99911$; $\sigma_a = 0.3$; $\sigma_b = 118.2$; $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(384.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 99.4 \pm 1.0$
 $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 16.3 - 11953.6/T$; $r^2 = 0.99997$; $\sigma_a = 0.1$; $\sigma_b = 21.5$; $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(384.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 99.8 \pm 0.2$
 $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 15.9 - 11820.6/T$; $r^2 = 0.99869$; $\sigma_a = 0.4$; $\sigma_b = 142.9$; $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(384.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 98.7 \pm 1.2$

 $\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(384.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 99.7 \pm 0.9$

^aIncertidumbre expandida con un nivel de confianza del 0.95 y un factor de cobertura $k=2.78$.

Entalpía de sublimación a $T=298.15 \text{ K}$

Las entalpías de sublimación a 298.15 K fueron calculadas de acuerdo con la ecuación de Kirchoff, tal como se representa en el diagrama de la figura 37.

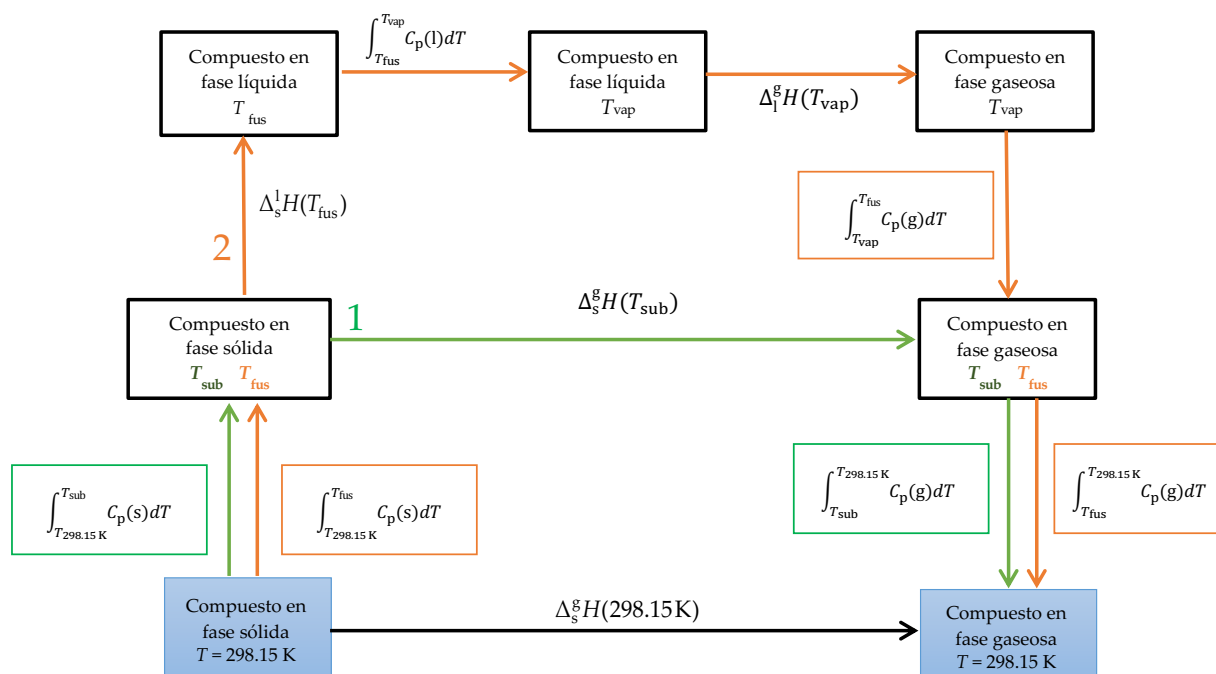


Figura 37. Rutas teóricas para calcular $\Delta_{\text{sub}}^{\text{g}} H(298.15 \text{ K})$.

En la figura 37 se muestran dos caminos posibles para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K, el primero (verde) corresponde a un compuesto que presenta el proceso de sublimación durante el intervalo de temperatura de análisis y el segundo (anaranjado) a un compuesto que no sublima antes de la temperatura de fusión y por ello requiere vaporizarse.

Ya que la entalpía es una función de estado, no importa la trayectoria que se tome para llegar al estado final, por ello es posible determinar la entalpía de sublimación a través de las rutas descritas.

En las ecuaciones 39 y 40 se muestran las ecuaciones para el cálculo de las entalpías de sublimación a 298.15 K de acuerdo con las rutas trazadas en la figura 37.

$$\text{Ruta 1: } \Delta_s^g H(298.15 \text{ K}) = \Delta_s^g H(T_{\text{sub}}) + \int_{T_{298.15 \text{ K}}}^{T_{\text{sub}}} [C_p(\text{cr}) - C_p(\text{g})] dT \quad 39$$

$$\text{Ruta 2: } \Delta_s^g H(298.15 \text{ K}) = \Delta_l^g H(T_{\text{vap}}) + \Delta_s^l H(T_{\text{fus}}) + \int_{T_{298.15 \text{ K}}}^{T_{\text{fus}}} [C_p(\text{cr}) - C_p(\text{g})] dT + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} [C_p(\text{l}) - C_p(\text{g})] dT \quad 40$$

Tabla 21. ^aIntegrales de C_p , Entalpías de transición de fase a T_{tr} , entalpías de sublimación a 298.15 K de los compuestos de estudio.

Compuesto	$\frac{\int_{298.15 \text{ K}}^{T_{\text{sub}}} C_p(\text{s}) dT^b}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_p(\text{l}) dT^b}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\int_{T_{\text{sub}}}^{298.15 \text{ K}} C_p(\text{g}) dT^c}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\int_{T_{\text{tr}}}^{T_{\text{fus}}} C_p(\text{g}) dT^c}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m(T_{\text{tr}})^d}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m(298.15 \text{ K})^e}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Ref.
						59.13 ± 0.91	28
						59.3 ± 0.2	31
						59.4 ± 0.2	30
						59.1 ± 0.9	34
						59.1	68, 74
ADA	-	-	-	-		58.45	69, 74
						52.6	70, 74
						54.8	71, 74
						59.5	7, 74
						59.6	72, 74
						62.3	73, 74
	5.1 ± 2.1 ^f		-3.4		60.1 ± 1.1 ^f	61.8 ± 2.4 ^f	-
1ADMEOH	18.7 ± 3.5 ^f	-	-12.6	-	84.9 ± 1.0 ^f	91.0 ± 3.6 ^f	-
1ADETOH	15.8 ± 2.1 ^f	5.1 ± 1.5 ^f	-11.7	-2.9	76.0 ± 0.6 ^f	82.3 ± 2.6 ^f	-
1ADCARB						98.7 ± 4.5	40
		-		-		98.3 ± 1.8	25
	21.9 ± 3.6 ^f		-18.6		92.2 ± 1.7 ^f	95.5 ± 4.0 ^f	-
1ADACET	25.0 ± 2.9 ^f	-	-21.1	-	99.7 ± 0.9 ^f	103.6 ± 3.0 ^f	-

^aIncertidumbre estándar $u(T) = 0.1 \text{ K}$. ^bIncertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.95. ^cObtenido de cálculos teóricos.

^dIncertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de convertura $k = 2.78$. ^eIncertidumbre obtenida por el método de la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las incertidumbres. ^fEste trabajo

Las entalpías de sublimación del ADA y del 1ADCARB se tomaron como referencia para corroborar la reproducibilidad de los datos obtenidos mediante TGA. Como se observa en la tabla 21, las entalpías de sublimación a 298.15 K del compuesto ADA y del 1ADCARB concuerdan con los datos reportados previamente y con ello se da certeza de que la técnica TGA es útil en la determinación de entalpías de sublimación de esta clase de compuestos.

Por otro lado, la tendencia de la entalpía de sublimación a 298.15 K muestra que los derivados de ácido carboxílico tienen las interacciones intermoleculares más fuertes que los derivados tipo alcohol, como era de esperarse, puesto que es común que este tipo de derivados formen dímeros entre los grupos carboxilo debido a la interacción por puente de hidrógeno que presentan (figura 38), la tendencia encontrada se muestra en la figura 39.

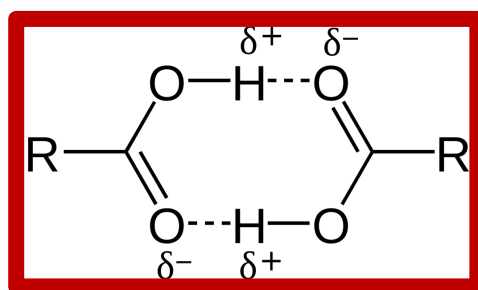


Figura 38. Dímeros formados por los ácidos carboxílicos.

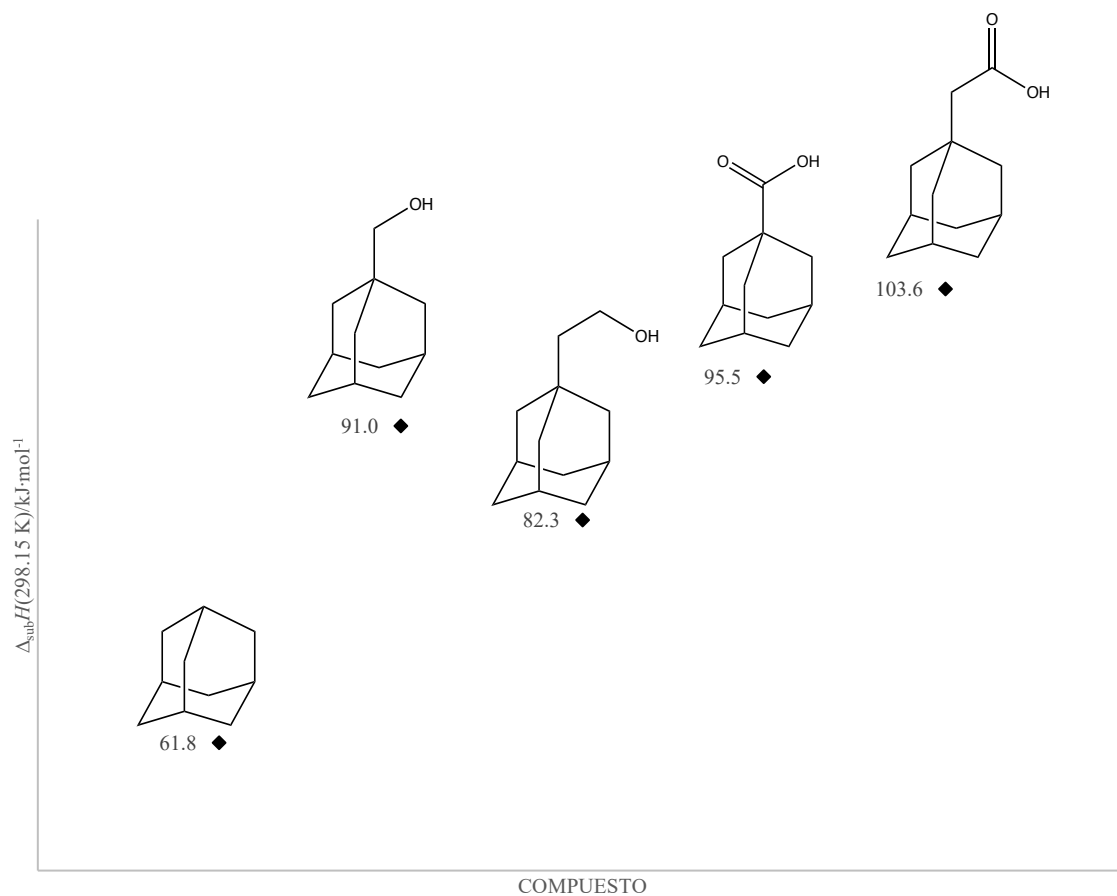


Figura 39. Tendencia de las entalpías de sublimación a 298.15 K de los compuestos estudiados.

La comparación entre las entalpías de sublimación a 298.15 K de los derivados monosustituídos del adamantano mostró las diferencias entálpicas dadas en las figuras 40 y 42.

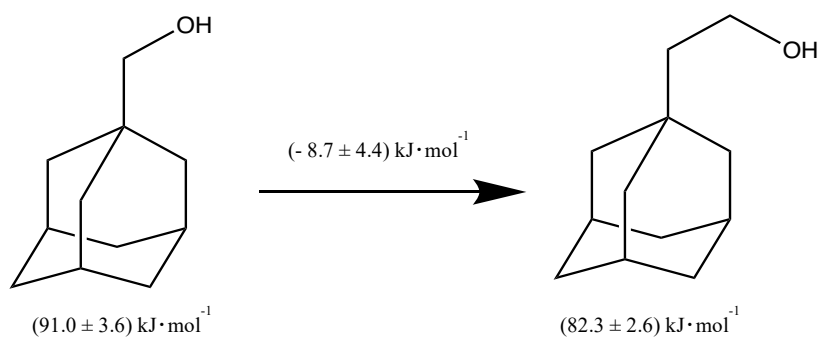


Figura 40. Comparación entre las entalpías de sublimación de los derivados tipo alcohol.

Según consta en el acta cristalográfica del 1ADMEOH,³⁵ las interacciones intermoleculares presentes en este compuesto son del tipo puente de hidrógeno en la conformación mostrada en la figura 41.

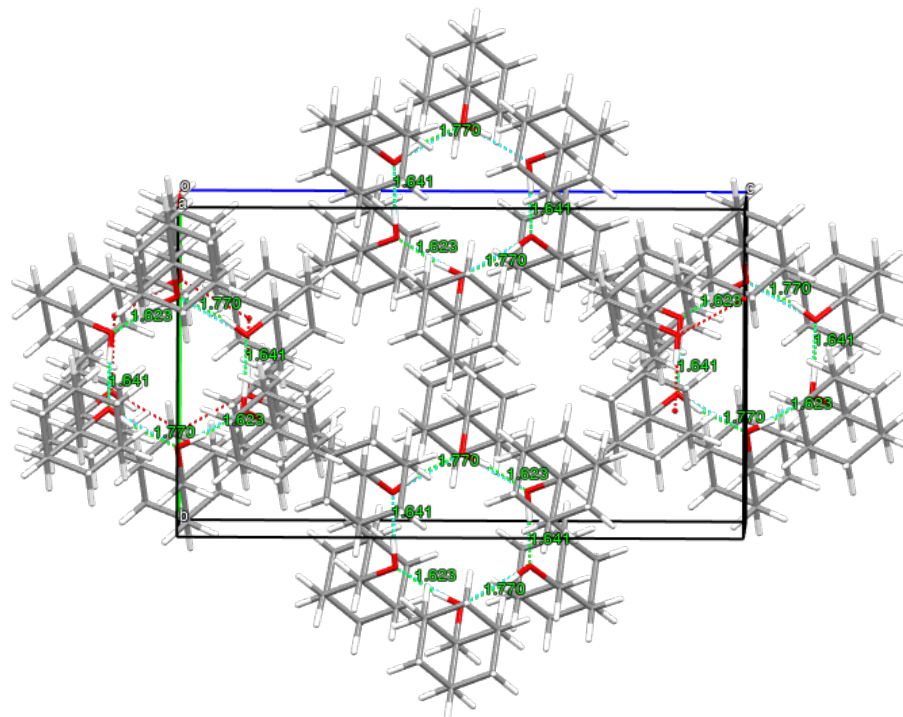


Figura 41. Puentes de H intermoleculares en el 1ADMEOH.

Sin embargo, la estructura cristalina del 1ADETOH no se encuentra reportada y no se conoce el tipo de interacciones presentes en la fase sólida. La variación entálpica entre el 1ADETOH y el 1ADMEOH se debe al tipo de interacciones intermoleculares en el 1ADETOH, provocando que sea diferente al esperado por el alargamiento de la cadena del sustituyente.

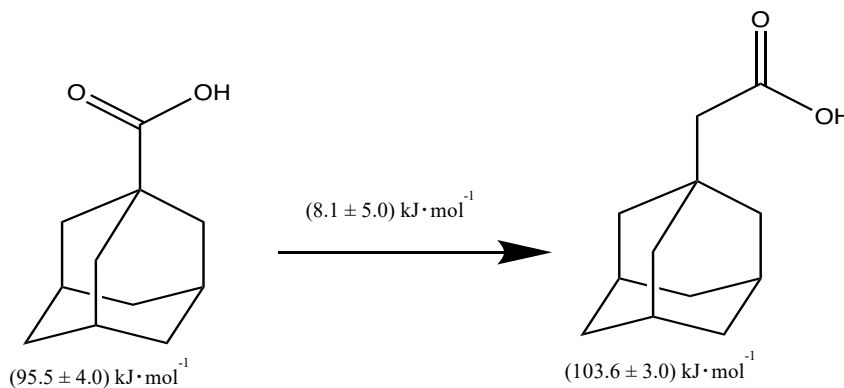


Figura 42. Comparación entre las entalpías de sublimación de los derivados tipo ácido carboxílico.

En el caso de los derivados de ácido carboxílico las actas cristalográficas del 1ADCARB⁷⁶ y del 1ADACET⁷⁷ muestran que las interacciones por puente de hidrógeno presentan arreglos diferentes, tal como se muestra en las figuras 41 y 45.

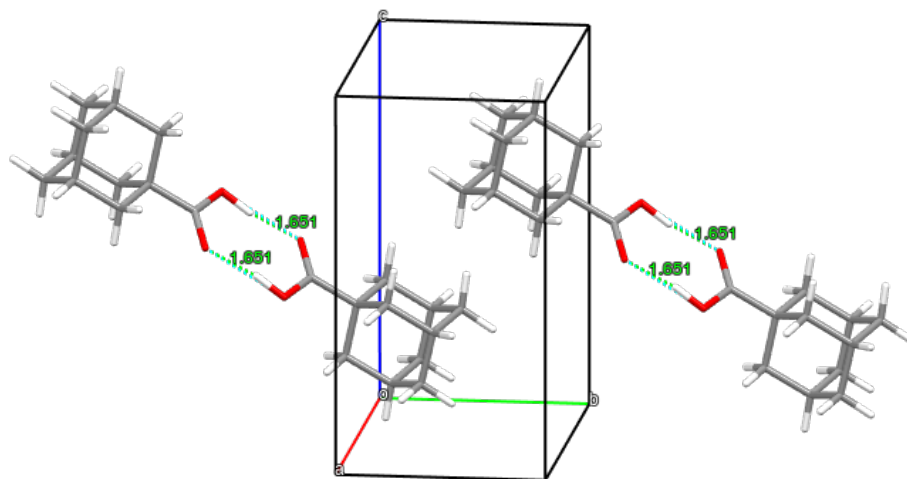


Figura 43. Puentes de H intermoleculares en el 1ADCARB.

La celda unitaria del 1ADCARB muestra que este compuesto forma la estructura dimérica según lo representado en la figura 43; sin embargo, como se muestra en la figura 45, el incremento de la cadena en el sustituyente del compuesto 1ADACET favorece la formación de otro tipo de interacciones (figura 44) y no se observan las estructuras diméricas que se esperan para este derivado de ácido carboxílico.

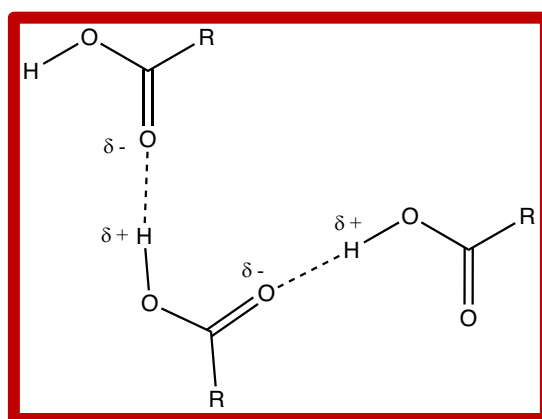


Figura 44. Puentes de hidrógeno formados por el 1ADACET en fase sólida.

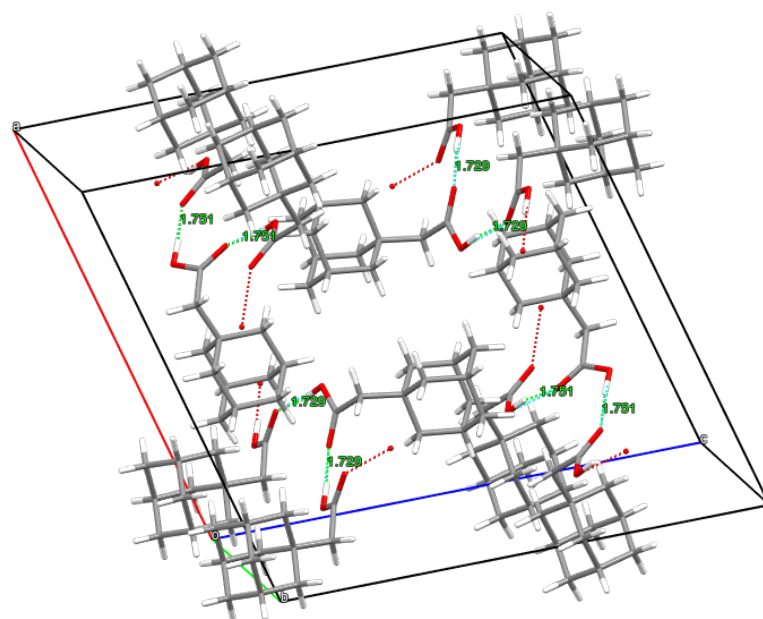


Figura 45. Puentes de H intermoleculares en el 1ADACET.

La diferencia entálpica entre estos dos compuestos es de $(8.1 \pm 5.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ que concuerda con el aporte entálpico de un grupo $-\text{CH}_2-$ asociado al alargamiento de la cadena del sustituyente ($8.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^{79, 80} Por lo anterior, se observa que el alargamiento de la cadena provoca que las interacciones generen un mayor aporte entálpico en el 1ADACET debido a la lejanía del tríciclo con el grupo $-\text{COOH}$ y en el caso del 1ADCARB el impedimento estérico del tríciclo provoca que los puentes de hidrógeno causen una menor variación entálpica.

Calorimetría de combustión

La calibración del calorímetro de combustión se realizó por medio de 6 experimentos de combustión de ácido benzoico certificado por el NIST y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Experimentos de combustión para la calibración del calorímetro de combustión.

	1	2	3	4	5	6
<i>m</i> (comp.)/g	1.00371	1.00215	1.00347	0.99913	0.99866	1.00224
<i>m</i> (alg.)/g	0.00215	0.00225	0.00200	0.00234	0.00210	0.00228
<i>m</i> (Pt)/g	11.48870	11.48851	11.48850	11.49344	11.49053	11.48871
<i>T_i</i>/K	295.4812	295.4800	295.4805	295.4841	295.4955	295.4796
<i>T_f</i>/K	298.1321	298.1274	298.1304	298.1265	298.1366	298.1284
ΔT_{corr}/K	0.0357	0.0359	0.0352	0.0389	0.0394	0.0371

$\Delta T_c / K$	2.6152	2.61145	2.6147	2.6035	2.6017	2.6117
$\epsilon^i(\text{cont}) / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\epsilon^f(\text{cont}) / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183
$\Delta_{\text{ign}} U / \text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$(-\Delta_{\text{IBP}} U) / \text{kJ}$	26.5685	26.5290	26.5596	26.4506	26.4342	26.5318
$\Delta_{\Sigma} U / \text{kJ}$	0.0193	0.0192	0.0193	0.0192	0.0192	0.0192
$(-m \Delta_c u^\circ) (\text{alg.}) / \text{kJ}$	0.0364	0.0381	0.0339	0.0397	0.0356	0.0386
$(-m \Delta_c u^\circ) (\text{comp.}) / \text{kJ}$	26.5321	26.4908	26.5257	26.4110	26.3986	26.4932
$\epsilon(\text{calor}) \cdot (\Delta T_c) / \text{kJ}$	26.5280	26.4886	26.5192	26.4104	26.3939	26.4915
$\epsilon(\text{calor}) / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	10.1438	10.1432	10.1423	10.1442	10.1449	10.1434

$$\epsilon(\text{calor}) / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 10.1436 \pm 0.0004$$

m (comp.), m (alg.), y m (Pt) son las masas del compuesto, algodón y platino (la cual incluye la masa del crisol y del hilo de platino), respectivamente; ΔT_c , es la temperatura corregida, $\epsilon_i(\text{cont})$ y $\epsilon_f(\text{cont})$ son los equivalentes energéticos del estado inicial y del estado final, respectivamente. ΔU_{ign} es la energía de ignición, ΔU_{IBP} es la energía del proceso isotérmico de la bomba (calculado como $\Delta U_{\text{IBP}} = m \Delta_c u^\circ (\text{Ácido benzoico}) + m \Delta_c u^\circ (\text{Algodón})$); y $\epsilon(\text{calor})$ es el equivalente energético de la bomba, que se calcula como $\epsilon(\text{calor}) \cdot (-\Delta T_c) = \Delta U_{\text{IBP}} - \epsilon_i(\text{cont}) \cdot (T_i - 298.15 \text{ K}) - \epsilon_f(\text{cont}) \cdot (298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta U_{\text{ign}}$.

Con el calorímetro calibrado, se realizaron los experimentos de combustión de los compuestos de estudio, los datos obtenidos en los experimentos se muestran en la tabla 23 a 27 donde se observan los datos de masa, de temperatura y energéticos correspondientes a las sustancias que participan en la reacción.

Tabla 23. Datos de combustión del ADA a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$.

	1	2	3	4	5	6
<i>m</i> (compuesto)/g	0.51853	0.51803	0.52980	0.51628	0.52077	0.52260
<i>m</i> (polietileno)/g	0.06285	0.07236	0.07120	0.06832	0.07743	0.07115
<i>m</i> (algodón)/g	0.00239	0.00194	0.00214	0.00207	0.00216	0.00207
<i>m</i> (platino)/g	11.48752	11.49096	11.48796	11.48721	11.48778	11.49059
<i>T_i</i>/K	295.4764	295.476	295.4747	295.4797	295.4749	295.4777
<i>T_f</i>/K	298.0555	298.0963	298.1386	298.0769	298.1287	298.1135
ΔT_{corr}/K	0.0362	0.0366	0.0338	0.0392	0.0349	0.0379
ΔT_c/K	2.5429	2.5837	2.6301	2.558	2.6189	2.5979
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0168	0.0168	0.0168	0.0168	0.0168	0.0168
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0186	0.0187	0.0187	0.0186	0.0187	0.0187
$(-\Delta_{\text{IBP}}U)/\text{kJ}$	25.8324	26.2471	26.7186	25.9859	26.6048	26.3914
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0087	0.0088	0.0091	0.0088	0.009	0.0089
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (polietileno)/kJ	2.9143	3.3553	3.3019	3.1682	3.5906	3.2996
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0405	0.0329	0.0363	0.0351	0.0366	0.0351
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g⁻¹	44.1033	44.1096	44.1134	44.1113	44.1051	44.1022
$\langle -\Delta_c u^\circ (\text{compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle$	44.1075 ± 0.0019					

Tabla 24. Datos de combustión del 1ADMEOH a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.

	1	2	3	4	5	6
m (compuesto)/g	0.69720	0.69877	0.69836	0.69880	0.69938	0.69917
m (algodón)/g	0.00221	0.00227	0.00206	0.00228	0.00225	0.00216
m (platino)/g	11.49494	11.48741	11.49157	11.4879	11.49289	11.48793
T_i/K	295.4873	295.4865	295.4825	295.4812	295.483	295.4812
T_f/K	298.1955	298.1997	298.1903	298.1931	298.1963	298.194
ΔT_{corr}/K	0.0398	0.0386	0.0352	0.0371	0.0363	0.0372
ΔT_c/K	2.6684	2.6746	2.6726	2.6748	2.677	2.6756
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0168	0.0168	0.0168	0.0168	0.0168	0.0168
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0189	0.0189	0.0189	0.0189	0.0189	0.0189
$(-\Delta_{\text{IBP}}U)/\text{kJ}$	27.1078	27.1708	27.1505	27.1729	27.1952	27.181
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0106	0.0106	0.0106	0.0106	0.0107	0.0106
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0375	0.0385	0.0349	0.0387	0.0381	0.0366
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g⁻¹	38.8120	38.8135	38.8124	38.8145	38.8150	38.8086
$\langle -\Delta_c u^\circ (\text{compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle$	38.8127 ± 0.0009					

Tabla 25. Datos de combustión del 1ADETOH a $T = 298.15\text{ K}$ y $p^\circ = 0.1\text{MPa}$.

	1	2	3	4	5	6
<i>m</i> (compuesto)/g	0.70178	0.71113	0.71645	0.71311	0.71127	0.71273
<i>m</i> (algodón)/g	0.00223	0.00231	0.00258	0.00233	0.00232	0.00239
<i>m</i> (platino)/g	11.48409	11.49186	11.48324	11.47500	11.47629	11.47544
<i>T_i</i>/K	295.4835	295.4829	295.4796	295.4751	295.4690	295.4693
<i>T_f</i>/K	298.2568	298.2918	298.3102	298.2873	298.2728	298.2781
ΔT_{corr}/K	0.0350	0.0343	0.0352	0.0292	0.0281	0.0281
ΔT_c/K	2.7383	2.7746	2.7954	2.783	2.7757	2.7807
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
$(-\Delta_{\text{IBP}}U)/\text{kJ}$	27.8184	28.1873	28.3987	28.2727	28.1985	28.2493
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0106	0.0108	0.0109	0.0108	0.0108	0.0108
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0378	0.0392	0.0437	0.0395	0.0393	0.0405
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g⁻¹	39.5708	39.567	39.5619	39.5765	39.5748	39.5634
$\langle -\Delta_c u^\circ$ (compuesto)/kJ·g⁻¹ $\rangle$	39.5691 ± 0.0024					

Tabla 26. Datos de combustión del 1ADCARB a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$.

	1	2	3	4	5	6
m (compuesto)/g	0.80084	0.79827	0.79165	0.79623	0.79924	0.80255
m (algodón)/g	0.00217	0.0023	0.00213	0.00221	0.00219	0.00235
m (platino)/g	11.49032	11.48921	11.49343	11.48686	11.48983	11.49569
T_i/K	295.4775	295.4786	295.4776	295.4797	295.5232	295.4798
T_f/K	298.1396	298.1337	298.1111	298.1266	298.1827	298.151
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0366	0.0378	0.0382	0.0362	0.0392	0.0403
$\Delta T_c/\text{K}$	2.6255	2.6173	2.5953	2.6107	2.6203	2.6309
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0188	0.0188	0.0188	0.0188	0.0188	0.0188
$(-\Delta_{\text{IBP}}U)/\text{kJ}$	26.6721	26.5888	26.3652	26.5217	26.6193	26.727
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0130	0.0130	0.0128	0.0129	0.0130	0.0130
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0368	0.039	0.0361	0.0375	0.0371	0.0398
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g⁻¹	33.243	33.2429	33.2423	33.2458	33.2431	33.2368
$\langle -\Delta_c u^\circ$ (compuesto)/kJ·g⁻¹ $\rangle$	33.2423 $\pm$ 0.0012					

Tabla 27. Datos de combustión del 1ADACET a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$

	1	2	3	4	5	6
m (compuesto)/g	0.50216	0.50237	0.50317	0.5022	0.50326	0.49891
m (parafina)/g	0.20072	0.20178	0.20711	0.20121	0.20144	0.20137
m (algodón)/g	0.00214	0.0018	0.00187	0.00193	0.00202	0.00206
m (platino)/g	11.48404	11.48215	11.48325	11.47502	11.47456	11.47516
T_i/K	295.4705	295.4734	295.4689	295.4602	295.4691	295.4722
T_f/K	298.1073	298.1188	298.1354	298.1008	298.115	298.1068
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0312	0.0350	0.0289	0.0330	0.0337	0.0373
$\Delta T_c/\text{K}$	2.6056	2.6104	2.6376	2.6076	2.6122	2.5973
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0169
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0189	0.0189	0.0189	0.0189	0.0189	0.0189
$(-\Delta_{\text{BP}}U)/\text{kJ}$	26.4701	26.5189	26.7953	26.4904	26.5372	26.3855
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0105	0.0105	0.0106	0.0105	0.0105	0.0104
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (parafina)/kJ	9.2812	9.3298	9.5764	9.3034	9.314	9.3108
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0363	0.0305	0.0317	0.0327	0.0342	0.0349
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g⁻¹	34.1367	34.1344	34.1368	34.1374	34.1344	34.1332
$\langle -\Delta_c u^\circ (\text{compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle$	34.1355 ± 0.0007					

Las energías de combustión molares se calcularon multiplicando las energías de combustión específicas por la masa molar de cada compuesto y las entalpías de formación se calcularon por medio de la ecuación 41.

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT \quad 41$$

Los datos obtenidos de la combustión del adamantano fueron de utilidad para comprobar la reproducibilidad y exactitud de los datos termoquímicos determinados por calorimetría de combustión para los compuestos tricíclicos de interés en este trabajo. En la tabla 28 se muestra una comparación de la entalpía de combustión del adamantano obtenida en este trabajo con las reportadas por otros autores.

Tabla 28. Entalpías de combustión y de formación en fase sólida del adamantano.

Compuesto	$\frac{\Delta_c H^\circ}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Referencia
ADA	6030.2 ± 2.7	191.6 ± 3.0	28
			29
	6029.19 ± 0.09	192.55 ± 0.07	30
	6024.5 ± 0.17	197.2 ± 0.8	31
	6033.12 ± 0.68	188.7 ± 2.8	32
	6033.37 ± 0.48	188.4 ± 3.3	33
	6028.3 ± 1.2	193.3 ± 1.2	34
	6019.0 ± 0.8	202.7 ± 1.6	Este trabajo

Como se observa en la tabla 28, los datos de entalpía de combustión presentan diferencias que ocasionan cierta incertidumbre con respecto a la naturaleza de los experimentos en cada trabajo citado. Sin embargo, el valor de la entalpía de combustión del adamantano obtenido en este trabajo presenta algunas diferencias importantes con los trabajos ya citados, por ejemplo, como lo menciona Bazyleva,²⁹ se especula en su trabajo la muestra analizada puede tener algún disolvente residual sin mostrar evidencia del control de pureza de la muestra de estudio.

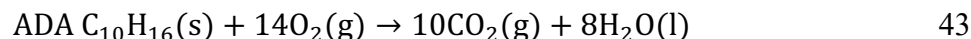
En el mismo marco de ideas, cabe mencionar que las condiciones experimentales en este trabajo han sido cuidadosamente establecidas como ya se mencionó en el apartado de control de pureza, ello lo demuestra la reproducibilidad y la baja incertidumbre de los datos obtenidos.

Entalpía de formación en fase sólida

Las entalpías de formación de los adamantanos monosustituídos se calcularon por medio de la ley de Hess (ecuación 42).

$$\Delta_c H^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum_{j=1}^m \nu_j \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) \quad 42$$

Partiendo de la reacción de combustión del adamantano, la ecuación 42 se puede reescribir de la siguiente forma.



$$\Delta_c H^\circ = \{[10\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 8\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]] - \{[\Delta_f H^\circ[\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{s})] + 14\Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{g})]]\} \quad 44$$

Como se sabe, la entalpía de formación de los elementos es igual a cero al encontrarse en su estado más estable, por ello, $\Delta_f H^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 0$ y la ecuación 44 se reescribe como:

$$\Delta_c H^\circ[\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{s})] = \{[10\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 8\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]] - [\Delta_f H^\circ[\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{s})]] \quad 45$$

En consecuencia, para calcular la entalpía de formación del compuesto de interés se despeja $\Delta_f H^\circ[\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{s})]$ de la ecuación 45 y finalmente se obtiene la ecuación 46.

$$\Delta_f H^\circ[\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{s})] = \{[10\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 8\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]] - [\Delta_c H^\circ[\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{s})]] \quad 46$$

En dónde $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})]$ y $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$ son valores conocidos y $\Delta_c H^\circ[\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{s})]$ se obtiene de los experimentos por calorimetría de combustión. Los valores de entalpía de formación del $\text{CO}_2(\text{g})$ y el $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son $(-285.830 \pm 0.042) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $(-393.510 \pm 0.130) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.⁷⁵

Los datos de energía de combustión, entalpía de combustión y entalpía de formación molares estándar a 298.15 K de las sustancias analizadas se muestran en la tabla 29.

Tabla 29. Energía y entalpía de combustión; y entalpía de formación molares estándar a 298.15 K.

Compuesto	$-\Delta_c U^\circ(\text{s}, 298.15 \text{ K})$	$-\Delta_c H^\circ(\text{s}, 298.15 \text{ K})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{s}, 298.15 \text{ K})$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ADA	6008.9 ± 0.8	6018.9 ± 0.8	202.9 ± 1.6
1ADMEOH	6453.0 ± 0.8	6462.9 ± 0.8	438.2 ± 1.7
1ADETOH	7133.8 ± 1.0	7144.9 ± 1.0	435.5 ± 1.0
1ADCARB	5991.7 ± 0.7	5999.1 ± 0.7	616.1 ± 1.6
1ADACET	6631.5 ± 0.9	6640.2 ± 0.9	654.4 ± 1.8

Los datos de entalpía de formación indican que durante la formación en fase sólida el compuesto 1ADACET libera mayor energía en forma de calor en condiciones estándar a 298.15 K.

Entalpía de formación en fase gaseosa

Los datos entalpía de formación en fase gaseosa se muestran en la tabla 30.

Tabla 30. Entalpías de formación en fase gaseosa molares estándar a 298.15 K.

COMPUESTO	$-\Delta_f H^\circ(\text{Exp})(\text{g}, 298.15 \text{ K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ADA	141.1 ± 2.9
1ADMEOH	347.2 ± 4.0
1ADETOH	353.2 ± 2.8
1ADCARB	520.6 ± 4.3
1ADACET	550.8 ± 3.5

En la figura 46 se muestra una comparación de las entalpías de formación en fase sólida, las entalpías de sublimación y las entalpías de formación en fase gaseosa.

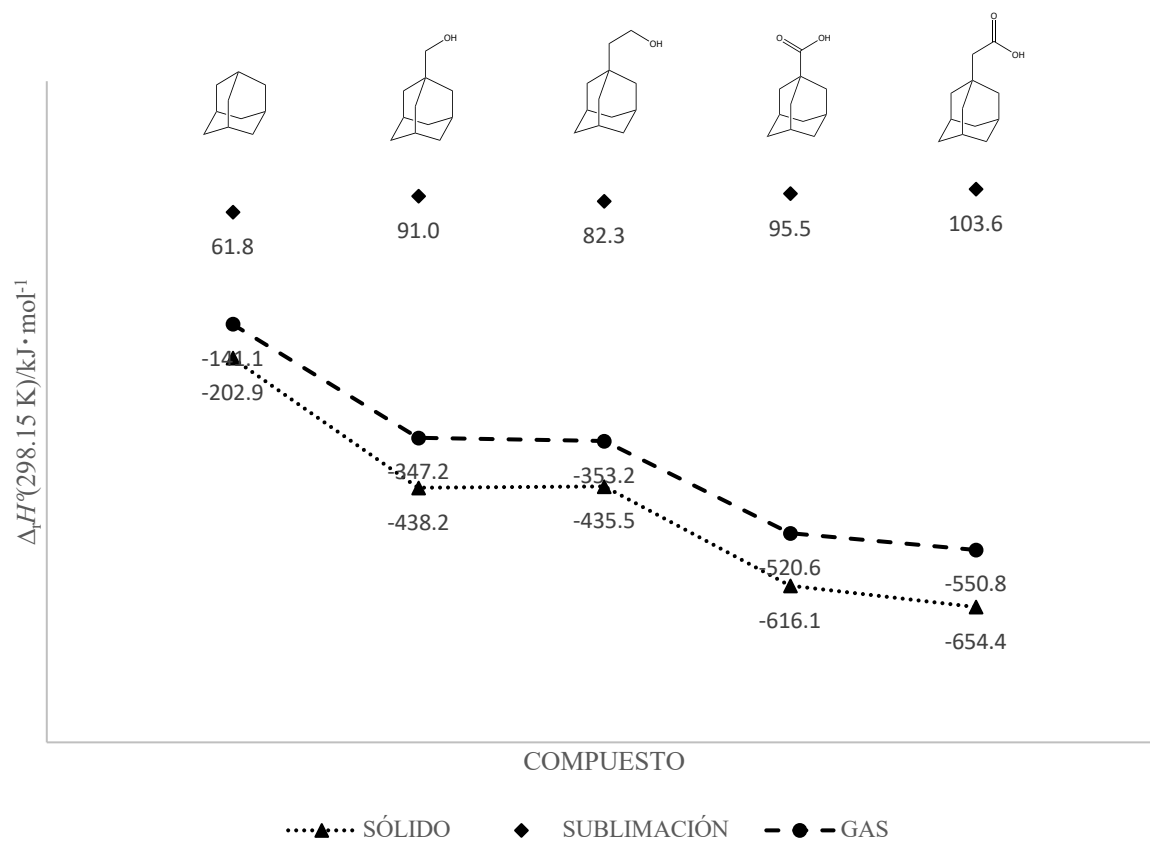


Figura 46. Contribuciones entálpicas en el proceso sublimación; y en la formación sólida y gaseosa a 298.15 K.

Como se observa, en fase sólida ocurre el mayor aporte entálpico en los compuestos analizados, sin embargo, la tendencia en las entalpías de formación permanece en el mismo orden en fase sólida y fase gaseosa, del mismo modo las entalpías de sublimación muestran que las interacciones en fase cristalina del 1ADACET son las que requieren mayor energía para romperse y pasar a la fase gaseosa.

Por otro lado, las entalpías de formación en fase gaseosa muestran que la reacción mas exotérmica en condiciones estándar a 298.15 K es la del 1ADACET mientras que la del ADA es la menos exotérmica, esto indica que en dichas condiciones durante la formación del 1ADACET se libera una mayor energía calorífica que en el caso del ADA.

Los cambios entálpicos observados entre los compuestos analizados se discuten a continuación.

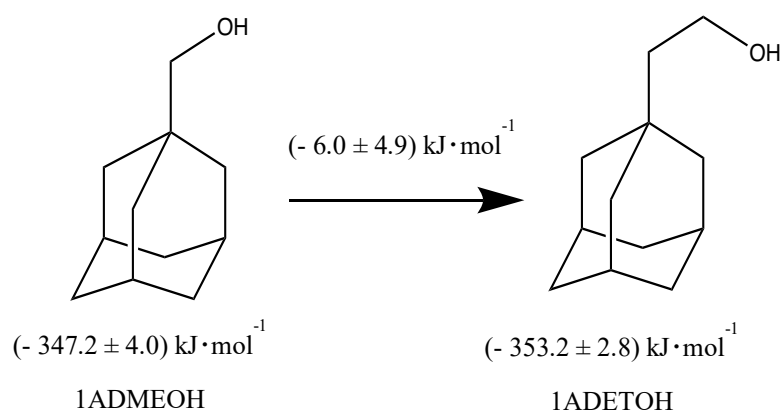


Figura 47. Diferencia entálpica experimental entre el 1ADETOH y el 1ADMEOH.

La diferencia entálpica entre el 1ADETOH y el 1ADMEOH ocasionada por el alargamiento de la cadena carbonada del sustituyente es de $(- 6.0 \pm 4.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

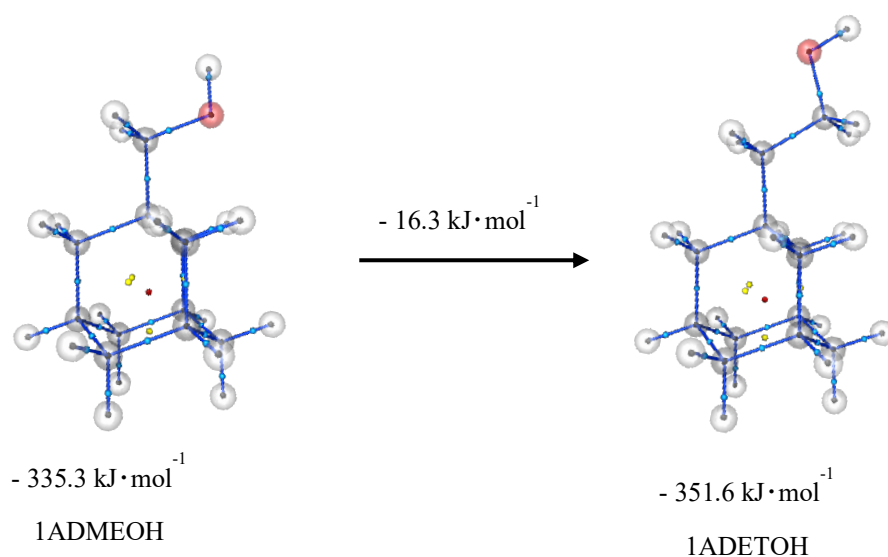


Figura 48. Diferencia entálpica y estructura química optimizada del 1ADETOH y el 1ADMEOH.

En la figura 48 se muestran las diferencias entálpicas en fase gaseosa y las estructuras químicas optimizadas por medio de los cálculos realizados en el laboratorio de Fisicoquímica Teórica de la Facultad de Ciencias Químicas. La diferencia observada entre estos datos es 2.7 veces mayor al obtenido con los datos experimentales y podría ser explicada por el error asociado a la metodología empleada.

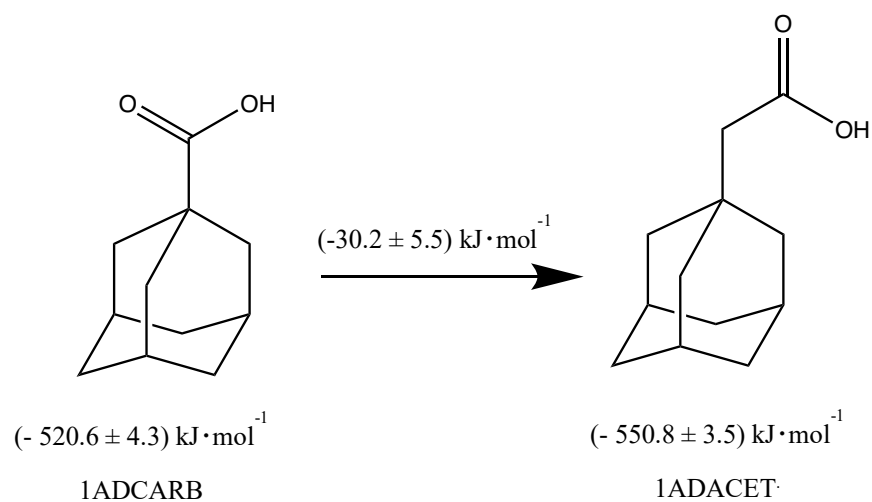


Figura 49. Diferencia entálpica experimental entre el 1ADACET y el 1ADCARB.

En el caso del 1ADACET y el 1ADCARB se observa una diferencia entálpica de $(-30.2 \pm 5.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, dicha contribución se asocia directamente con el crecimiento de la cadena del sustituyente.

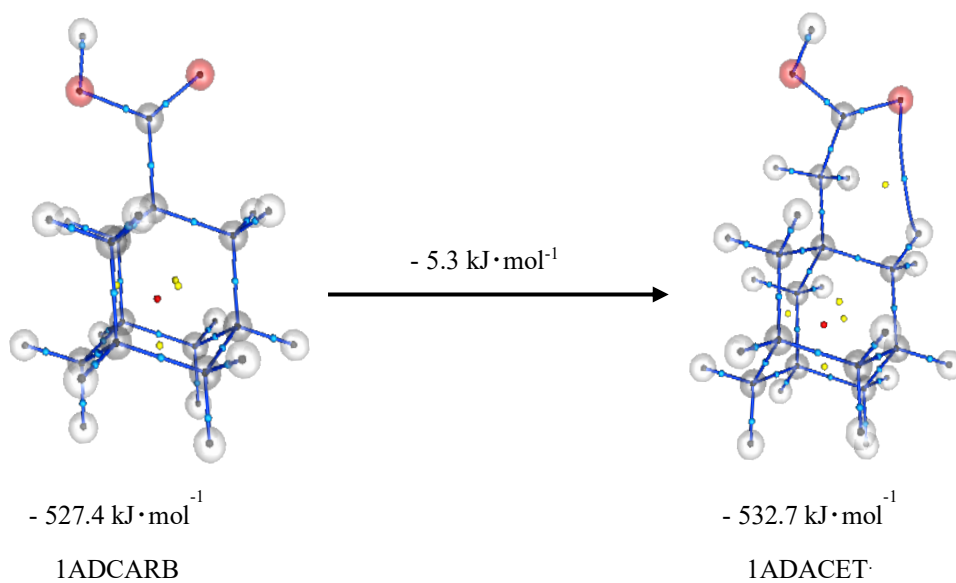


Figura 50. Diferencia entálpica y estructura química optimizada del 1ADACET y el 1ADCARB.

Las estructuras en fase gaseosa muestran que en el 1ADACET existe una interacción intramolecular por contacto lo cual explica la diferencia entálpica observada.

De acuerdo con Caldwell *et al.*⁸¹ el crecimiento de la cadena de un sustituyente provoca un efecto estabilizante debido a la polarización del grupo $\text{-CH}_2\text{-}$ hacia el grupo -OH y -COOH en alcoholes y ácidos carboxílicos, respectivamente; de esta manera los alcoholes presentan un efecto estabilizante menor ya que solo tienen un átomo de O y en el caso del grupo -COOH el efecto de resonancia sobre el grupo carbonilo causa que ocurra una mejor distribución de la densidad electrónica.

En los derivados monosustituidos del adamantano se puede atribuir entonces que las diferencias entálpicas observadas radican en dicho efecto y de este modo al encontrarse más cerca el grupo adamantil en el 1ADMEOH, ocasiona un mayor efecto polarizante que en el 1ADETOH. Por otro lado, como se observa en los derivados de ácido carboxílico, dicho efecto ocasiona que la entalpía de formación sea 5.1 veces mayor en comparación con los derivados tipo alcohol debido al incremento de un grupo $\text{-CH}_2\text{-}$.

Además de lo anterior, en el 1ADACET el crecimiento en la cadena ocasiona que el $\text{O}(\text{sp}^2)$ se encuentre más cercano al -H en posición 2 del grupo adamantil promoviendo que se forme la interacción ya mencionada.

En otro orden de ideas, las entalpías de formación de los derivados tipo alcohol y de los tipo ácido carboxílico fueron comparadas con la entalpía de formación de la estructura base para calcular la contribución a la entalpía de los sustituyentes presentes en las estructuras de estudio, dicho análisis se muestra en la figura 51.

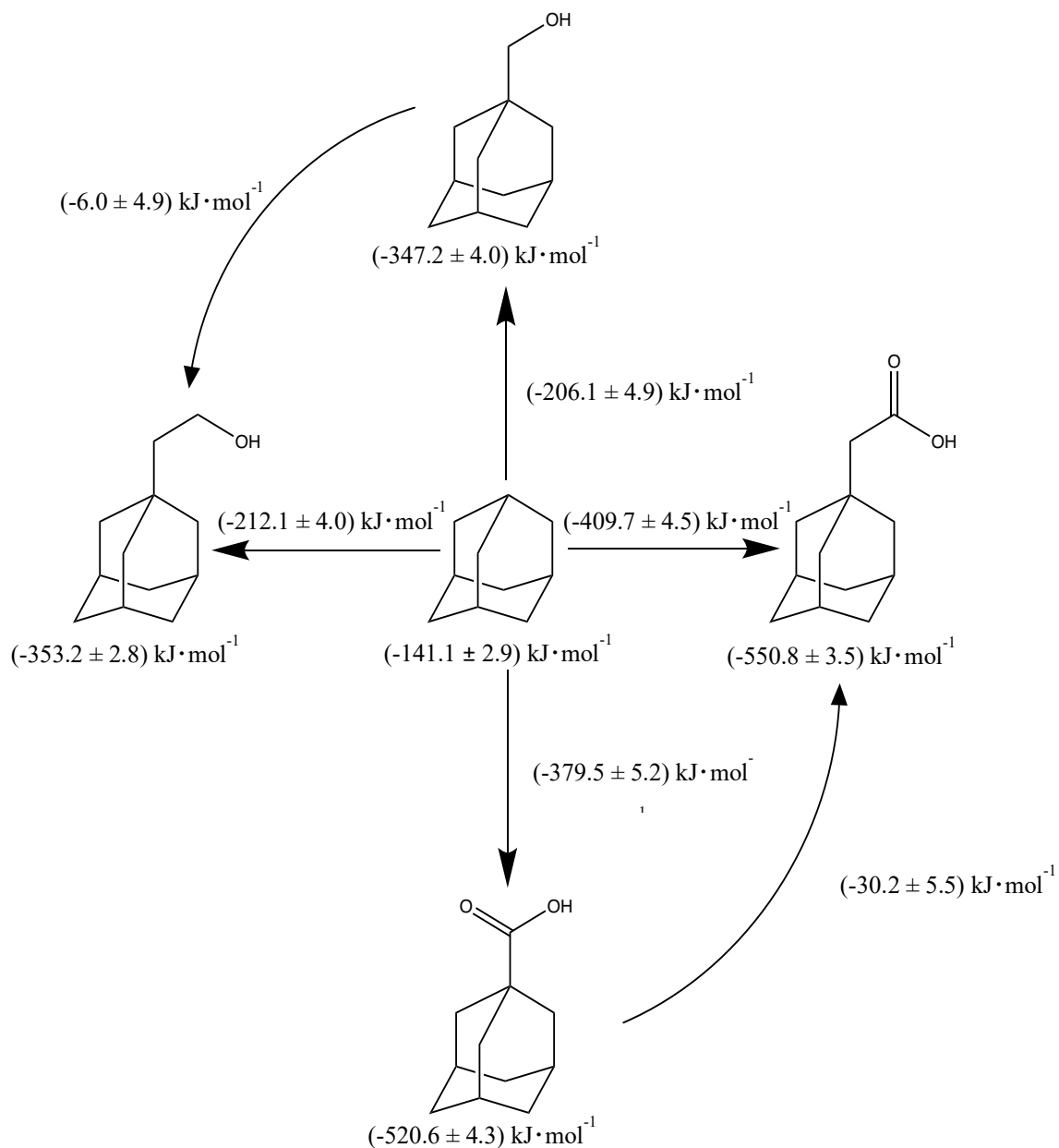


Figura 51. Contribución entálpia en los derivados monosustituídos del adamantano.

Finalmente, las entalpías de formación en fase gaseosa del 1ADA y del 1ADCARB obtenidas en este trabajo fueron comparadas con los datos más recientes reportados en la literatura, dicha comparación se muestra en la tabla 32.

Tabla 31. Entalpías de formación en fase gaseosa del ADA y del 1ADCARB.

Compuesto	$-\Delta_f H^\circ(\text{Exp})(\text{g}, 298.15 \text{ K})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{Rep.})(\text{g}, 298.15 \text{ K})$	Diferencia
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ADA	141.1 ± 2.9	132.3 ± 2.2^{25}	-8.8 ± 3.6
1ADCARB	520.6 ± 4.3	544.8 ± 4.2^{38}	24.2 ± 5.2
		516.3 ± 3.0^{43}	-4.3 ± 5.2

La comparación de los datos muestra que en el caso del compuesto ADA existe una diferencia de $(-8.8 \pm 3.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ con el valor obtenido en este trabajo, Bazyleva *et al.*²⁹ discuten que esta diferencia es debida a la presencia de agua ocluida en las muestras de análisis, sin embargo, en su trabajo no muestran evidencia de los análisis que se hicieron para verificar este hecho.

Por otro lado, los diferentes análisis de control de pureza realizados en este trabajo de tesis muestran que no existió la presencia de agua, de disolventes o de alguna impureza en el compuesto de análisis y con ello el valor numérico de la entalpía de formación del adamantano obtenida en este trabajo representa de mejor forma la energía involucrada en el proceso de formación.

En el caso del compuesto 1ADCARB se encontró una diferencia de $(24.2 \pm 5.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ con el dato reportado por Emel'yanenko *et al.*,³⁸ esta radica primordialmente en el hecho de que Emel'yanenko calcula la entalpía de formación de este compuesto a partir de la diferencia de la entalpía de formación en fase sólida reportada por Steele *et al.*³⁹ y el valor de la entalpía de sublimación obtenido en su trabajo.

El reporte de la entalpía de formación en fase sólida hecho por Steele *et al.*³⁹ de este compuesto muestra una combinación de resultados obtenidos en dos calorímetros distintos, lo cual podría contribuir a algún error sistemático que pudiera afectar los resultados de sus experimentos.

Por otro lado, la diferencia observada con el dato reportado por Dorofeeva *et al.*⁴³ es de $(-4.3 \pm 5.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ que concuerda con el obtenido en este trabajo, lamentablemente este dato resulta de aproximaciones teóricas por cálculos mecanocuánticos y no se muestra un respaldo con datos experimentales obtenidos por los autores, con ello no se tiene un dato experimental para comparar.

CONCLUSIONES

Las capacidades caloríficas de los derivados monosustituídos del adamantano presentan una buena reproducibilidad cuando se determinan en un calorímetro de flujo de calor.

La desviación observada en las capacidades caloríficas del adamantano es mayor cuanto más gas se satura, lo cual comienza a ser más significativo a temperaturas mayores a 270 K.

La fusión del adamantano es un proceso que no se puede medir cuantitativamente en un DSC en celdas herméticas convencionales puesto que al llegar a la fusión no se elucida ninguna señal característica de la transición.

El estudio de las entalpías de sublimación de compuestos derivados del adamantano con sustituyentes tipo alcohol y ácido carboxílico en la posición 1 es posible por medio del análisis termogravimétrico aplicando condiciones dinámicas.

Los derivados monosustituídos del adamantano con sustituyentes tipo alcohol forman interacciones intermoleculares en fase sólida menos fuertes que los correspondientes derivados tipo ácido carboxílico.

Las interacciones intermoleculares en el 1ADMEOH son más fuertes que en el 1ADETOH tal como lo demuestra la entalpía de sublimación.

El crecimiento de la cadena en el 1ADACET promueve que las interacciones en fase gaseosa sean más fuertes que en el 1ADCARB.

En fase sólida se desprende una mayor energía durante la formación del 1ADACET, mientras que en los compuestos 1ADMEOH y 1ADETOH puede considerarse que se desprende la misma cantidad de energía durante su formación lo cual posiblemente se explique por medio de las interacciones intermoleculares del 1ADEOTH.

El compuesto 1ADACET presenta una interacción intramolecular ocasionado por el crecimiento de la cadena del sustituyente, dicha interacción ocurre entre el O(sp²) del carbonilo y el -H del C en la posición 2 del adamantil.

La interacción observada en el 1ADACET no es posible en el 1ADETOH debido a que el grupo -OH no presenta el efecto electroatractor que tiene el grupo -COOH.

El crecimiento en la cadena carbonada de los sustituyentes tipo ácido carboxílico ocasiona que el incremento entálpico sea 5.1 veces mayor en comparación con los derivados con sustituyentes tipo alcohol.

El incremento entálpico ocasionado por los sustituyentes en la posición 1 del adamantil fue de: _
-CH₂OH: $- 347.2 \pm 4.0$ kJ·mol⁻¹; -CH₂CH₂OH: $(- 212.1 \pm 4.0)$ kJ·mol⁻¹; - COOH: $(- 379.5 \pm 5.2)$ kJ·mol⁻¹ y -CH₂COOH: $(- 409.7 \pm 4.5)$ kJ·mol⁻¹.

Los datos de entalpía de formación en fase gaseosa del ADA y del 1ADCARB predicen de mejor forma la energía liberada durante la reacción de formación de estos compuestos a 298.15 K en condiciones estándar.

Bibliografia

- (1) LAVOISIER, A. L. (1777). Archives de l'Academie des Sciences. París. p.186.
- (2) Zamora, M. (1998). Termo I: Un estudio de los sistemas termodinámicos. Universidad de Sevilla.
- (3) Martinho Simoes, J.A.; Ribeiro da Silva, M.A.V. (1999) En NATO Science Series: Energetics of Stable Molecules and Reactivity Intermediates. Editor: M.E. Minas da Piedade. Kluwer Academic Publishers (Dordrecht-Boston-London). Cap. 1.
- (4) Landau, R. N. Termochim. Acta. 1996, 289, 101.
- (5) Landa, S.; Macháček, V. Collection Czech. Chem. Commun. 1933, 5, 1.
- (6) Nordman, C.E., Schmitkons, D.L., Acta Cryst. 1965, 18, 764.
- (7) Schleyer, P. v. R.; Williams, J. E.; Blanchard, K. R. J. Am. Chem. Soc. 1970, 8, 928.
- (8) Donohue, J.; Goodman, S.H. Acta Cryst. 1967, 22, 352.
- (9) Reynolds, P.A. Acta Cryst. 1978, A34, 242.
- (10) Ito, T. Acta Cryst. 1973, B29, 364.
- (11) Amoureux, J.P.; Bee, M.; Damien, J. C. Acta Cryst. 1980, B36, 2633.
- (12) Amoureux, J.P.; Bee, M. Acta Cryst. 1980, B36, 2636.
- (13) Amoureux, J.P.; Foulon, M. 1987, B43, 470.
- (14) Eaton, P.E.; Cole, T.W. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 3157.
- (15) Eaton, P.E.; Or, Y.S.; Branca, S.J.; Ravi Shankar, B.K. Tetrahedron. 1986, 42, 1621.
- (16) Paquette, L.A.; Ternansky, R.J.; Balogn, D.W.; Kentgen, G. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 5446.
- (17) Mansoori, G.A. Adv. Chem. Phys. 2007, 136, 207.
- (18) Motornaya, A.E.; Alimbarova, L.M.; Shokova, É.A.; Kovalev, V.V. J. Pharm. Chem. 2006, 40, 10.
- (19) Hoseenbocus, S.; Chahal, R. J. Can. Acad. Child. Adolesc. Psychiatry. 2013, 22, 55.
- (20) Greulich, W.; Fenger, E. J. Neural Transm. Suppl. 1995, 46, 415.

- (21) Pedrosa, D.J.; Timmermann, L. *Neuropsychiatr Dis. Treat.* 2013, 9, 321.
- (22) Meíja, J.; Coplen, T. B.; Berglund, M.; Brand, W. A.; De Bievre, P.; Gröning, M.; Holden, N. E.; Irrgeher, J.; Loss, R. D.; Walczyk, T.; Prohaska, T. *Pure Appl. Chem.*, 2016, 88, 265.
- (23) Yaws, C. L.; Pike, R. W. (2009) *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*, William Andrew Inc., Netherlands.
- (24) Roux, M.V.; Martín-Valcarcel, G.; Notario, R.; Kini, S.; Chickos, J.S.; Liebman, J.F. *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 1220.
- (25) Emel'yanenko, V. N.; Nagrimanov, R. N.; Solomonov, B. N.; Verevkin, S. P. *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, 101, 130.
- (26) Dorofeeva, O.V., Filimonova, M.A. *J. Chem. Thermodyn.* 2018, 126, 31.
- (27) Chang, S.-S.; Westrum Jr, E. F. *J. Phys. Chem.* 1960, 64, 1547.
- (28) Bazyleva, A. B.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Charapennikau, M. B.; Emel'yanenko, V. N.; Verevkin, S. P.; Diky, V. J. *Phys. Chem. B* 2011, 115, 10064.
- (29) Bazyleva, A. B.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Kabo, A. G.; Sevruk, V. M. *Thermochim. Acta.* 2006, 451, 65.
- (30) Clark, T.; Knox, T.M.O.; McKervey, M.A.; Mackle, H.; Rooney, J.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 2404.
- (31) Mansson, M.; Rapport, N.; Westrum Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 7296.
- (32) Boyd, R.H.; Sanwal, S.N.; Shary-Tehrany, S.; McNally, D. *J. Phys. Chem.* 1971, 76, 1264.
- (33) Butler, R.S.; Carson, A.S.; Laye, P.G.; Steele, W.V. *J. Chem. Thermodyn.* 1971, 3, 277.
- (34) Miroshnichenko, E.A.; Lebedev, V.P.; Matyushin, Yu.N. *Dokl. Phys. Chem.* 2002, 382, 40.
- (35) Hassine, B.B.; Negrier, P.; Barrio, M.; Mondieig, D.; Massip, S.; Tamarit, J.L. *Cryst. Growth Des.*, 2015, 15, 4149.
- (36) Stetter, H.; Schwarz, M.; Hirschhorn, A. *Chem. Ber.*, 1959, 92, 1629.
- (37) Grob, C. A.; Schwarz, W.; Fischer, H. P. *Helv. Chim. Acta*, 1964, 47, 1385.
- (38) Sturz, L.; Witusiewicz, V. T.; Hecht, U.; Rex, S. *J. Cryst. Growth*, 2004, 270, 273.
- (39) Stepanov, F. N.; Danilenko, G. I. *Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. i Tekhn. Khim. Chem. Abstr.*, 1965, 65, 101.

- (41) Steele, W. V.; Carson, A. S.; Laye, P. G.; Rosser, C. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1973, 69, 1257.
- (42) Burkhard, J.; Janků, J.; Vodička, L. Collect. Czech. Chem. Commun. 1988, 53, 110.
- (43) Stulin, N. V.; Yudashkin, A. V.; Shiryaev, A. K.; Moiseev, I. K.; Petrov, A. S. Pharm Chem J., 1984, 18, 337.
- (44) Doležálová, I.; Janiš, R.; Buňková, L.; Slobodian, P.; Vícha, R. J. Food Biochem. 2012, 37, 544.
- (45) Aigami, K.; Inamoto, Y.; Takaishi, N.; Hattori, K.; Takatsuki, A.; Tamura, G. J. Med. Chem., 1975, 18, 713.
- (46) Kovalev, V. V.; Alimbarova, L. M.; Shokova, E. A.; Katrukha, G. S. Pharm. Chem. J., 2009, 43, 485.
- (47) Wendlandt, W. W. M. (1986) Thermal Analysis Third Edition, Wiley-Interscience. New York.
- (48) Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H. J. (2003) Differential Scanning Calorimetry; Springer-Verlag: New York.
- (49) Martinho Simões, J. A.; Minas da Piedade, M. E. (2008) Molecular Energetics, Oxford University Press.
- (50) Della Gatta, G.; Richardson, M. J.; Sarge, S. M.; Støllen, S. Pure Appl. Chem. 2006, 78, 1455.
- (51) Sabbah, R.; Xu-wu, An; Chickos, J. S.; Leitão, M. L. P.; Roux, M. V.; Torres, L. A. Termochim. Acta 1999, 331, 93.
- (52) Levine I. N. (2002) Fisicoquímica Vol 1. 5ta. Edición Ed. McGraw Hill, España Cap. 12.
- (53) McQuarrie, D. A. (1976) Statistical Mechanics 1ª Edición Ed. University Science Books.
- (54) Vyazovkin, S. (2012). Thermogravimetric Analysis. Characterization of Materials.
- (55) Langmuir, I. Phys. Rev. 1913, 2, 329.
- (56) Pieterse, N.; Focke, W.W. Thermochim. Acta 2003, 406, 191.
- (57) Minas da Piedade, M.E. (1999) En NATO Science Series: Energetics of Stable Molecules and Reactivity Intermediates. Ed, M.E. Minas da Piedade. Kluwer Academic Publishers (Dordrecht-Boston-London) Cap. 2.
- (58) Mc Glashan, M. L. (1977) Chem. Thermodyn. 1, Especialist Periodical Reports The Chemical Society.

- (59) F. Stohmann, A.; Kleber, J. *Prakt. Chem.* 1981, 43, 1.
- (60) E. W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1933, 10, 525.
- (61) Hubbard, W.N.; Scott, D. W.; Waddington, G. *J. Phys. Chem.* 1954, 58, 152.
- (62) Wallace, W. E. Adamantane Mass Spectrum. Recuperado el 13 de noviembre de The NIST Webbook: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C281232&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>
- (63) Coers, L. Certificate of Analysis. Recuperado el 13 de noviembre de MERCK: https://www.sigmaaldrich.com/certificates/sapfs/PROD/sap/certificate_pdfs/COFA/Q14/100277-25G0000159411.pdf.
- (64) Good, W. D.; Smith, N. K. *J. Chem. Eng. Data* 1969, 14, 102.
- (65) Verevkin, S.P. *J. Chem. Thermodyn.* 1998, 30, 1069.
- (66) Mentado, J.; Flores, H.; Amador, P. *J. Chem. Thermodyn.* 2008, 40, 1106.
- (67) Flores, H.; Amador, P. *J. Chem. Thermodyn.* 2004, 36, 1019.
- (68) Mokbel, I.; Ružička, K.; Majer, V.; Ružička, V.; Ribeiro, M.; Jose, J.; Zábanský, M. *Fluid Phase Equilib.* 2000, 169, 191.
- (69) Jochems, R.; Dekker, H.; Mosselman, C.; Somsen, G. *J. Chem. Thermodyn.*, 1982, 14, 395.
- (70) Chickos, J.; Hesse, D.; Hosseini, S.; Nichols, G.; Webb, P. *Thermochimica Acta*, 1998, 313, 101.
- (71) Wu, P.; Hsu, L.; Dows, D. A. *J. Chem. Phys.*, 1971, 54, 2714.
- (72) Chickos, J. S.; Hesse, D. G.; Liebman, J. F. *Struc. Chem.*, 1993, 4, 261.
- (73) Bratton, W. K.; Szilard, I.; Cupas, C. A. *J. Org. Chem.* 1967, 32, 2019.
- (74) Acree, W.; Chickos, J. S. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 2016, 45, 033101.
- (75) Cox, J. D.; Wagman, D. D. (1989) in: V. A. Mendvedev (Ed.), *CODATA Key values for thermodynamics*, Hemisphere, New York.
- (76) Bélanger-Gariépy, F.; Brisse, F.; Harvey P. D.; Gilson D. F. R.; Butler, A. S. *Can. J. Chem.* 1990, 68, 1163.
- (77) Mohammed, S.; Li, L. *Cryst. Eng. Comm.* 2018, 20, 6026.

- (79) Chickos JS, Hanshaw W (2004) Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the n-Alkanes from C31 to C38 at T = 298.15 K by Correlation Gas Chromatography. J Chem Eng Data 49:620-630
- (80) Chickos JS, Hanshaw W (2004) Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the n-Alkanes from C21 to C30 at T = 298.15 K by Correlation Gas Chromatography. J Chem Eng Data 49:77-85
- (81) Calwell, G.; Renneboog, R.; Kbarle, P. Can. J. Chem. 1989, 67, 611.