



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"FORMACION DE COMPLEJOS ALCOHOL-ALFACICLODEXTRINA EN SOLUCION ACUOSA. UN ESTUDIO DE CAPACIDAD CALORIFICA"

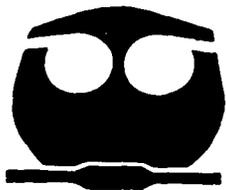
T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

ADRIANA ^{Guadalupe} GPE. ZEPEDA FRIAS



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Miguel Antonio Costas Basin.

VOCAL: Ramiro Domínguez Danache.

SECRETARIO: Silvia Del Socorro Pérez Casas.

PRIMER SUPLENTE: María de los Angeles Olvera Treviño.

SEGUNDO SUPLENTE: Rufino Trinidad Velasco.

SITIO: Laboratorio 102, Termofísica, Facultad de Química, Edif. B, Primer piso, Cd. Universitaria.

ASESORA: *Silvia Pérez Casas*
Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas

SUSTENTANTE: 
Adriana Gpe. Zepeda Frias

LAS HUELLAS

Una noche un hombre tuvo un sueño. Soñó que caminaba a lo largo de una playa con El Señor. En el cielo escenas de su vida se proyectaban rápidamente, en cada escena notaba dos huellas de pies en la arena, unas de él, las otras del Señor.

Cuando la última escena de su vida pasó ante él, miró detrás a las huellas en la arena. Se fijó que muchas veces a lo largo del sendero de su vida, solamente hubo una huella, se dio cuenta que esto sucedió en los momentos más tristes y solitarios de su vida.

Le molestó esto y le preguntó al Señor: "Señor, tú dijiste que una vez que decidí seguirte, tú caminarias conmigo, pero he notado que en los momentos más difíciles de mi vida, hay una sola huella en la arena. Yo no comprendo porque cuando más te he necesitado me has dejado solo".

El Señor le contestó: "Hijo mío, mi querido hijo, yo te amo y nunca te he dejado. En medio de tus pruebas y sufrimientos, cuando sólo has visto las huellas de tus pies, es solamente porque yo te he llevado en mis brazos".

A mis padres, con todo mi cariño.

AGRADECIMIENTOS

A los Doctores, Silvia Pérez Casas y Miguel Costas; no tengo palabras para agradecerles todo lo que hicieron por mí y por hacer que este trabajo se convirtiera en una realidad. He aprendido mucho de ustedes.

A Silvia, por haberme aceptado en su equipo de trabajo, por el tema asignado, por sus enseñanzas, por su gran paciencia y sobre todo por su sonrisa y ganas de vivir. ¡Gracias por enseñarme a ver al mundo desde otro punto de vista!

Al Ing. Ramiro Domínguez Danache, por los comentarios realizados para este trabajo.

A la M. en C. Ángeles Olvera, porque sin su ayuda este trabajo no hubiera sido posible.

A mis compañeros de laboratorio, porque hicieron que mi estancia fuera muy agradable.

FORMACIÓN DE COMPLEJOS ALCOHOL-ALFACICLODEXTRINA EN SOLUCIÓN ACUOSA. UN ESTUDIO DE CAPACIDAD CALORÍFICA.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II	ANTECEDENTES	3
II.1	DESCRIPCIÓN DE LAS CICLODEXTRINAS NATIVAS	3
II.2	LAS CICLODEXTRINAS EN SOLUCIÓN	9
II.3	ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE CICLODEXTRINA	9
II.3.1	PROCESOS DE COMPLEJACIÓN	9
II.4	DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE CANTIDADES TERMODINÁMICAS	12
	BIBLIOGRAFÍA	15
CAPÍTULO III	DESARROLLO EXPERIMENTAL	16
III.1	DETERMINACIÓN DE MOLÉCULAS DE HIDRATACIÓN CONTENIDAS EN LA ALFA-CICLODEXTRINA	16
III.2	MEDICIÓN DE CAPACIDAD CALORÍFICA	18
III.3	MEDICIÓN DE DENSIDAD	21
	BIBLIOGRAFÍA	23
CAPÍTULO IV	METODOLOGÍA	24
IV.1	CAPACIDAD CALORÍFICA	24
IV.2	CAPACIDAD CALORÍFICA DE TRANSFERENCIA	26
	BIBLIOGRAFÍA	29
CAPÍTULO V	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
	BIBLIOGRAFÍA	48
CAPÍTULO VI	CONCLUSIONES	49
CAPÍTULO VII	SUGERENCIAS PARA TRABAJO A FUTURO	51

APÉNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Las ciclodextrinas son compuestos cíclicos orgánicos que tienen la capacidad de formar complejos de inclusión con sustancias hidrofóbicas. Tal capacidad, aunada a sus características intrínsecas de solubilidad, les permite tener una gran gama de aplicaciones en la industria farmacéutica (acarreadores de fármacos) y en la de alimentos. (remoción del colesterol) Además, son empleadas como modelos para estudiar procesos complejos tales como la hidratación macromolecular, las interacciones hidrofóbicas y la interacción de enzimas con sus sustratos. Para comprender la naturaleza de los enlaces no covalentes que se presentan entre la ciclodextrina y la molécula huésped se ha realizado un estudio calorimétrico en donde se midió directamente la capacidad calorífica de las mezclas binarias (α -ciclodextrina + agua) y de las mezclas ternarias (alcohol lineal (α -ciclodextrina + agua)), con estos valores y otros tomados de la literatura se determinaron diferentes capacidades caloríficas de transferencia.

En el capítulo II se presentan las propiedades de las ciclodextrinas y los antecedentes de este trabajo. En el capítulo III se describe el desarrollo experimental y funcionamiento del equipo utilizado. En el capítulo IV se describe detalladamente la metodología seguida. En el capítulo V se presentan y se discuten los resultados obtenidos. Finalmente en el apéndice se compilan todos los datos experimentales obtenidos.

El objetivo fundamental de este trabajo es contribuir al conocimiento de la formación y destrucción de los complejos de inclusión ciclodextrina-huésped, considerando las diversas interacciones que ocurren en dicha formación.

Dado de que la capacidad calorífica es un buen sensor de la formación de estructura, a través de las diversas capacidades caloríficas de transferencia es posible comprender el proceso de formación de complejos de inclusión alcohol-ciclodextrina determinando cuales son las interacciones que constituyen las contribuciones más importantes.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

II.1. DESCRIPCIÓN DE LAS CICLODEXTRINAS NATIVAS.

Al tratarse el almidón con la enzima Glucosiltransferasa (CGT) se genera una mezcla de ciclodextrinas que son polisacáridos de peso molecular bajo.

Una ciclodextrina consta de seis, siete, ocho o más unidades de D-glucosa, unidas mediante enlaces α -1,4, de modo que forman un anillo: un brazaletes de cadena, en el que cada eslabón es un hexágono piranósico.

Las tres ciclodextrinas más comunes son la α -ciclodextrina, también conocida como α -dextrina de Schardinger, ciclomatohexosa, ciclohexaglucano, ciclohexaamilosa, α CD, ACD, C6A y comprende 6 unidades de glucopiranosas. La β -ciclodextrina, también conocida como β -dextrina de Schardinger, ciclomatoheptosa, cicloheptaglucano, cicloheptaamilosa, β CD, BCD, C7A y comprende 7 unidades de glucopiranosas. La γ -ciclodextrina también conocida como γ -dextrina de Schardinger, ciclomaltooctosa, ciclooctaglucano, ciclooctaamilosa, γ CD, GCD, C8A y contiene 8 unidades de glucopiranosas. Estas ciclodextrinas poseen formas de cono truncado. Uno de los aspectos más importantes de su estructura es el relacionado con la distribución de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Los grupos hidrofílicos se encuentran en el exterior del cono haciendo de las ciclodextrinas sustancias solubles en agua. La parte interna de la cavidad es de carácter hidrofóbico, debido a la presencia de hidrógenos, por lo tanto en solución, esta cavidad constituye una matriz hidrofóbica en un entorno hidrofílico, dotando a las ciclodextrinas de la capacidad de albergar en ellas diversas moléculas orgánicas, inorgánicas y biológicas para formar complejos estables anfitrión-huésped (Figura II.1).

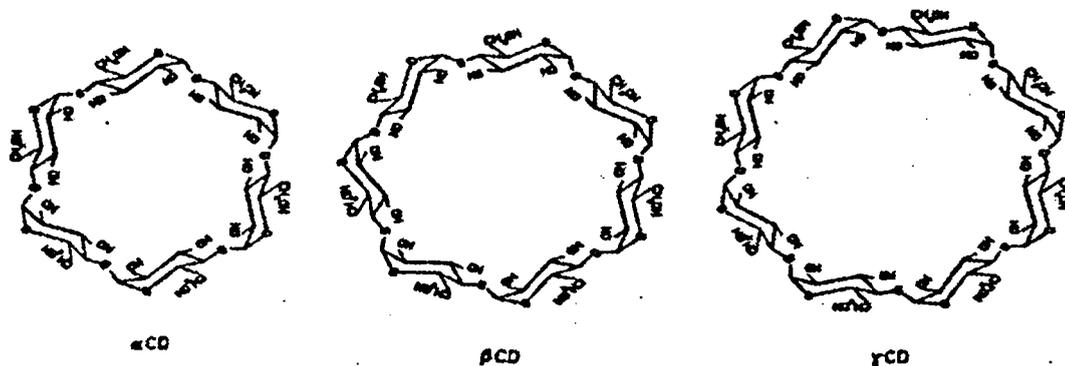


Figura II.1. Ciclodextrinas Nativas.

Las ciclodextrinas pueden utilizarse para catalizar reacciones orgánicas, a menudo con regioselectividad y cierto grado de estereoselectividad, y como modelos relativamente simples mediante los cuales pueden estudiarse las acciones de enzimas, quizá su empleo más importante.

Los efectos de las ciclodextrinas sobre reacciones químicas pueden manifestarse de varias maneras:

- Simplemente pueden ocultar ciertas partes de una molécula huésped y exponer otras.
- Pueden modificar la conformación del huésped.
- Su alineamiento lipófilo proporciona un medio no polar para el huésped, pero dentro de un disolvente polar.
- Sus grupos -OH pueden participar en la reacción: ya sea directamente -como bases y nucleófilos, o como sitios para puentes de hidrógeno-, o

bien por medio de intermediarios transitorios (ésteres, por ejemplo) generados por reacción con el anfitrión o con el reactivo atacante.

La utilidad particular de las ciclodextrinas como modelos de enzimas se debe al hecho de que ligan primero el sustrato, como las enzimas, y luego actúan sobre él mediante grupos sustituyentes (Morrison, 1990).

En la Tabla II.1 se reportan las propiedades físicas más importantes y en la Figura II.2 se muestran las dimensiones geométricas de las ciclodextrinas nativas.

Tabla II.1. Propiedades Físicas de las Ciclodextrinas Nativas.
(Szejtli, 1998)

	α -ciclodextrina	β -ciclodextrina	γ -ciclodextrina
Número de unidades de glucopiranosas	6	7	8
Peso molecular	972	1135	1297
Solubilidad en g en 100 ml de agua a temperatura ambiente	14.5	1.85	23.2
Diámetro de la cavidad A	4.7-5.3	6.0-6.5	7.4+0.5
Altura del anillo A	7.9+0.1	7.9+0.1	7.9+0.1
Diámetro de la periferia del anillo A	14.6+0.4	15.4+0.4	17.5+0.4
Volumen Aproximado de cavidad A^3	174	262	427
Volumen aproximado de la cavidad en un mol de CD (mL)	104	157	256
Volumen aproximado de la cavidad en 1 g de CD (mL)	0.10	0.14	0.2
Formas cristalinas	Hexagonal, platos	Monoclínico, paralelogramo	Prismas, cuadráticos

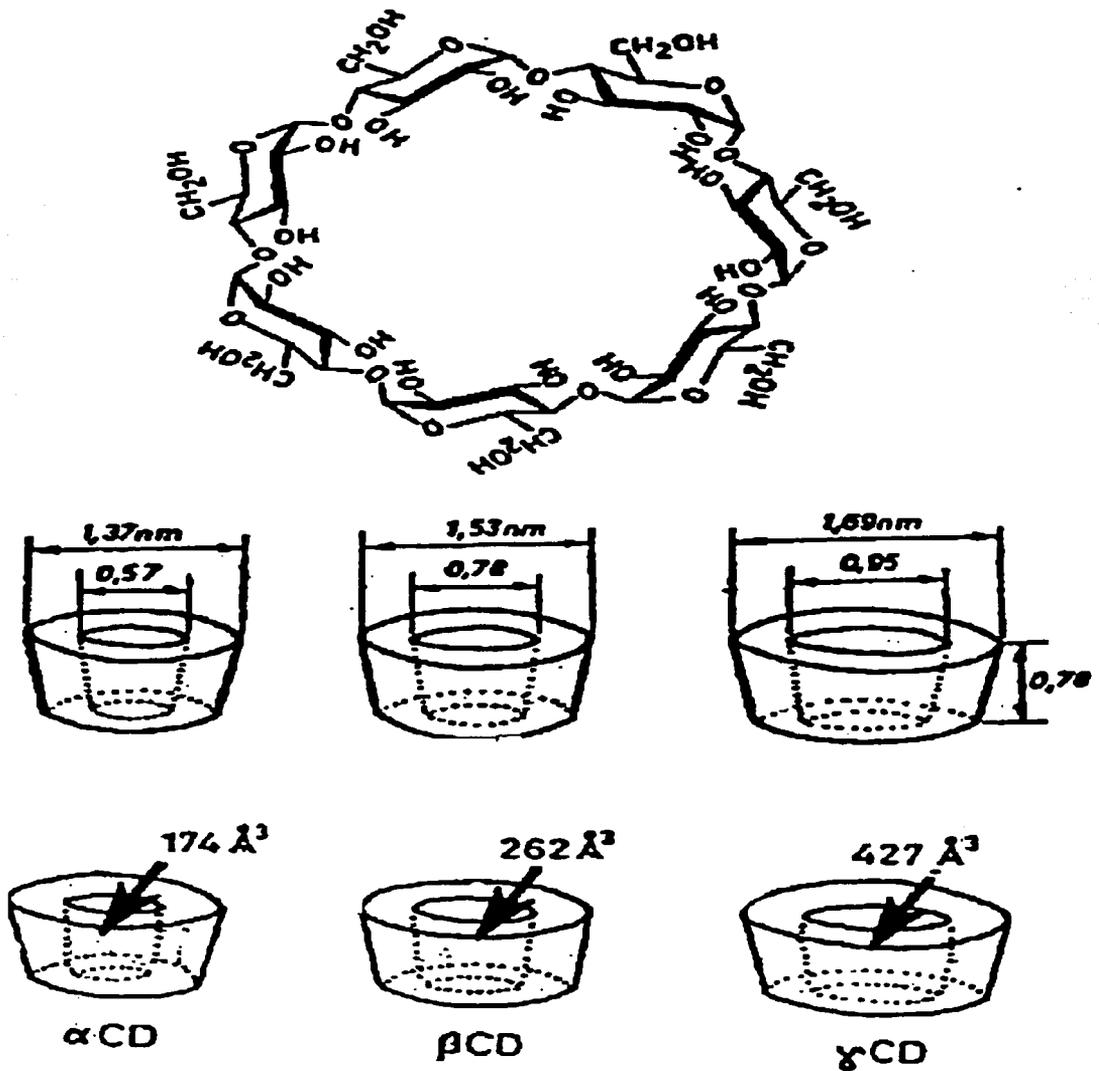


Figura II.2. Dimensiones geométricas de ciclodextrinas.

La poca solubilidad en agua de la β -ciclodextrina puede explicarse debido a que el grupo $-OH$ del C2 de una unidad de glucopiranososa puede formar un puente de hidrógeno con la siguiente unidad $-OH$ del C3, lo que proporciona una estructura rígida.

Las cavidades de las ciclodextrinas en forma cristalina no se encuentran vacías, contienen moléculas de agua. En la Tabla II.2 se muestra el número de moléculas de agua en cada forma cristalina de las ciclodextrinas.

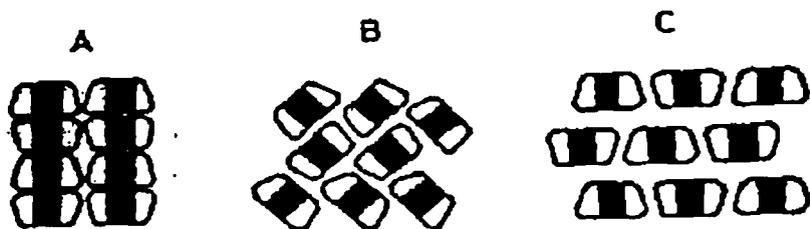
Tabla II.2. Ciclodextrinas y su hidratación.

	Forma	
α -ciclodextrina	I	6 H ₂ O
α -ciclodextrina	II	6 H ₂ O
α -ciclodextrina	III	6 H ₂ O
β -ciclodextrina	I	12 H ₂ O
β -ciclodextrina	II	11 H ₂ O
β -ciclodextrina	III	13.3 H ₂ O

El acomodamiento de moléculas de ciclodextrina ocurre de dos modos principalmente:

- Por canal: que es el arreglo donde se acomodan unos sobre otras con las cavidades alineadas. Se pueden ordenar de dos modos:
 - A) Que coincida cabeza con cabeza, es decir, parte angosta con parte angosta.
 - B) Que coincida cabeza y plataforma inferior.
- Por cavidades alineadas donde se acomodan las estructuras en la cavidad y tiene dos esquemas de acomodamiento:

- A) Esquema de tramado (herringbone)
- B) En forma de muro de ladrillo (Figura II.3).



Arreglo de ciclodextrinas (A) en canal, (B) en tramado, (C) en forma de ladrillos.



Estructuras de ciclodextrinas (1) cabeza y base, (2) cabeza y cabeza, base y base.

Figura II.3. Arreglo de ciclodextrinas: A) por canal, B) Tramado "herringbone", C) Muro de ladrillo.

Los complejos formados entre las moléculas huésped y las ciclodextrinas se caracterizan por la ausencia de enlaces covalentes. Se ha demostrado que estas interacciones (huésped-ciclodextrina) son débiles, incluyendo las fuerzas de Van der Waals, hidrofóbicas, electrostáticas, dipolo-dipolo e interacciones de puente de hidrógeno que cooperativamente gobiernan el comportamiento en el proceso de complejación. (Atwood, 1984)

II.2 LAS CICLODEXTRINAS EN SOLUCIÓN.

La conformación de las ciclodextrinas en solución es casi idéntica a la conformación del estado cristalino, los estudios de espectroscopia de IR, RMN así lo demuestran (Szejtli, 1988). Los grupos OH primarios y secundarios tienen una conformación similar en el estado cristalino y en disolución. Esto explica la solubilidad anómala de las ciclodextrinas: a temperatura ambiente, la solubilidad de la α -ciclodextrina es 7 veces mayor que la de la β -ciclodextrina y la γ -ciclodextrina 14 veces mayor. (Szejtli, 1988)

La β -ciclodextrina posee una estructura perfectamente rígida, el puente secundario de hidrógeno en la α -ciclodextrina está incompleto y el de la γ -ciclodextrina es flexible.

La solubilidad de las ciclodextrinas generalmente decrece en presencia de disolventes orgánicos debido a la formación de complejos.

II.3. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE CICLODEXTRINAS.

II.3.1. PROCESOS DE COMPLEJACIÓN.

Las ciclodextrinas pueden ser consideradas como cápsulas vacías de tamaño molecular. El volumen disponible de la cápsula se muestra en la Figura II.4, Cuando esta cavidad es llenada por una molécula se le llama complejo de inclusión, aducto, clatrato, compuesto molecular, criptato o simplemente complejo. (Easton, 1999)

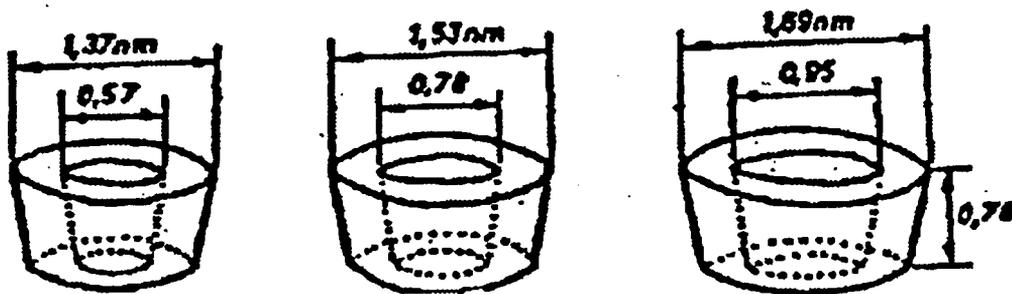


Figura II.4. Dimensiones de ciclodextrinas.

Los complejos de inclusión son entidades en las cuales la ciclodextrina es el anfitrión y la molécula alojada se llama huésped. En el complejo no hay enlaces covalentes, sino únicamente interacciones débiles. Esto resulta de suma importancia en los fenómenos de reconocimiento molecular tanto en la química como en la biología, donde las interacciones son no covalentes, tales como las fuerzas de van der Waals, las fuerzas electrostáticas (ion-ion, ion-dipolo, ion-dipolo inducido), las interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrógeno, interacciones entre electrones π y efectos estéricos. En el proceso de complejación, la molécula de ciclodextrina (CD) funciona como un anfitrión y aloja un huésped (H) de carácter generalmente hidrofóbico.

Los complejos que se forman, comúnmente, son de estequiometría 1:1 (CD.H); 1:2 (CD.H₂); 2:1 (CD₂.H); 2:2 (CD₂.H₂); cada uno de los complejos tiene una constante de equilibrio de formación:

$$K_{11} = \frac{[CD.H]}{[CD][H]}, \quad K_{12} = \frac{[CD.H_2]}{[CD.H][H]}, \quad K_{21} = \frac{[CD_2.H]}{[CD.H][CD]}$$

o bien:

$$K_{22} = \frac{[CD_2.H_2]}{[CD_2.H][H]}, \quad K'_{22} = \frac{[CD_2.H_2]}{[CD.H_2][CD]}$$

El agua asociada a las soluciones acuosas de ciclodextrinas y a los huéspedes, juegan un papel importante en la complejación. Dependiendo de la ciclodextrina, ésta contiene "x" número de moléculas de agua de hidratación y el huésped contiene "y" número de moléculas de agua de hidratación de tal modo que se puede escribir la ecuación:



Donde "z" representa el número de moléculas de agua que se pierden por el evento de la complejación. Entonces dos características importantes cambian al final de este proceso: el número de moléculas de agua y el arreglo conformacional del complejo formado.

Las contribuciones más importantes a la termodinámica de la complejación de las ciclodextrinas, se origina por:

- A) La penetración de la parte hidrofóbica de la molécula huésped en la cavidad de la ciclodextrina.
- B) La deshidratación de la molécula huésped.
- C) Las interacciones de puentes de hidrógeno entre el huésped y la ciclodextrina, para estabilizar al complejo.
- D) La liberación de las moléculas de agua originalmente incluidos en la cavidad de la ciclodextrina hacia el bulto.

E) Los cambios conformacionales sufridos por la molécula de ciclodextrina y por la molécula huésped para contribuir a la estabilidad del complejo.

II.4. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE CANTIDADES TERMODINÁMICAS.

Hay complejos que implican un cambio en la estequiometría 1:1 hacia otras diferentes (1:2, 2:1), por lo que se requiere más información termodinámica como los coeficientes de actividad. Asimismo, en altas concentraciones los coeficientes de actividad de los aniones y cationes (y de algunas moléculas de carácter neutro) se desvían significativamente de los valores obtenidos a bajas concentraciones, ello involucra la utilización de los modelos de estequiometría más compleja.

Los métodos de cuantificación de las cantidades termodinámicas son variados:

- **Calorimetría:** éste es el único método directo de determinación de la entalpía de reacción, sin embargo, no es el más comúnmente utilizado para el estudio de las ciclodextrinas, debido a que se necesita una cantidad grande de muestra, equipo delicado, sofisticado y caro y experiencia para obtener resultados confiables.

Existen diferentes técnicas como:

- ❖ *Microcalorimetría batch,*
- ❖ *Microcalorimetría de flujo,*
- ❖ *Calorimetría de macrotitulación,*
- ❖ *Calorimetría de microtitulación.*

(Tagaki, 1985)

- **Absorción de UV-Visible:** tal método se basa en el concepto de absorción de energía de los compuestos. Se agrega un compuesto cromofórico que actúa como un agente complejante y se determina la constante de equilibrio a diferentes temperaturas para obtener las cantidades termodinámicas a través de la constante de formación.
- **Espectroscopia RMN:** es utilizada ampliamente en los estudios de discriminación quiral.
- **Espectroscopia ESR:** se utiliza generalmente para determinar las constantes de equilibrio entre radicales estables y ciclodextrinas.
- **Dicroísmo circular:** es uno de los mejores métodos para el estudio del comportamiento de los complejos formados con huéspedes cromofóricos, resultando más sensible que el método de absorción de UV-visible.
- **Electrodos selectivos y potenciometría:** dos técnicas equivalentes son las de uso de los electrodos selectivos de ión y la potenciometría. En la primera técnica se mide directamente la concentración del huésped en la solución, mientras que en la segunda se necesitan procedimientos matemáticos sofisticados para evaluar las concentraciones basados en el pH. (Rekharsky, 1998)

- **Cromatografía en fase gaseosa y en fase líquida** (Vasquez, 1992): también han sido utilizadas para determinar las cantidades termodinámicas a partir de los tiempos de retención en función de la temperatura.
- **Electroforesis capilar**: se utiliza en los estudios de reconocimiento quiral. Usando este método se pueden determinar las concentraciones relativas del huésped libre y el huésped complejoado.

Se debe hacer énfasis en que los métodos calorimétricos en los cuales la constante de equilibrio y la entalpía de reacción son evaluados simultánea y directamente usando solamente datos a una temperatura constante, presentan ventajas sobre otros métodos en los cuales las cantidades termodinámicas son evaluadas a través de la ecuación de van't Hoff, en la cual se asume que la capacidad calorífica permanece constante en el intervalo de temperatura empleado. Esto es debido a que se ha demostrado que la capacidad calorífica cambia aún en intervalos de temperatura relativamente pequeños.

BIBLIOGRAFÍA:

Atwood, J.L.; *Inclusion Compounds.*; **1984**; Davies J.E.D. and McNicol D.D. (Eds.); Academic Press London; Vols. 1-3.

Easton, C.J.; Lincoln; S.F.; *Modified Cyclodextrins. Scaffolds and Templates for Supramolecular Chemistry*; **1999**; Imperial College Press; Singapore.

Morrison, R.T.; Boyd, R.N.; *Química Orgánica*; **1990**; Addison-Wesley Iberoamericana; Estados Unidos.

Rekharsky, M. V.; Inoue, Y.; *Chem. Rev.*; **1998**; 98, 1875.

Szejtli, J.; *Cyclodextrins Technology*; **1988**; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Szejtli, J.; *Chem. Rev.*; **1998**; 98, 1745.

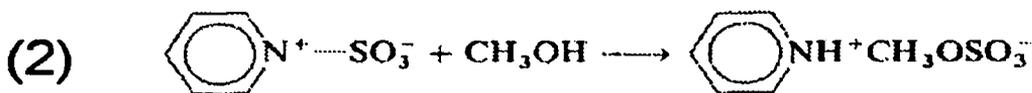
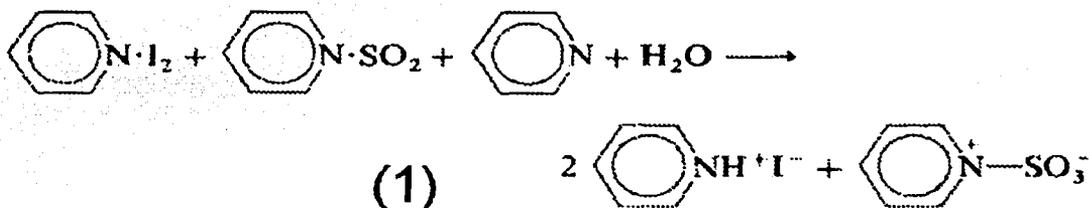
Tagaki, S.; Kimura, T.; Maeda, M.; *Thermochim. Acta.*; **1985**; 88, 247-254.

Vasquez, M. L.; Franco, C. M.; Cepeda. A.; Prognon, P.; Mahuzier, G.; *Anal. Chim. Acta*; **1992**; 269, 239.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1. DETERMINACIÓN DE MOLÉCULAS DE HIDRATACIÓN CONTENIDAS EN LA α -CICLODEXTRINA.

Para determinar el número de moléculas de hidratación se utilizó la técnica de titulación de Karl-Fischer. El método de Karl-Fischer (Harris, 1992) es muy importante en química analítica para determinar agua de hidratación en cristales. El reactivo de Karl-Fischer consiste en I_2 , piridina ($(CH)_5N$) y SO_2 en una relación 1:10:3, disueltos en metanol o etilenglicol monometiléter ($CH_3OCH_2CH_2OH$). La adición de agua contenida en el analito inicia la siguiente secuencia de reacciones:



El disolvente alcohólico es necesario para desplazar hacia la derecha el equilibrio de la reacción 2 (y por lo tanto el de la reacción 1). El procedimiento más común consiste en titular un volumen conocido de reactivo de Karl-Fischer patrón con una solución del problema en metanol. Primero se estandariza el reactivo con una solución metanólica que contiene una cantidad conocida de agua.

La detección bipotenciométrica es el procedimiento más común para localizar el punto final de la titulación de Karl-Fischer. La mayoría de los medidores de pH permiten la conexión de un par de electrodos para realizar esta titulación. El medidor mantiene una corriente constante (por lo general de 5 o 10 μA) entre los electrodos conectados a estas entradas. Cuando estos electrodos se sumergen en una solución que contiene I_2 e I^- , dicha corriente fluye a muy baja tensión aplicada. Antes del punto de equivalencia, la solución contiene I_2 proporcionado por el reactivo de Karl-Fischer e I^- producido por la reacción 1. En el punto final, el I_2 se ha consumido. Para que se mantenga una corriente de 10 μA , el potencial del cátodo debe cambiar considerablemente a fin de transportar la corriente por medio de la reducción del disolvente:

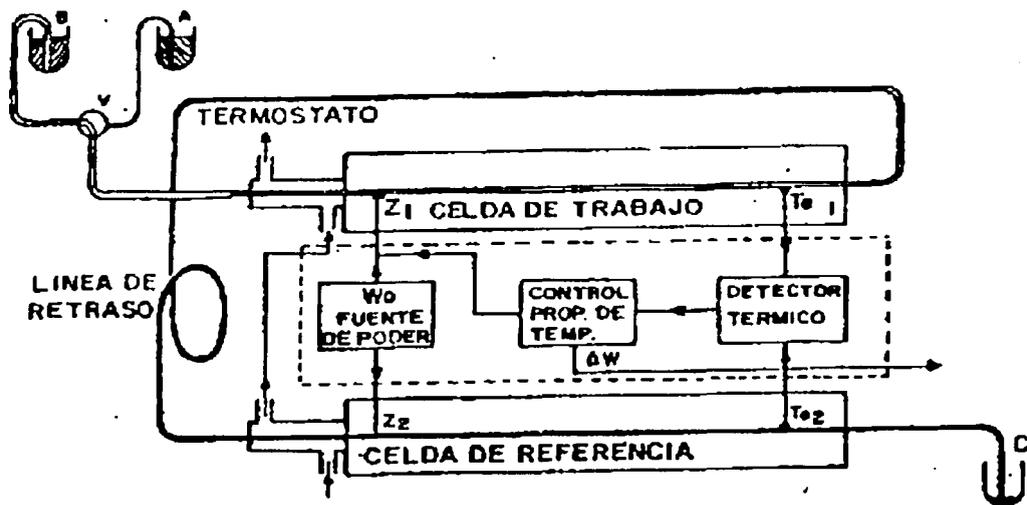


El cambio súbito de potencial (leído directamente con el medidor de pH) señala el punto final.

En este trabajo se utilizó la α -ciclodextrina Aldrich Lot. DU No. 03402PS. El equipo utilizado fue Titrino KF 701 de Metrohm Ltd. (Suiza), que proporciona directamente el contenido de agua en porcentaje en peso. El reactivo de Karl-Fischer utilizado para la determinación fue el Hydranal® Composite 5, de Riedel-de Haën, el cual contiene: imidazol, dióxido de azufre y yodo. El imidazol sustituye a la piridina utilizada originalmente con la finalidad de disminuir riesgos toxicológicos en el manejo del reactivo KF. Se hicieron 6 titulaciones y se encontró que el promedio de agua contenido en la α -ciclodextrina fue de 5.44% en peso.

III.2. MEDICIÓN DE CAPACIDAD CALORÍFICA.

Se prepararon disoluciones de α -ciclodextrina con agua destilada y desionizada, variando la concentración de ciclodextrina. A estas disoluciones se les determinó la capacidad calorífica volumétrica mediante un microcalorímetro de flujo Picker (Picker, 1971) (SODEV Inc., Canadá) descrito en la figura III.1.



A: LIQUIDO DE REFERENCIA
B: LIQUIDO A MEDIR
C: DESECHOS

Z_{1,2}: DIODOS
T_{01,2}: TERMISTORES
V: VALVULA

Figura III.1. Representación esquemática del calorímetro diferencial de flujo Picker.

Los líquidos A y B fluyen de manera continua a través de las celdas de trabajo y de referencia. Este flujo constante se logró utilizando una bomba de tipo peristáltico de alta precisión (SODEV, Sherbrooke, P.Q. Canadá).

Antes de entrar a las celdas, el líquido de referencia A y el líquido B cuya capacidad calorífica se desea determinar, se mantienen a temperatura constante mediante un control de temperatura. Al entrar a las celdas, ambos líquidos son calentados con la misma potencia W_0 disipada por los diodos Z_1 y Z_2 . Los transmisores T_{e1} y T_{e2} miden el aumento diferencial de temperatura ΔT que resulta de la diferencia entre las capacidades caloríficas volumétricas de los dos líquidos A y B. Esta diferencia de temperatura se anula mediante un control proporcional de temperatura (thermal feedback) aplicando una cantidad de energía ΔW . Esta energía está relacionada con las capacidades caloríficas de A y B mediante la expresión:

$$\frac{C_{PB}}{C_{PA}} = 1 \pm \frac{\Delta W}{W_0} \quad (\text{III.1})$$

La línea de retraso (Figura III.1) tiene por objeto permitir que el sistema alcance el equilibrio con el líquido A en una celda y con el líquido B con la otra. Con la finalidad de que no haya pérdidas de energía, las celdas operan a un vacío de 10^{-4} mmHg. La señal de salida, es decir, ΔW fue registrada mediante un multímetro HEWLETT PACKARD 34401 A. El uso del multímetro requiere de la realización de una calibración que se lleva a cabo llenando ambas celdas con el mismo líquido y simulando una diferencia de capacidades caloríficas mediante la aplicación de un ΔW_{cal} perfectamente conocido. Esto provoca una desviación h_{cal} en el graficador con respecto a la línea base. Al comparar los líquidos A y B en el

calorímetro se produce una desviación h_x y el ΔW correspondiente es

$\Delta W = \frac{\Delta W_{cal} h_x}{h_{cal}}$. Con esto, la ecuación (III.1) se transforma en:

$$\frac{C_{pB}}{C_{pA}} = 1 \pm \frac{\Delta W_{cal} h_x}{W_0 h_{cal}} \quad (III.2)$$

Las ecuaciones (III.1) y (III.2) indican que la determinación de la capacidad calorífica del líquido B se hace con referencia al líquido A cuya capacidad calorífica debe conocerse. En este trabajo, el calorímetro fue calibrado con agua: ($C_p=75.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Riddick, 1986)). La precisión en la determinación de las capacidades caloríficas volumétricas que proporciona este equipo es $1 \times 10^{-4} \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^3$ siendo el volumen mínimo del líquido necesario de 8 cm^3 . Se realizaron 2 mediciones de la solución binaria (α -ciclodextrina + H_2O) con 10 disoluciones cada una. Las mediciones se realizaron en un rango de concentración de 0.00767m a 0.0316m. En el caso de las soluciones ternarias, se prepararon primeramente las disoluciones binarias de α -ciclodextrina en agua a diferentes concentraciones (0.005-0.020 m) con agua destilada y desionizada. Posteriormente fue añadido el huésped en diferentes proporciones para obtener diferentes concentraciones. Los huéspedes utilizados fueron los alcoholes ($\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{OH}$ en donde $m= 4,5,6$ y 7) de Aldrich con un 95% de pureza. El rango de concentración utilizada para preparar las mezclas ternarias fue diferente en cada caso, dependiendo la solubilidad del alcohol: 1-butanol: 0.020-0.0371 m; 1- pentanol: 0.0088-0.0222 m; 1- hexanol: 0.0083-0.021 m. Se realizaron para 11 mediciones con el 1-butanol, 3 mediciones para el 1-pentanol, para el 7 mediciones para el 1-hexanol. En cada medición se midieron 10 disoluciones variando la concentración del alcohol.

Las capacidades caloríficas volumétricas primero fueron transformadas a capacidades caloríficas gravimétricas dividiendo el valor de la capacidad calorífica volumétrica entre la densidad de cada solución, posteriormente las capacidades caloríficas gravimétricas se transformaron a capacidades caloríficas molares multiplicando el valor de la capacidad calorífica gravimétrica por la masa molar de cada solución.

III.3. MEDICIÓN DE LA DENSIDAD.

Las densidades fueron determinadas mediante un densímetro de celda vibratoria modelo 03D SODEV (Sherbrooke, P.Q., Canadá). El funcionamiento de este equipo (Picker 1974) está basado en las propiedades del oscilador mecánico. Consiste de una celda de acero inoxidable sujeta por un extremo cuya frecuencia de vibración está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia de este tubo oscilante depende de la densidad del líquido que contiene. La densidad de este líquido, ρ , está dada por la ecuación:

$$\rho = A + B\tau^2 \quad (\text{III.3})$$

donde A y B son constantes del aparato que se determinan midiendo el periodo de resonancia, τ , de dos líquidos de densidad conocida. La señal de salida, es decir, τ , fue registrada mediante un contador universal HEWLETT PACKARD 53131 A 225 MHz. En este trabajo los líquidos que se tomaron como referencia fueron el agua y el tetracloruro de carbono ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.99705 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{CCl}_4} = 1.58436 \text{ g cm}^{-3}$ (Riddick, 1986). Para todas las disoluciones se tomaron lecturas de τ durante 5 minutos y se

promediaron para calcular mediante la ecuación (III.3) la densidad de la mezcla. La precisión en la medición de la densidad es de $1 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$. Para lograr esta precisión es necesario que las fluctuaciones de temperatura no sean mayores de 0.001°C , lo cual se logró utilizando un control de temperatura modelo CT-L SODEV (Sherbrooke, P.Q. Canadá).

La figura III.2 muestra de manera esquemática las partes de las que consta el equipo que se ha descrito anteriormente.

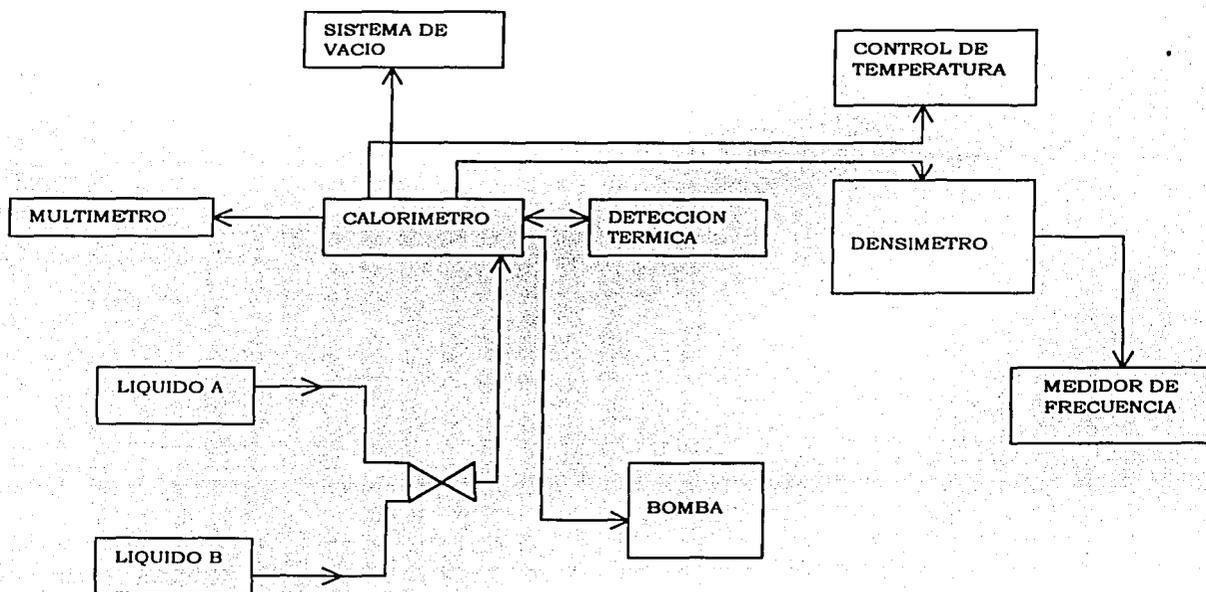


Figura III.2. Representación esquemática del equipo utilizado en la medición de densidades y capacidades caloríficas reportadas en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA:

D.C. Harris; *Análisis Químico Cuantitativo*; Grupo Editorial Iberoamericana S.A. de C.V.; México; 1^{era} Edición; 1992.

P. Picker, P.A. Leduc, P.R. Philippe and J.E. Desnoyers; *J. Chem. Thermodyn.*, 1971, **3**, 631.

P. Picker; E. Tremblay and Jolicoeur; *J. Soln. Chem.*, 1974, **3**, 377.

J.A. Riddick, W.B. Bunger and T.K. Sakano; *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Puficiation, Techniques in Chemistry*, Wiley Interscience, NY, 4th edn. 1986.

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA.

IV.1. CAPACIDAD CALORÍFICA.

Entre las propiedades termodinámicas, la capacidad calorífica (C_p) es el indicador más sensible de estructura, dado que está relacionado directamente con la entropía:

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (\text{IV.1})$$

Esto ha quedado demostrado en el estudio de diversos sistemas como por ejemplo en la autoasociación de alcoholes en disolventes inertes (Costas, 1985) y la formación de complejos entre alcoholes y micelas invertidas (Pérez-Casas, 1997).

En una mezcla binaria la capacidad calorífica del componente 1 puede reportarse como la capacidad calorífica molar aparente de dicho componente, definida como:

$$\phi_{c1} = \frac{C_p(\text{sol}) - x_2 C_{p2}^0}{x_1} \quad (\text{IV.2})$$

donde $C_p(\text{sol})$ es la capacidad calorífica molar de la solución, C_{p2}^0 es la capacidad calorífica molar del componente 2 puro, x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2 en la mezcla respectivamente. ϕ_{c1} representa la contribución del componente 1 a la capacidad calorífica de la solución, considerando que las propiedades del componente 2 en solución son las mismas que éste presenta en el estado puro. En este trabajo se midieron ϕ_c de soluciones binarias formadas por α -ciclodextrina

y agua y de soluciones ternarias, formadas por un alcohol lineal + (α -ciclodextrina + agua). En el caso de las soluciones binarias, el componente 1 es la α -ciclodextrina y el componente 2 es el agua. En el caso de las soluciones ternarias el componente 1 es un alcohol lineal y el componente 2 es la solución binaria (α -ciclodextrina + agua).

La medición del ϕ_{cl} de la solución binaria (α -ciclodextrina + agua) fue realizada a diferentes concentraciones del componente 1 y posteriormente extrapolada a dilución infinita; en este caso ϕ_{cl} representa la situación donde la molécula del componente 1 está rodeada solamente por moléculas del disolvente. El dato obtenido fue 1481 ± 7 y concuerda con el reportado en la literatura (Briggner, 1990). Para obtener este dato se midieron 10 disoluciones y se tomaron otros 40 datos obtenidos previamente en este laboratorio (Olvera, 2001).

La medición del ϕ_{cl} de las soluciones ternarias: 1-alcohol + (α -ciclodextrina + agua) fue realizada manteniendo constante la concentración del componente 2 (solución binaria: (α -ciclodextrina + agua)), variando la concentración del componente 1 (alcohol lineal). Este experimento se repitió al menos a 6 concentraciones diferentes de la solución binaria (α -ciclodextrina + agua). Los valores de la capacidad calorífica molar de las disoluciones ternarias (Cp_m^{ter}) y los valores de la capacidad calorífica molar (Cp_2^0) de la binaria correspondiente a cada experimento, se ajustaron a una línea recta, obteniéndose en todos los casos una buena correlación.

$$Cp_m^{ter} = Cp_2^0 + mx_{OH} \quad (IV.3)$$

El valor de la pendiente obtenida en este ajuste se sumó al C_p de la disolución binaria para obtener el valor ϕ_{cl} para cada concentración y a dilución infinita ya que:

$$\phi_{cOH} = \frac{Cp_m^{irr} - x_2 Cp_2^0}{x_{OH1}} = \frac{Cp_2^0 + mx_{OH} - x_2 Cp_2^0}{x_{OH}} = m + Cp_2^0 \quad (IV.4)$$

En este caso ϕ_{cOH} representa la situación donde la molécula del componente 1 está rodeada solamente por moléculas de α -ciclodextrina en solución acuosa.

IV.2 CAPACIDAD CALORÍFICA DE TRANSFERENCIA.

La creación o formación de orden en un sistema al pasar de un medio (b) a otro (n) puede ser estudiada a través de las propiedades de transferencia. (Kronberg, 1981)

La capacidad calorífica de transferencia se define como:

$$\Delta Cp_{1(b \rightarrow n)} = Cp_1(en n) - Cp_1(en b) \quad (IV.5)$$

donde Cp_1 es tomado como ϕ_{cl} en soluciones binarias y ternarias.

Los datos de capacidad calorífica de transferencia, ΔCp_1 a dilución infinita, derivados de estudios microcalorimétricos precisos nos permiten hacer una comparación detallada de la transferencia de diversos grupos de un medio a otro, proporcionando una rica información acerca de la formación de estructura en solución (Pérez-Casas 1997). En un proceso donde se crea orden, el cambio de entalpía de transferencia, ΔH^t , es negativo; en cambio el valor de la capacidad calorífica de transferencia,

ΔC_{p1} , es positivo. En un proceso contrario, es decir, destrucción de orden, se espera que el ΔC_{p1} es negativo y el ΔH^t es positivo.

Con las mediciones realizadas, se calcularon diversas capacidades caloríficas de transferencia, las cuales permitirán caracterizar los complejos de inclusión. Las capacidades de transferencia que podemos calcular con los datos disponibles son:

- cambio en el C_p debido a la transferencia de una molécula de α -ciclodextrina (CD) desde el estado puro (sólido) al agua a dilución infinita de CD dado por:

$$\Delta_{CD}^{CD/H_2O} C_p^\infty = C_p^\infty(CD/H_2O) - C_p^\circ(CD, \text{sólido}) \quad (\text{IV.6})$$

- cambio en el C_p debido a la transferencia de una molécula huésped (H) desde el estado puro (líquido) al agua a dilución infinita de H dado por:

$$\Delta_H^{H/H_2O} C_p^\infty = C_p^\infty(H/H_2O) - C_p^\circ(H, \text{líquido}) \quad (\text{IV.7})$$

- cambio en el C_p debido a la transferencia de una molécula de H desde el estado puro (líquido) a la mezcla CD + agua a dilución infinita de H dado por:

$$\Delta_H^{H/(CD+H_2O)} C_p^\infty = C_p^\infty(H/(CD+H_2O)) - C_p^\circ(H, \text{líquido}) \quad (\text{IV.8})$$

a cada concentración de CD.

$$\Delta_{H}^{H/CD} Cp^{\infty} = Cp^{\infty}(H/CD) - Cp^{\circ}(H, \text{liquido}) \quad (IV.9)$$

a dilución infinita de CD.

- cambio en el Cp debido a la transferencia de una molécula de H en agua a la mezcla CD + agua a dilución infinita de H dado por:

$$\Delta_{H/H_2O}^{H/(CD+H_2O)} Cp^{\infty} = Cp^{\infty}(H/(CD+H_2O)) - Cp^{\infty}(H/H_2O) \quad (IV.10)$$

a cada concentración de CD.

$$\Delta_{H/H_2O}^{H/CD} Cp^{\infty} = Cp^{\infty}(H/CD) - Cp^{\infty}(H/H_2O) \quad (IV.11)$$

a dilución infinita de CD.

- cambio en el Cp debido a la transferencia de una molécula de H en un disolvente inerte (I) a la mezcla CD + agua a dilución infinita de H dado por:

$$\Delta_{H/I}^{H/(CD+H_2O)} Cp^{\infty} = Cp^{\infty}(H/(CD+H_2O)) - Cp^{\infty}(H/I) \quad (IV.12)$$

a cada concentración de CD.

$$\Delta_{H/I}^{H/CD} Cp^{\infty} = Cp^{\infty}(H/CD) - Cp^{\infty}(H/I) \quad (IV.13)$$

a dilución infinita de CD.

- cambio en el Cp para la reacción de formación del complejo de inclusión está dado por:

$$\Delta_{inclu} Cp^{\infty}(CD) = \Delta_{H}^{H/(CD+H_2O)} Cp^{\infty} - \Delta_{H}^{H/H_2O} Cp^{\infty} - \Delta_{CD}^{CD/H_2O} Cp^{\infty} \quad (IV.14)$$

$$\Delta_{inclu} Cp^{\infty}(CD) = \Delta_{H/H_2O}^{H/(CD+H_2O)} Cp^{\infty} - \Delta_{CD}^{CD/H_2O} Cp^{\infty} \quad (IV.15)$$

a cada concentración de CD.

$$\Delta_{inclu} Cp^{\infty} = \Delta_{H}^{H/CD} Cp^{\infty} - \Delta_{H}^{H/H_2O} Cp^{\infty} - \Delta_{CD}^{CD/H_2O} Cp^{\infty} \quad (IV.16)$$

$$\Delta_{inclu} Cp^{\infty} = \Delta_{H/H_2O}^{H/CD} Cp^{\infty} - \Delta_{CD}^{CD/H_2O} Cp^{\infty} \quad (IV.17)$$

a dilución infinita de CD.

BIBLIOGRAFÍA:

L.E. Briggner; I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics*, **22**, 1067 (1990)

M. Costas; D. Patterson; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **81**, 635 (1985)

B. Kronberg; D. Patterson; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 1223 (1981)

M.A. Olvera; M. Costas; Comunicación Personal, 2001

S. Pérez-Casas; R. Castillo; M. Costas; *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 7043 (1997)

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la figura V.1 se muestra la capacidad calorífica molar aparente de la α -ciclodextrina (CD) en la mezcla CD + agua a 25°C en función de la concentración. A partir de los datos obtenidos en este trabajo obtuvimos que a dilución infinita, $Cp^\infty(CD/H_2O) = 1488 \pm 34 Jmol^{-1}K^{-1}$. Estos datos aunados a otros 40 datos obtenidos previamente en este laboratorio (Olvera, 2001) arrojaron un $Cp^\infty(CD/H_2O) = 1481 \pm 7 Jmol^{-1}K^{-1}$, que concuerda perfectamente con la literatura. (Briggner, 1990) Este valor representa el Cp de la CD rodeado completamente por moléculas de agua.

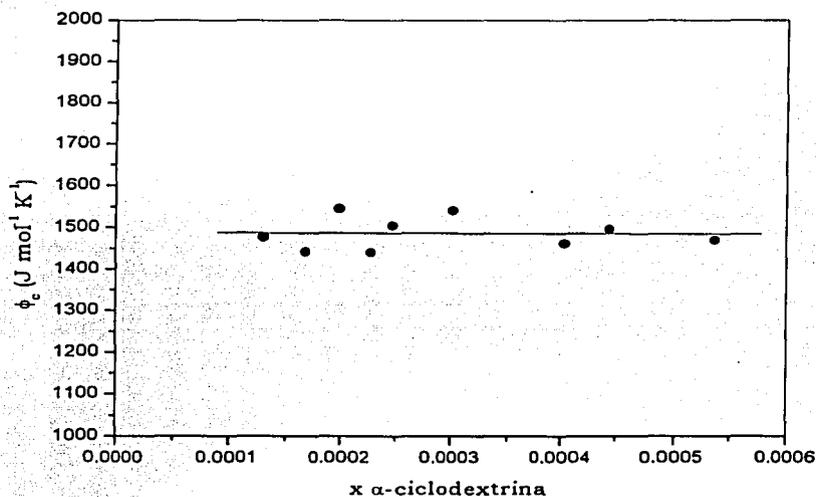


Figura V.1 Capacidad calorífica molar aparente (ϕ_c) de la α -ciclodextrina en agua a diferentes fracciones molares, x, a 25°C.

El cambio de C_p debido a la transferencia de una molécula de α -ciclodextrina (CD) desde el estado puro hasta el agua a dilución infinita, $\Delta_{CD}^{CD/H_2O} C_p^\infty = 328 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, fue obtenido utilizando la ecuación IV.6, donde $C_p^\infty (CD/H_2O)$ es el dato obtenido anteriormente y el $C_p^0 (CD, \text{sólido}) = 1153$ ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), fue obtenido de la literatura (Briggner, 1990). El valor de $\Delta_{CD}^{CD/H_2O} C_p^\infty = 328 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ refleja las interacciones moleculares entre la CD y el agua.

En la Figura V.2. se presenta $C_{p_m}^{tr}$ de la solución ternaria (1-alcohol + (CD + agua)) para el 1-butanol a 0.0103m y a 0.01673m de CD en función de la concentración del alcohol. Se observa que el comportamiento es lineal, y que el $C_{p_m}^{tr}$ aumenta al aumentar la concentración del alcohol. Ambas rectas son paralelas. Ajustando una línea recta, obtenemos la pendiente, que sumada al C_p de la binaria respectiva, $C_{p_2}^0$, nos da el valor de ϕ_{cOH} de acuerdo a la ecuación IV.4; forzando al ϕ_{cOH} que permaneciera constante a cualquier concentración de alcohol. En este caso representa la situación donde el complejo alcohol- α -ciclodextrina está rodeado por moléculas de agua.

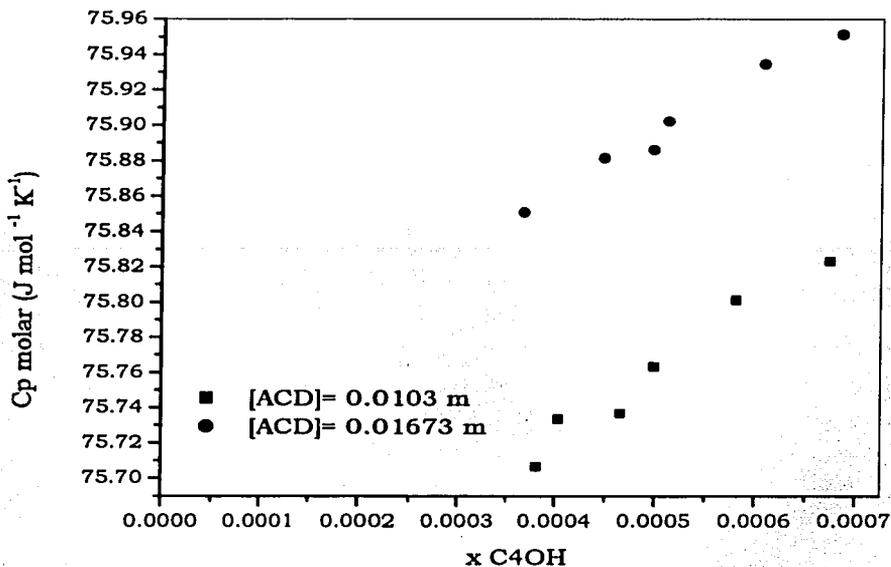


Figura V.2 Capacidad calorífica molar aparente a dilución infinita para diferentes fracciones molares del 1-butanol.

Se realizaron mediciones de ϕ_{cOH} al menos a 6 concentraciones diferentes de CD, encontrándose una dependencia lineal que se muestra en la figura V.3; observándose que el ϕ_{cOH} disminuye al aumentar la concentración de α -ciclodextrina.

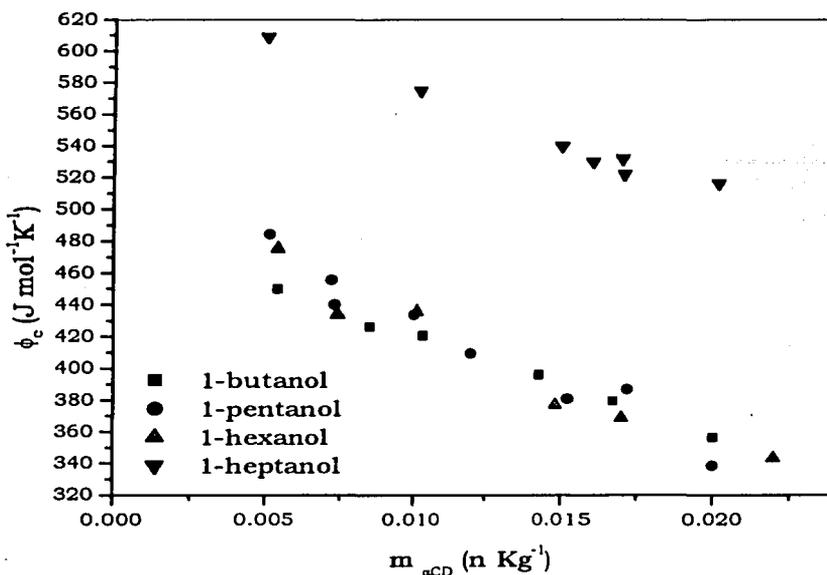


Figura V.3. Capacidad calorífica molar aparente a dilución infinita del alcohol para diferentes concentraciones de α -ciclodextrina.

En la Tabla V.1. se muestra la capacidad calorífica molar aparente del alcohol en (CD + agua) a dilución infinita de (CD + agua) determinados mediante una regresión lineal aplicada a los datos de la figura V.3.

Tabla V.1. Capacidad Calorífica molar aparente a dilución infinita ($J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$) del alcohol para los sistemas 1-alcohol + (CD + agua) a dilución infinita de (CD + agua) obtenidas de la figura V.3 a $25^{\circ}C$.

1- Alcohol	$C_p^{\infty}(H/(CD+H_2O))$
1-butanol	483
1-pentanol ^a	517
1-hexanol	504
1-heptanol ^a	632

^a Datos tomados de la referencia (Olvera, 2001).

En la figura V.4 se muestra la dependencia $C_p^{\infty}(H/(CD+H_2O))$ reportados en la tabla V.1 con el número de átomos de carbono de la cadena alifática del alcohol. En general, para los alcoholes de cadena hasta de 6 carbonos, se observa un incremento muy pequeño en la magnitud de este parámetro. Al pasar del 1-hexanol al 1-heptanol crece apreciablemente ($128 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$), indicando que solamente 6 grupos $-CH_2$ entran perfectamente en la cavidad de la ciclodextrina y en el caso del 1-heptanol un grupo $-CH_2$ se encuentra fuera de la cavidad. Estos valores de $C_p^{\infty}(H/(CD+H_2O))$ nos indican las interacciones que se presentan entre el alcohol lineal y la CD en disolución acuosa.

En un artículo reciente Castronuovo et al. (1998) presentan un estudio mediante la técnica de calorimetría de microtitulación en el que determinan el ΔH y la constante de equilibrio para la asociación entre diversos huéspedes y la α -ciclodextrina en solución acuosa. Los parámetros de asociación crecen hasta el 1-hexanol y después varían irregularmente. Este resultado es interpretado como demostración de la hipótesis que establece que la asociación alcohol - CD es (1:1) cuando la cadena alquímica es menor o igual a 6 grupos CH_2 . Para alcoholes de cadena más larga es necesario asumir un modelo más complejo. De acuerdo a resultados obtenidos en estudios calorimétricos para complejos H-CD en los cuales el grupo funcional hidroxilo del huésped se encuentra

en una posición más central (como 2- ó 3- alcoholes), el grupo $-OH$ actúa como un gancho que previene la penetración del grupo $-CH_2$ en la cavidad de la CD (Andini, 1991). A medida de que la longitud de la cadena alquímica crece, la cavidad de la CD es llenada más efectivamente y el complejo es caracterizado por un $C_p^\infty(H/(CD+H_2O))$ mayor, esto concuerda con los resultados obtenidos para sus constantes de equilibrio y entalpías de asociación. (Andini, 1991)

Hasta el momento en este laboratorio no se ha podido medir la capacidad calorífica de los complejos formados entre alcoholes de cadena larga y la CD, debido a la baja solubilidad de los alcoholes en agua y a que la sensibilidad del calorímetro ya no lo permite.

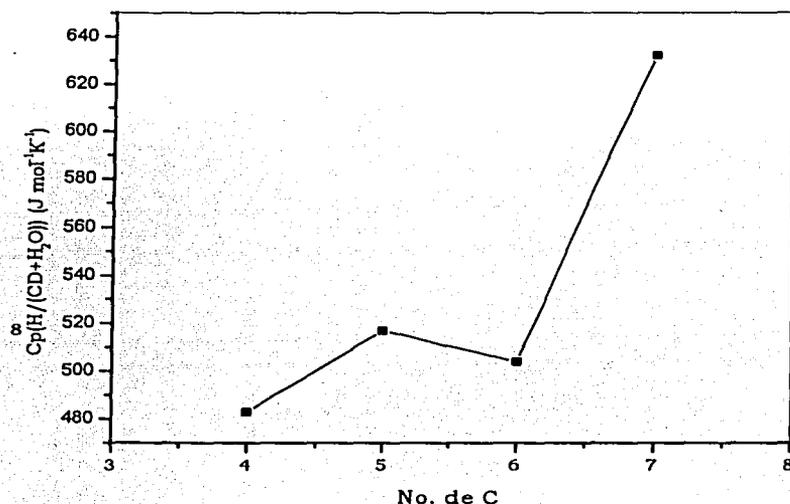


Figura V.4. Capacidad calorífica a dilución infinita, $C_p^\infty(H/(CD+H_2O))$, para los 1-alcoholes como una función del número de átomos de carbono de la cadena alifática, No. C.

En la tabla V.2 se muestran las diversas capacidades caloríficas de transferencia a dilución infinita obtenidas con las ecuaciones IV.7, IV.8, IV.10, IV.12 y IV.17.

Tabla V.2. Capacidades Caloríficas de transferencia a dilución infinita en (J mol⁻¹K⁻¹) ^a, del huésped puro al agua definido por la ecuación IV.7; ^b, del huésped puro a la (CD + agua) definido por la ecuación IV.8; ^c, del (huésped en agua) a la (CD + agua) definido por la ecuación IV.10; ^d, del (huésped en disolvente inerte) a la (CD + agua) definido por la ecuación IV.12; ^e, del $\Delta C_{p\text{inclu}}$ definido por la ecuación IV.17, a 25°C.

1- Alcohol	a $\Delta_{H/H_2O}^H C_{p^\infty}^h$	b $\Delta_{H/(CD+H_2O)}^H C_{p^\infty}$	c $\Delta_{H/H_2O}^{H/(CD+H_2O)} C_{p^\infty}$	d $\Delta_{H/I}^{H/(CD+H_2O)} C_{p^\infty}^i$	e $\Delta_{\text{inclu}} C_{p^\infty}$
1-butanol	268	306	38.4	325.4	-290
1-pentanol ^f	325	308	-18	329	-345.3
1-hexanol	371	263	-108.11	289	-436
1-heptanol ^f	431	359	-72	387	-399.9

^h (Fenclova, 2000)

^f (Olvera, 2001)

ⁱ (El Cp del huésped en un disolvente inerte fue tomado de Costas, 1985)

En la figura V.5 se muestra cómo cambia el $\Delta_{H/H_2O}^{H/H_2O} C_{p^\infty}$ al crecer la cadena alifática del alcohol.

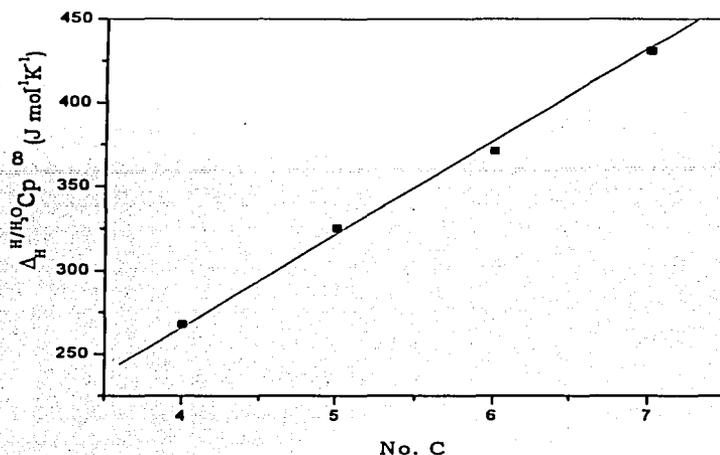


Figura V.5. $\Delta_{H/H_2O}^{H/H_2O} C_p^\infty$, para los 1-alcoholes como una función del número de átomos de carbono de la cadena alifática, No. C.

Se observa que $\Delta_{H/H_2O}^{H/H_2O} C_p^\infty$ aumenta linealmente al crecer la cadena alifática. El valor de la pendiente de esta línea recta es de 55.8 ± 1.7 J mol⁻¹ K⁻¹ y podemos interpretarlo como la contribución de un grupo CH₂ a esta propiedad. (Tabla V.3)

Tabla V.3. Contribución del grupo -CH₂ a las capacidades caloríficas de transferencia a dilución infinita. (J mol⁻¹ K⁻¹)

	$\Delta_{H/H_2O}^{H/H_2O} C_p^\infty$	$\Delta_{H/(CD+H_2O)}^{H/(CD+H_2O)} C_p^\infty$	$\Delta_{H/H_2O}^{H/(CD+H_2O)} C_p^\infty$	$\Delta_{H/H}^{H/(CD+H_2O)} C_p^\infty$	$\Delta_{inclu} C_p^\infty$
CH ₂	55.8	399.8	337.7	405.5	7.9

En la tabla V.3 se presenta la contribución del grupo $-CH_2$ a las capacidades caloríficas de transferencia a dilución infinita en $J mol^{-1} K^{-1}$. Estas contribuciones fueron obtenidas a través del cálculo de la pendiente de la línea recta que se obtiene al graficar cada una de estas capacidades caloríficas como función del número de átomos de carbono de la cadena alifática desde el 1-butanol hasta 1-hexanol. El resultado es consistente con la hipótesis de que la estructura del agua es estabilizada por la presencia de las moléculas hidrofóbicas del soluto, lo cual implica que un soluto con una cadena alifática larga debe tener un mayor efecto. (Hovorka, 1999)

En la figura V.6 se muestra la dependencia de $\Delta_H^{H/(CD+H_2O)} Cp^\infty$ (calculado con la ec. IV.8) con el número de átomos de carbono de la cadena alifática del alcohol.

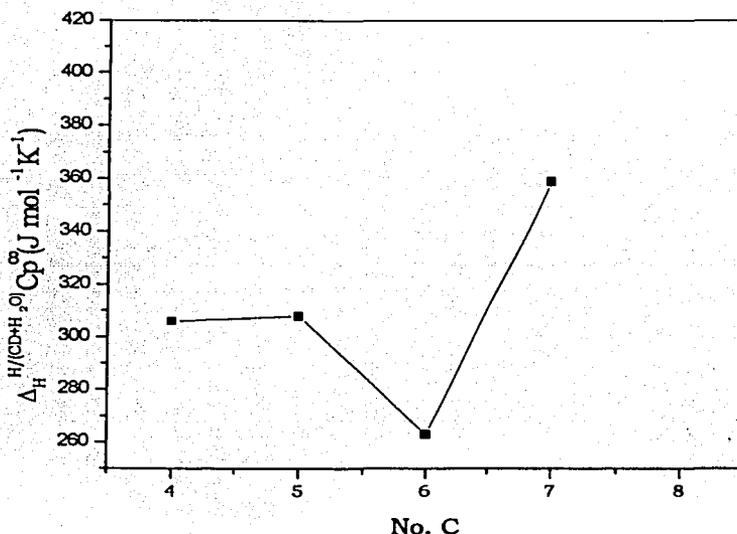


Figura V.6. $\Delta_H^{H/(CD+H_2O)} Cp^\infty$, para los 1-alcoholes como una función del número de átomos de carbono de la cadena alifática, No. C.

De acuerdo a la ecuación IV.8 el valor de $\Delta_H^{H/(CD+H_2O)}Cp^\infty$ depende tanto del $Cp^\infty(H/(CD+H_2O))$, analizados previamente, como del $Cp^\circ(H, \text{líquido})$ mostrado en la figura V.7, observando que el comportamiento de $Cp^\circ(H, \text{líquido})$ es lineal, entonces $\Delta_H^{H/(CD+H_2O)}Cp^\infty$ refleja fielmente las interacciones H-CD en solución acuosa.

Los resultados mostrados en la figura V.6 refuerzan la hipótesis discutida previamente, de que la asociación alcohol-ciclodextrina es (1:1) cuando la cadena alifática es igual o menor a 6 grupos CH_2 y que para alcoholes de cadena más larga se necesita un modelo más complejo.

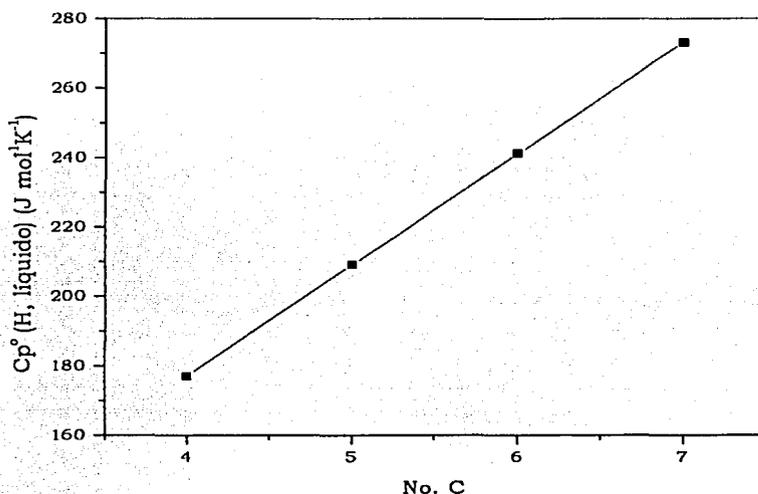


Figura V.7. $Cp^\circ(H, \text{líquido})$, para los 1-alcoholes como una función del número de átomos de carbono de la cadena alifática, No. C. (Riddick, 1986)

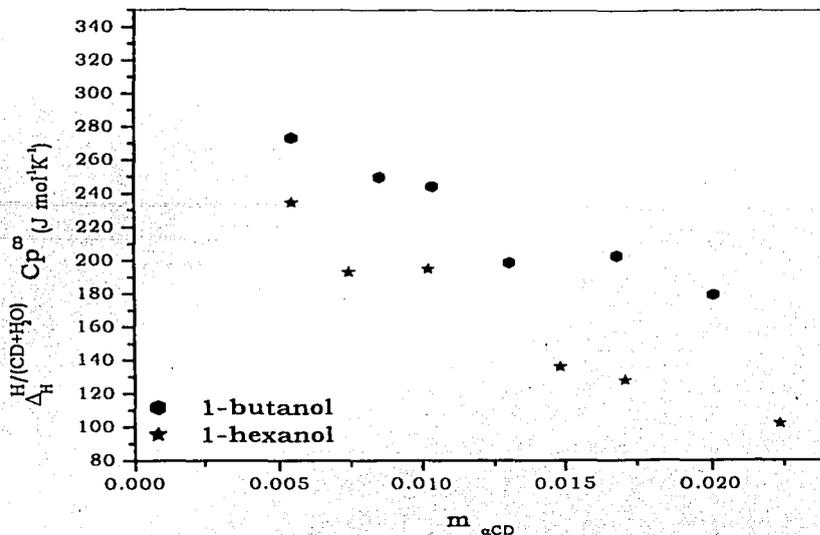


Figura V.8. Comparación entre el $\Delta H/(CD+H_2O) C_p^\infty$ para el 1-butanol y el 1-hexanol como una función de la concentración de la CD.

En la figura V.8 se presenta una comparación del $\Delta H/(CD+H_2O) C_p^\infty$ entre el 1-butanol y el 1-hexanol; en ella se observa que el 1-butanol siempre presenta valores más altos, lo cual se puede interpretar diciendo que el 1-butanol tiene más grados de libertad, es decir una mayor movilidad dentro de la cavidad de la CD, esto es, no embona perfectamente, mientras que el 1-hexanol está más rígido dentro de la cavidad de la CD, por lo que embona perfectamente y tiene menos grados de libertad; esto es, que hay un mejor ordenamiento molecular en el complejo formado por el 1-hexanol que con el 1-butanol.

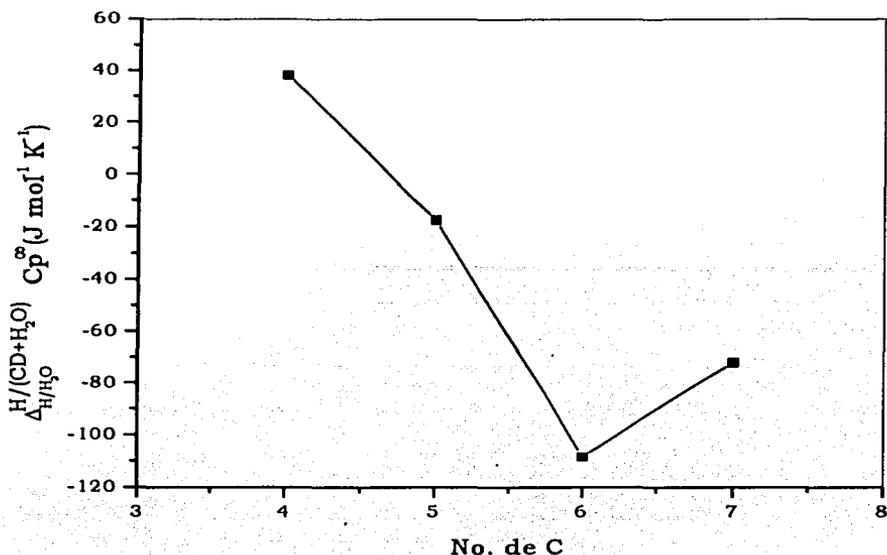


Figura V.9. $\Delta_{H/(CD+H_2O)}^H Cp^\infty$, para los 1-alcóholes como una función del número de átomos de carbono de la cadena alifática, No. C.

En la figura V.9 se muestra la dependencia $\Delta_{H/(CD+H_2O)}^H Cp^\infty$ con el número de átomos de carbono de la cadena del alcohol, calculados con la ecuación IV.10. De acuerdo a la ecuación IV.10 el valor de $\Delta_{H/(CD+H_2O)}^H Cp^\infty$ depende tanto del $Cp^\infty(H/(CD+H_2O))$, analizado previamente, como del $Cp^\infty(H/H_2O)$. El $\Delta_{H/(CD+H_2O)}^H Cp^\infty$ refleja fielmente las interacciones H-CD en solución acuosa.

Los resultados mostrados en la figura V.9 refuerzan la hipótesis discutida previamente, de que la asociación alcohol-ciclodextrina es (1:1) cuando la cadena alifática es igual o menor a 6 CH₂ y que para alcoholes de cadena más larga se necesita un modelo más complejo. También se observa un cambio de signo, el valor de $\Delta_{H/H_2O}^{H/(CD+H_2O)}Cp^\infty$ para el 1-butanol es positivo, esto indica que aumenta el orden microscópico del sistema, porque el alcohol se encuentra mejor ordenado en la cavidad de la CD que en agua. Los valores para el 1-pentanol, 1-hexanol y 1-heptanol son negativos, esto se debe a que el alcohol al pasar del agua a la cavidad de la CD disminuye sus grados de libertad, es decir, que se destruye el orden microscópico del sistema; el alcohol se encuentra mejor ordenado en agua que en la cavidad de la CD. También se observa que el valor de $\Delta_{H/H_2O}^{H/(CD+H_2O)}Cp^\infty$ va disminuyendo del 1-butanol, al 1-hexanol, pero este valor aumenta ligeramente para el 1-heptanol, esto se debe a que la cadena alifática no entra totalmente en la cavidad de la CD, ya que 6 grupos -CH₂ se encuentran dentro de la cavidad de la CD, mientras que un grupo -CH₂ se encuentra fuera de la cavidad rodeado por moléculas de agua.

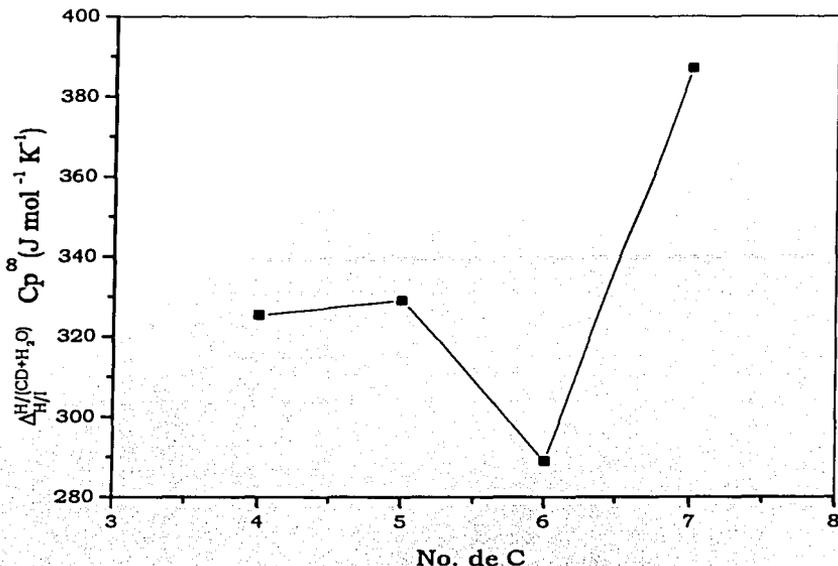


Figura V.10. $\Delta_{H/I}^{H/(CD+H_2O)} C_p^\infty$, para los 1-alcóholes como una función del número de átomos de carbono de la cadena alifática, No. C.

En la figura V.10 se muestra la dependencia $\Delta_{H/I}^{H/(CD+H_2O)} C_p^\infty$ con el número de átomos de carbono de la cadena del alcohol, calculados con la ecuación IV.12. De acuerdo a la ecuación IV.12 el valor de $\Delta_{H/I}^{H/(CD+H_2O)} C_p^\infty$ depende tanto del $C_p^\infty(H/(CD+H_2O))$, analizado previamente, como del $C_p^\infty(H/I)$.

Los resultados mostrados en la figura V.10 muestra que el valor de $\Delta_{H/I}^{H/(CD+H_2O)} C_p^\infty$ para todos los alcoholes utilizados es positivo, se aumenta el orden, el alcohol se encuentra mejor ordenado en la cavidad de la CD que en el disolvente inerte. También se observa que el valor de $\Delta_{H/I}^{H/(CD+H_2O)} C_p^\infty$ disminuye en el 1-pentanol y 1-hexanol, pero este valor aumenta drásticamente para el 1-heptanol, esto se debe a que la cadena

alifática no entra totalmente en la cavidad de la CD, ya que 6 grupos $-CH_2$ se encuentran dentro de la cavidad de la CD, mientras que un grupo $-CH_2$ queda fuera de la cavidad de la CD.

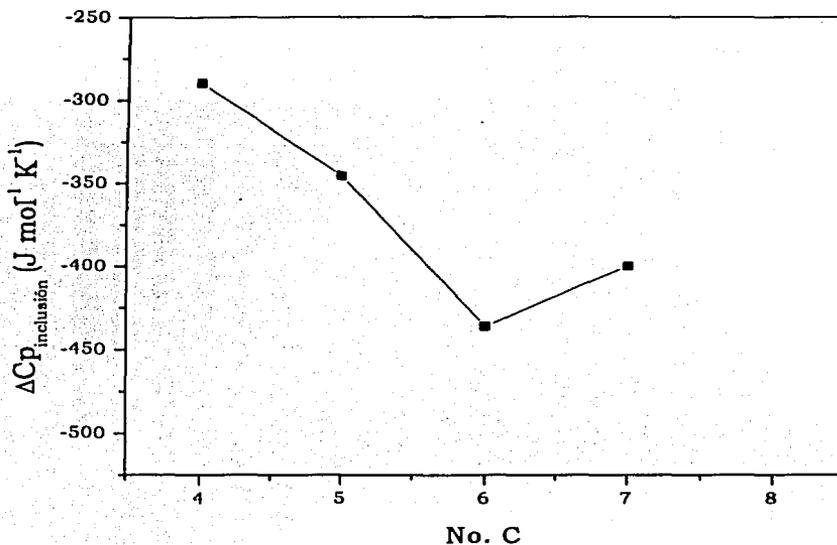


Figura V.11. $\Delta C_{p, \text{inclusion}}^{\infty}$ para los 1-alcoholes como una función del número de átomos de carbono de la cadena alifática, No. C.

En la figura V.11 se presenta el $\Delta C_{p, \text{inclusion}}^{\infty}$ como función del número de átomos de carbono de la cadena alifática del alcohol calculado mediante la ecuación IV.15.

El $\Delta C_{p, \text{inclusion}}^{\infty}$ para los alcoholes lineales estudiados son proporcionales a $\Delta_{H, H/(CD+H_2O)} C_{p, \infty}$ y a $\Delta_{H, (H+H_2O)} C_{p, \infty}$ puesto que en la ecuación IV.15, el C_p del alcohol puro se elimina en el cálculo y $\Delta_{CD/H_2O} C_{p, \infty}$ es constante. Mientras que el $\Delta C_{p, \text{inclusion}}^{\infty}$ para el 1-butanol y el 1-pentanol son parecidos

(la diferencia $\Delta_{H^{H/(CD+H_2O)}}Cp^\infty - \Delta_{H^{H/H_2O}}Cp^\infty$ es de 38 y de $-18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ respectivamente); para el 1-hexanol y el 1-heptanol el $\Delta Cp_{inclusion}^\infty$ aumenta, siendo esta diferencia de -108 y $-72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ respectivamente. En consecuencia, la contribución más importante para la formación de los complejos con 1-hexanol y 1-heptanol es el $\Delta_{H^{H/H_2O}}Cp^\infty$.

Los $\Delta Cp_{inclusion}^\infty$ obtenidos para los alcoholes lineales en todos los casos son menores que cero, por lo que al formarse el complejo a partir del huésped en agua y la ciclodextrina en agua, se destruye el orden microscópico del sistema.

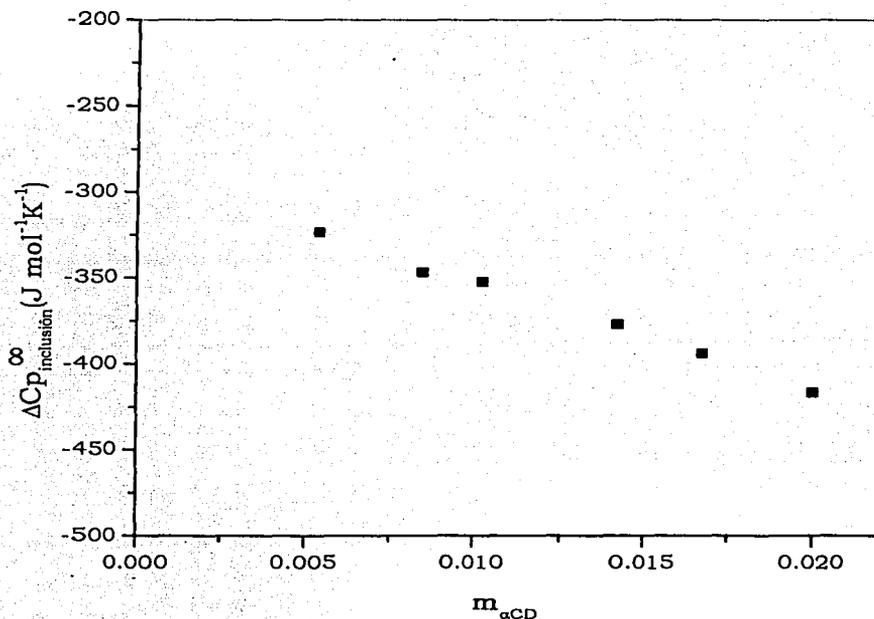


Figura V.12. ΔCp de inclusión a dilución infinita para el 1-butanol a diferentes concentraciones de CD.

En la figura V.12. se muestra la dependencia del ΔC_p de inclusión en función de la concentración de CD. El ΔC_p de inclusión fue calculado con la ecuación IV.17, donde el valor de $\Delta_{CD/H_2O}^{CD/H_2O} C_p^\infty$ es constante y el valor de $\Delta_H^{H/(CD+H_2O)} C_p^\infty$ cambia al variar la concentración de CD. Se observa que el valor del ΔC_p de inclusión es siempre negativo en todo el intervalo de concentraciones de CD estudiado, este resultado indica que al formarse el complejo se destruye el orden microscópico del sistema, debido a que el alcohol al pasar del agua a la cavidad de la CD aumenta sus grados de libertad, es decir, en agua se encuentra mejor ordenado que en la cavidad de la CD.

En la tabla V.4 se muestran los datos de $\Delta C_p^{inclusion}$ obtenidos experimentalmente calculados con la ecuación IV.17 y los datos obtenidos de la literatura. (Hallén, 1992)

Tabla V.4. Comparación entre los datos de $\Delta C_p^{inclusion}$ en ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) obtenidos en este trabajo con los datos reportados en la literatura.

1-Alcohol	$\Delta_{inclu} C_p^\infty$ este trabajo	$\Delta_{inclu} C_p^\infty$ literatura
1-butanol	-290	-348
1-pentanol	-345.3	-432
1-hexanol	-436	-561
1-heptanol	-399.9	-604

En la figura V.13 se muestra una comparación del $\Delta C_p^{inclusion}$ obtenido en este trabajo con el de la literatura al crecer la cadena alifática del alcohol.

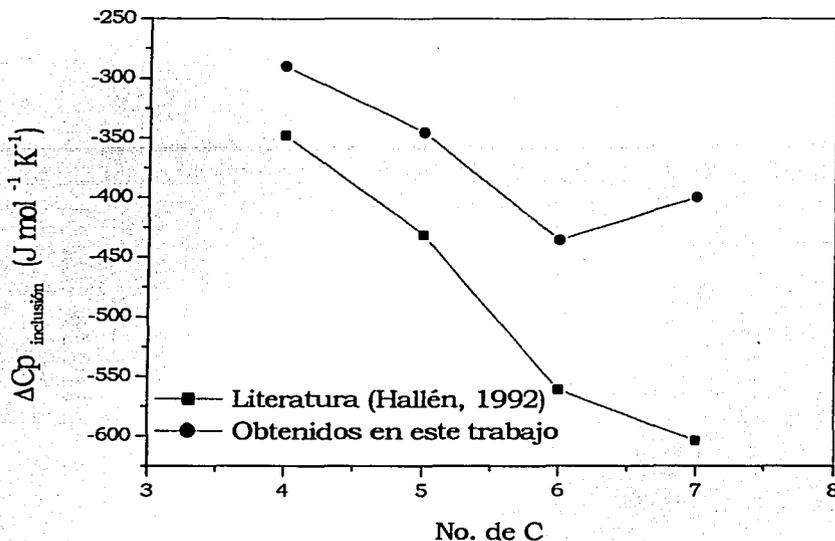


Figura V.13. Comparación entre los valores de $\Delta C_{p_{inclusion}}^{\infty}$ obtenidos experimentalmente y con los valores de la literatura, para los 1-alcoholes como una función del número de átomos de carbono de la cadena alifática, No. C.

En la figura V.13, se observa que los valores de $\Delta C_{p_{inclusion}}^{\infty}$ obtenidos en este trabajo para el 1-butanol y el 1-pentanol son prácticamente paralelos a los valores reportados en la literatura; ya que la diferencia entre el valor experimental y el valor teórico es: para el 1-butanol de $58 J mol^{-1} K^{-1}$ y para el 1-pentanol es de $74 J mol^{-1} K^{-1}$. Mientras que para el 1-hexanol y 1-heptanol la diferencia es muy grande. Esta diferencia puede deberse a que las metodologías utilizadas para hacer este cálculo no son del todo iguales o comparables, dado que en la literatura no se reportan con precisión las concentraciones de CD de los sistemas estudiados.

BIBLIOGRAFÍA:

S. Andini, G. Castronuovo, V. Elia, E. Gallota; *Carbohydr. Res.*; **217**, 87 (1991).

L.E. Briggner; I. Wadsö; *J. Chem. Thermodynamics*, **22**, 1067 (1990).

G. Castronuovo, V. Elia, M. Niccoli, F. Velleca, G. Viscardi; *Carbohydrate Research*; **306**, 147 (1998).

M. Costas, D. Patterson; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*; **81**, 655 (1985).

D. Fenclova; M. Costas; Datos por publicar obtenidos en este laboratorio.

D. Hallén, A. Schön, I. Shehatta, I. Wadsö; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; **88**, 2859 (1992).

S. Hovorka, A. H. Roux, G. Roux-Desgranges, V. Dohnal; *Journal of Solution Chemistry*; **28**, 1289 (1999).

M.A Olvera; M. Costas; Comunicación Personal, 2001.

J.A. Riddick, W.B. Bunger and T.K. Sakano; *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification, Techniques in Chemistry*, Wiley Interscience, NY, 4th edn. 1986.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

Existe una dependencia del $C_p^\infty(H/(CD+H_2O))$ con el número de átomos de carbono de la cadena alifática del alcohol. En general, para los alcoholes de cadena hasta de 6 carbonos, se observa un incremento muy pequeño en la magnitud de este parámetro. Al pasar del 1-hexanol al 1-heptanol crece apreciablemente, indicando un cambio en el ordenamiento microscópico del sistema. Los valores de $C_p^\infty(H/(CD+H_2O))$ indican las interacciones que se presentan entre el alcohol lineal y la CD en disolución acuosa.

Con el valor de $C_p^\infty(H/(CD+H_2O))$ se calcularon las diversas capacidades caloríficas de transferencia, concluyéndose lo siguiente:

- Se observa que el $\Delta_{H/H_2O}^{H/H_2O}C_p^\infty$ aumenta linealmente al crecer la cadena alifática. Este aumento es de 55.8 por cada grupo CH_2 añadido.
- El valor de $\Delta_{H/(CD+H_2O)}^{H/(CD+H_2O)}C_p^\infty$ depende tanto del $C_p^\infty(H/(CD+H_2O))$, como del $C_p^\circ(H, \text{líquido})$. El comportamiento del $C_p^\circ(H, \text{líquido})$ es lineal, entonces $\Delta_{H/(CD+H_2O)}^{H/(CD+H_2O)}C_p^\infty$ refleja fielmente las interacciones H-CD en solución acuosa.
- Existe una dependencia del $\Delta_{H/H_2O}^{H/(CD+H_2O)}C_p^\infty$ con el número de átomos de carbono, del 1-butanol al 1-hexanol este valor disminuye y al pasar del 1-hexanol al 1-heptanol aumenta, esto se debe a que el valor de $\Delta_{H/(CD+H_2O)}^{H/(CD+H_2O)}C_p^\infty$ depende tanto del $C_p^\infty(H/(CD+H_2O))$, como del $C_p^\infty(H/H_2O)$. El $\Delta_{H/H_2O}^{H/(CD+H_2O)}C_p^\infty$ refleja fielmente las interacciones H-CD en solución acuosa.

- El $\Delta C_{p\text{inclusion}}^{\infty}$ para los alcoholes lineales estudiados son proporcionales a $\Delta_H^{H/(CD+H_2O)} C_{p^{\infty}}$ y a $\Delta_H^{(H+H_2O)} C_{p^{\infty}}$. Mientras que el $\Delta C_{p\text{inclusion}}^{\infty}$ para el 1-butanol y el 1-pentanol son parecidos; para el 1-hexanol y el 1-heptanol el $\Delta C_{p\text{inclusion}}^{\infty}$ aumenta. En consecuencia, la contribución más importante para la formación de los complejos con 1-hexanol y 1-heptanol es el $\Delta_H^{(H/H_2O)} C_{p^{\infty}}$.

Con estos resultados se refuerza nuevamente la hipótesis de que la asociación alcohol-ciclodextrina es (1:1) cuando la cadena alifática es igual o menor a 6 CH₂ y que para alcoholes de cadena más larga se necesita un modelo más complejo. Los alcoholes de cadena pequeña, como lo son el 1-butanol, 1-pentanol y 1-hexanol, entran totalmente en la cavidad de la CD; el alcohol de cadena larga como el 1-heptanol la cadena alifática no entra totalmente en la cavidad, esto es que solamente 6 grupos -CH₂ se encuentran dentro de la cavidad, mientras que un solo grupo -CH₂ se encuentra fuera de la cavidad rodeado por moléculas de agua.

- Los $\Delta C_{p\text{inclusion}}^{\infty}$ obtenidos para los alcoholes lineales en todos los casos son menores que cero, por lo que al formarse el complejo a partir del huésped en agua y la ciclodextrina en agua, se destruye el orden microscópico del sistema, debido a que el alcohol al pasar del agua a la cavidad de la CD aumenta sus grados de libertad, es decir, que en agua se encuentra mejor ordenado que en la cavidad de la CD.

CAPÍTULO VII. SUGERENCIAS PARA TRABAJO A FUTURO

Se propone estudiar el Cp para:

- alcoholes de cadena más larga (1-octanol, 1-nonanol), como una función de la concentración de la ciclodextrina a 25°C para determinar el efecto del tamaño de la cadena alifática dentro de la cavidad de la CD y estudiar cuantos grupos metileno se encuentran dentro de la cavidad y cuantos se encuentran fuera de la cavidad.
- disoluciones de ciclodextrinas modificadas en agua, como una función de la concentración de la ciclodextrina a 25°C para determinar el efecto que tienen diferentes grupos sustituyentes en el Cp de dichos sistemas.
- disoluciones de huéspedes simples (alcoholes ramificados, aldehídos, cetonas) en mezclas de ciclodextrina + agua, como una función de la concentración del huésped y de la ciclodextrina a 25°C para determinar el efecto de introducir un grupo polar (en el caso de los aldehídos y cetonas) y de aumentar el volumen del grupo alifático.

- disoluciones de huéspedes más complejos (fármacos, moléculas de interés biológico (análogos de NADH)) en mezclas de ciclodextrina + agua, como una función de la concentración del huésped y de la ciclodextrina a 25°C para determinar como es el comportamiento de los complejos formados con las ciclodextrinas y moléculas de interés biológico, ya que las ciclodextrinas se utilizan como excipientes de fármacos.
- realizar un estudio sobre la desnaturalización de proteínas con SDS y como la proteína se vuelve a naturalizar en presencia de la α -ciclodextrina; debido a que la ciclodextrina es capaz de capturar en su cavidad el SDS en solución acuosa. Es un estudio novedoso, ya que tradicionalmente se estudia la desnaturalización de las proteínas en presencia de un buffer fuerte con un ácido en solución acuosa, pero este método tiene limitantes, ya que algunas proteínas no pueden nuevamente naturalizarse bajando el pH, porque son propensas formar intermediarios.

APÉNDICE

Se presentan las capacidades caloríficas molares (Cpm) para las soluciones binarias (α -ciclodextrina + H₂O) y ternarias (1-alcohol + (α -ciclodextrina + H₂O)) medidas a 25°C.

SOLUCIONES BINARIAS.

(α -ciclodextrina (CD) + H₂O)

x CD	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
1.328x10 ⁻⁴	7.378x10 ⁻³	75.625
1.919x10 ⁻⁴	1.066x10 ⁻²	75.763
2.57x10 ⁻⁴	1.428x10 ⁻²	75.9416
3.775x10 ⁻⁴	2.098x10 ⁻²	76.205
4.7x10 ⁻⁴	2.608x10 ⁻²	76.497
5.632x10 ⁻⁴	3.130x10 ⁻²	76.774
6.602x10 ⁻⁴	3.670x10 ⁻²	77.033
7.723x10 ⁻⁴	4.294x10 ⁻²	77.329
8.47x10 ⁻⁴	4.709x10 ⁻²	77.527
9.36x10 ⁻⁴	5.206x10 ⁻²	77.7518

x CD	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
1.306x10 ⁻⁴	7.67x10 ⁻³	75.497
1.68x10 ⁻⁴	9.87x10 ⁻³	75.544
1.98x10 ⁻⁴	1.165x10 ⁻²	75.605
2.27x10 ⁻⁴	1.334x10 ⁻²	75.624
2.464x10 ⁻⁴	1.45x10 ⁻²	75.666
3.0x10 ⁻⁴	1.772x10 ⁻²	75.755
3.72x10 ⁻⁴	2.2x10 ⁻²	76.61
4.03x10 ⁻⁴	2.37x10 ⁻²	75.871
4.44x10 ⁻⁴	2.534x10 ⁻²	75.945
5.366x10 ⁻⁴	3.16x10 ⁻²	76.06

SOLUCIONES TERNARIAS.

1-Butanol (C₄OH)

C₄OH+ (CD 0.005 m + H₂O)

x C ₄ OHter	Molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
3.7x10 ⁻⁴	2.05x10 ⁻²	75.587
4.08x10 ⁻⁴	2.255x10 ⁻²	75.61
4.55x10 ⁻⁴	2.51x10 ⁻²	75.636
4.53x10 ⁻⁴	2.5x10 ⁻²	75.637
5.01x10 ⁻⁴	2.77x10 ⁻²	75.668
5.43x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻²	75.877
5.87x10 ⁻⁴	3.244x10 ⁻²	75.651
6.13x10 ⁻⁴	3.386x10 ⁻²	75.796
6.47x10 ⁻⁴	3.576x10 ⁻²	75.706

C₄OH+ (CD 0.008 m + H₂O)

x C ₄ OHter	Molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
3.85x10 ⁻⁴	2.12x10 ⁻²	75.692
3.93x10 ⁻⁴	2.17x10 ⁻²	75.67
4.23x10 ⁻⁴	2.33x10 ⁻²	75.68
4.5x10 ⁻⁴	2.47x10 ⁻²	75.69
4.85x10 ⁻⁴	2.67x10 ⁻²	75.75
5.56x10 ⁻⁴	3.06x10 ⁻²	75.746
5.86x10 ⁻⁴	3.23x10 ⁻²	75.766
6.61x10 ⁻⁴	3.64x10 ⁻²	75.832
6.87x10 ⁻⁴	3.78x10 ⁻²	75.772
7.52x10 ⁻⁴	4.143x10 ⁻²	75.795

C4OH+ (CD 0.01m + H₂O)

x C4OHter	Molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm	J K ⁻¹ mol ⁻¹
3.81x10 ⁻⁴	2.09x10 ⁻²	75.706	
4.0x10 ⁻⁴	2.21x10 ⁻²	75.733	
4.33x10 ⁻⁴	2.4x10 ⁻²	75.693	
4.65x10 ⁻⁴	2.56x10 ⁻²	75.736	
4.9x10 ⁻⁴	2.7x10 ⁻²	75.703	
4.98x10 ⁻⁴	2.74x10 ⁻²	75.763	
5.44x10 ⁻⁴	2.99x10 ⁻²	75.711	
5.8x10 ⁻⁴	3.2x10 ⁻²	75.801	
6.35x10 ⁻⁴	3.5x10 ⁻²	75.766	
6.74x10 ⁻⁴	3.708x10 ⁻²	75.823	

C4OH+ (CD 0.014 m + H₂O)

x C4OHter	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm	J K ⁻¹ mol ⁻¹
3.43x10 ⁻⁴	1.877x10 ⁻²	75.782	
3.79x10 ⁻⁴	2.08x10 ⁻²	75.804	
3.975x10 ⁻⁴	2.18x10 ⁻²	75.8017	
4.5x10 ⁻⁴	2.465x10 ⁻²	75.81	
4.626x10 ⁻⁴	2.535x10 ⁻²	75.816	
4.83x10 ⁻⁴	2.65x10 ⁻²	75.818	
5.03x10 ⁻⁴	2.755x10 ⁻²	75.836	
5.657x10 ⁻⁴	3.099x10 ⁻²	75.845	
5.835x10 ⁻⁴	3.2x10 ⁻²	75.88	
5.934x10 ⁻⁴	3.251x10 ⁻²	75.873	

C4OH+ (CD 0.017m + H₂O)

x C4OHter	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
3.676x10 ⁻⁴	2.009x10 ⁻²	75.8507
4.351x10 ⁻⁴	2.38x10 ⁻²	75.898
4.475x10 ⁻⁴	2.446x10 ⁻²	75.8814
4.77x10 ⁻⁴	2.607x10 ⁻²	75.862
4.97x10 ⁻⁴	2.715x10 ⁻²	75.886
5.12x10 ⁻⁴	2.8x10 ⁻²	75.902
5.737x10 ⁻⁴	3.136x10 ⁻²	75.881
6.08x10 ⁻⁴	3.323x10 ⁻²	75.934
6.384x10 ⁻⁴	3.5x10 ⁻²	75.9626
6.845x10 ⁻⁴	3.743x10 ⁻²	75.951

C4OH+ (CD 0.020m + H₂O)

x C4OHter	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
3.273x10 ⁻⁴	1.8x10 ⁻²	75.925
3.67x10 ⁻⁴	1.998x10 ⁻²	75.9464
3.954x10 ⁻⁴	2.154x10 ⁻²	75.9464
4.25x10 ⁻⁴	2.315x10 ⁻²	75.949
4.484x10 ⁻⁴	2.443x10 ⁻²	75.9626
4.614x10 ⁻⁴	2.514x10 ⁻²	75.9735
5.022x10 ⁻⁴	2.737x10 ⁻²	75.9497
5.37x10 ⁻⁴	2.926x10 ⁻²	76.0234
5.59x10 ⁻⁴	3.046x10 ⁻²	75.99
5.8x10 ⁻⁴	3.157x10 ⁻²	76.058

1-Hexanol (C6OH)

C6OH+ (CD 0.005 m + H₂O)

x C6OHter	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
1.46x10 ⁻⁴	8.056x10 ⁻³	75.5023
1.756x10 ⁻⁴	9.7x10 ⁻³	75.533
1.99x10 ⁻⁴	1.099x10 ⁻²	75.532
2.198x10 ⁻⁴	1.214x10 ⁻²	75.5427
2.73x10 ⁻⁴	1.508x10 ⁻²	75.546
2.98x10 ⁻⁴	1.646x10 ⁻²	75.559
3.23x10 ⁻⁴	1.783x10 ⁻²	75.559
3.406x10 ⁻⁴	1.882x10 ⁻²	75.5834
3.755x10 ⁻⁴	2.075x10 ⁻²	75.570
4.402x10 ⁻⁴	2.432x10 ⁻²	75.6033

C6OH+ (CD 0.007 m + H₂O)

x C6OHter	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
1.51x10 ⁻⁴	8.33x10 ⁻³	75.563
1.7x10 ⁻⁴	9.365x10 ⁻³	75.567
2.08x10 ⁻⁴	1.15x10 ⁻²	75.576
2.263x10 ⁻⁴	1.25x10 ⁻²	75.590
2.478x10 ⁻⁴	1.366x10 ⁻²	75.599
2.697x10 ⁻⁴	1.487x10 ⁻²	75.5995
2.947x10 ⁻⁴	1.625x10 ⁻²	75.617
3.064x10 ⁻⁴	1.69x10 ⁻²	75.623
3.59x10 ⁻⁴	1.98x10 ⁻²	75.627
3.84x10 ⁻⁴	2.12x10 ⁻²	75.655

C6OH+ (CD 0.01 m + H₂O)

x C6OHter	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
1.575x10 ⁻⁴	8.663x10 ⁻³	75.64
1.73x10 ⁻⁴	9.524x10 ⁻³	75.645
2.07x10 ⁻⁴	1.14x10 ⁻²	75.658
2.2x10 ⁻⁴	1.21x10 ⁻²	75.66
2.6x10 ⁻⁴	1.426x10 ⁻²	75.6807
2.86x10 ⁻⁴	1.6x10 ⁻²	75.688
3.03x10 ⁻⁴	1.666x10 ⁻²	75.700
3.26x10 ⁻⁴	1.8x10 ⁻²	75.7012
3.711x10 ⁻⁴	2.04x10 ⁻²	75.713
4.352x10 ⁻⁴	2.4x10 ⁻²	75.725

C6OH+ (CD 0.015 m + H₂O)

x C6OHter	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
1.521x10 ⁻⁴	8.325x10 ⁻³	75.7402
1.75x10 ⁻⁴	9.604x10 ⁻³	75.74
2.27x10 ⁻⁴	1.242x10 ⁻²	75.775
2.42x10 ⁻⁴	1.324x10 ⁻²	75.766
2.52x10 ⁻⁴	1.4x10 ⁻²	75.7676
2.8x10 ⁻⁴	1.532x10 ⁻²	75.78
3.0x10 ⁻⁴	1.656x10 ⁻²	75.802
3.466x10 ⁻⁴	1.9x10 ⁻²	75.815
3.645x10 ⁻⁴	1.99x10 ⁻²	75.817
3.888x10 ⁻⁴	2.13x10 ⁻²	75.816

C6OH+ (CD 0.017m + H₂O)

x C6OHter	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
1.55x10 ⁻⁴	8.45x10 ⁻³	75.7434
1.8x10 ⁻⁴	9.75x10 ⁻³	75.75306
1.93x10 ⁻⁴	1.0545x10 ⁻²	75.763
2.20x10 ⁻⁴	1.203x10 ⁻²	75.773
2.85x10 ⁻⁴	1.557x10 ⁻²	75.791
3.222x10 ⁻⁴	1.76x10 ⁻²	75.81
3.5x10 ⁻⁴	1.902x10 ⁻²	75.81707
3.9x10 ⁻⁴	2.133x10 ⁻²	75.84
4.147x10 ⁻⁴	2.266x10 ⁻²	75.834
4.243x10 ⁻⁴	2.32x10 ⁻²	75.844

C6OH+ (CD 0.022 m + H₂O)

x C6OHter	molalidad (n Kg ⁻¹)	Cpm J K ⁻¹ mol ⁻¹
1.52x10 ⁻⁴	8.3x10 ⁻³	75.901
1.66x10 ⁻⁴	9.054x10 ⁻³	75.91
2.1x10 ⁻⁴	1.14x10 ⁻²	75.925
2.27x10 ⁻⁴	1.24x10 ⁻²	75.945
2.502x10 ⁻⁴	1.36x10 ⁻²	75.95
2.82x10 ⁻⁴	1.532x10 ⁻²	75.965
3.162x10 ⁻⁴	1.72x10 ⁻²	75.984
3.4x10 ⁻⁴	1.8455x10 ⁻²	75.9921
3.655x10 ⁻⁴	1.98x10 ⁻²	75.99355
4.06x10 ⁻⁴	2.21x10 ⁻²	76.0131

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Se presentan las tablas en donde aparecen todas las capacidades caloríficas de transferencia ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), calculadas en este trabajo, para cada concentración de CD y a dilución infinita a 25°C .

1-Butanol

molalidad de CD	$C_p^{\infty(H(CD+H_2O))}$	$\Delta_H^{H(CD+H_2O)} C_p^{\infty}$	$\Delta_{H/H_2O}^{H(CD+H_2O)} C_p^{\infty}$	$\Delta_{inclu} C_p^{\infty}$	$\Delta_{H/I}^{H(CD+H_2O)} C_p^{\infty}$
0.02	356.4	179.3	-88.6	-416.6	198.4
0.017	379.5	202.5	-65.5	-393.5	221.5
0.014	396	219	-49.	-377	238
0.010	420.7	243.7	-24.3	-352.3	263
0.008	426.3	249.3	-18.6	-346.6	268.4
0.005	450	273	5	-323.1	292
0.0	483.4	306.4	38.4	-289.7	325.4

1-Hexanol

molalidad de CD	$C_p^{\infty(H(CD+H_2O))}$	$\Delta_H^{H(CD+H_2O)} C_p^{\infty}$	$\Delta_{H/H_2O}^{H(CD+H_2O)} C_p^{\infty}$	$\Delta_{inclu} C_p^{\infty}$	$\Delta_{H/I}^{H(CD+H_2O)} C_p^{\infty}$
0.022	343	102	-267	-597	128
0.017	368.6	127.6	-243.4	-571.4	153.6
0.015	377	136	-235	-563	162
0.01	435.	194.5	-176.5	-504.5	220.5
0.007	433.6	192.6	-178.4	-506.4	218.6
0.005	475	234	-137	-464.8	260.2
0.0	503.8	262.8	-108.11	-436	288.8