

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA
FACULTAD DE CIENCIAS.
DEPARTAMENTO DE QUIMICA.**



**CINÉTICA DE LA REACCIÓN ENTRE EL P-N,N-
DIMETILAMINO BENZALDEHÍDO Y CICLOHEXANONA**

TESIS PREVIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA.

PRESENTADA POR

Bra. Feliciano Guido Gutiérrez.

Br. Ricardo Chavarria.

TUTORES

Lic. Arturo Mayorga.

Dr. Jesús Estrada.

Lic. Bayardo Vilchez Rugama.

LEÓN, NICARAGUA

ENERO 2005

INDICE

I. RESUMEN	1
II. INTRODUCCIÓN	2
III. OBJETIVOS	4
3.1 GENERAL	4
3.2 ESPECÍFICO	4
IV. MARCO TEÓRICO	5
4.1 COMPUESTOS CARBONÍLICOS INSATURADOS	5
4.2 CONDENSACIÓN ALDÓLICA	6
4.3 CINÉTICA QUÍMICA	14
A. CONCEPTO	14
B. VELOCIDAD DE REACCIÓN	14
C. ECUACIÓN DE VELOCIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN	15
D. MÉTODOS EXPERIMENTALES DE LA CINÉTICA QUÍMICA	16
E. REACCIONES DE PRIMER ORDEN	17
F. VIDA MEDIA	22
G. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	22
H. REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN CON IGUALES CONCENTRACIONES INICIALES DE REACTIVO	25
4.4 MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS	27
4.5 TRATAMIENTO DE LOS DATOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS	29
V. PARTE EXPERIMENTAL	31
5.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	31
5.1.1 REACTIVOS	31
5.1.2 EQUIPOS	31
5.2 METODOLOGÍA	32
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
VII. CONCLUSIONES	46
VIII. RECOMENDACIONES	47
IX. BIBLIOGRAFÍA	48



I. RESUMEN

En el presente trabajo se determinó la energía de activación utilizando los valores de tiempo de reacción a diferentes temperaturas para la reacción entre p-N,N-dimetilaminobenzaldehído y ciclohexanona, el valor obtenido fué de 7.761 KJ/mol. Se calcularon también las constantes de velocidad de pseudo primer orden y segundo orden utilizando la banda a una longitud de onda de 583 nm correspondiente al p-N,N-dimetilaminobenzaldehído a 20°C, los valores obtenidos fueron 0.329 s^{-1} y 0.0514 L/mol.s respectivamente. Igualmente se calcularon los tiempos de vida media siendo estos de 2.1 segundos para pseudo primer orden y 30 segundos para segundo orden. Estos resultados indican una reacción muy rápida con pocas exigencias energéticas para alcanzar el estado de transición.



II. INTRODUCCIÓN

El acelerado desarrollo alcanzado por la sociedad humana ha hecho posible la creación de nuevas y poderosas armas para contrarrestar no solo males como el hambre y la miseria sino también las enfermedades que afectan a la humanidad. Sin embargo este desarrollo viene acompañado por la necesidad de seguir investigando en el campo no solo tecnológico sino también en el de la ciencia farmacológica para desarrollar nuevos compuestos que puedan usarse en estos campos tan vitales para el género humano.

Se sabe que ciertos compuestos α,β - no saturados poseen actividades narcóticas, tranquilizantes, miorelajantes, antibacteriales, fungicidas, etc. Estos productos también se usan como materiales de partida para la obtención de fármacos utilizados en el tratamiento de enfermedades hipotensivas y cardiovasculares, entre otras. Se han usado además como productos intermediarios en varias rutas sintéticas.

Una de las aplicaciones más actuales de algunos de estos compuestos es en el campo tecnológico como el de las telecomunicaciones y las computadoras. Estas tecnologías demandan materiales capaces de exhibir respuestas no lineales y en este campo uno de los tipos de compuestos más prometedores son los compuestos orgánicos altamente conjugados, debido a la rápida inducción polar de los electrones n en serie. Como resultado de esto ha aumentado el interés en las propiedades eléctricas y magnéticas de los sistemas orgánicos altamente conjugados.

La preparación de estos compuestos permite la investigación de los mecanismos de las reacciones a través de las cuales se obtienen y en este sentido en el Departamento de Química de la UNAN-León, a partir de 1996 se han venido realizando trabajos de investigación enmarcados en la síntesis de sistemas complejos α,β -insaturados de cetonas cíclicas y no cíclicas (con cetonas cíclicas de cinco y seis miembros y acíclicas de tres miembros en reacciones con benzaldehídos *p*-sustituídos). Entre otras cosas se estudió el comportamiento reactivo de *p*-benzaldehídos con cicloalcanonas de 5 y 6 miembros e hidróxido de sodio en metanol



para la síntesis de p-dibencilidencicloalcanonas, en el análisis del comportamiento de estas reacciones se observa la influencia que ejercen los sustituyentes electronaceptores en la reactividad de los productos de partida lo cual se revela en el estudio preliminar de la correlación entre las velocidades de reacción y las constantes σ del sustituyente en la ecuación de Hammett para los sustituyentes en posición para. Se estudió la cinética de la reacción entre el p-nitrobenzaldehído y la ciclohexanona usando la banda en 306 nm del p-nitrobenzaldehído, se calcularon los parámetros de activación.

Basándonos en lo anterior nos propusimos la realización de este trabajo.



III. OBJETIVOS

3.1. GENERAL

Proponer un método para determinar la energía de activación y las constantes de velocidad para la reacción entre p-N,N-dimetilaminobenzaldehído y Ciclohexanona.

3.2. ESPECIFICOS:

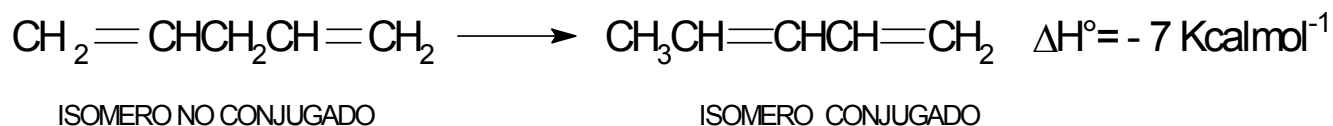
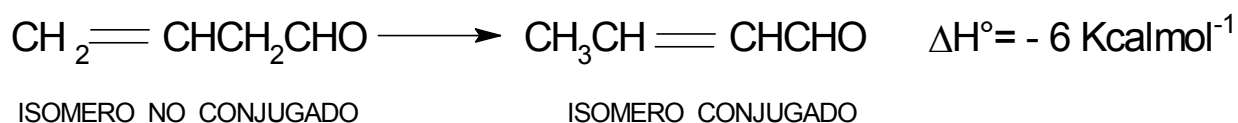
1. Determinar la Energía de Activación (E_a) de la reacción utilizando los tiempos de reacción a diferentes temperaturas.
2. Determinar las Constantes de Velocidad (K_v) de segundo orden y de pseudo primer orden, midiendo la absorbancia en 583 nm a diferentes tiempos de reacción.
3. Determinar la Vida Media ($t_{1/2}$) de la reacción.



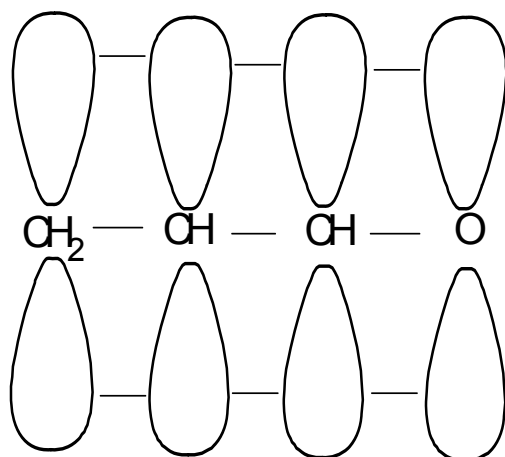
IV. MARCO TEÓRICO

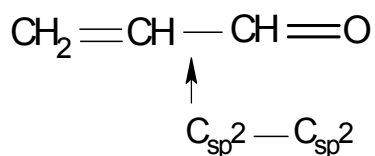
4.1. COMPUESTOS CARBONÍLICOS INSATURADOS

Los compuestos que tienen un grupo carbonilo y un enlace doble se conocen como aldehídos o cetonas insaturadas. Al igual que en el caso de los dienos, los dos centros de insaturación pueden ser conjugados o no conjugados, y los isómeros conjugados son por lo común más estables por ejemplo:

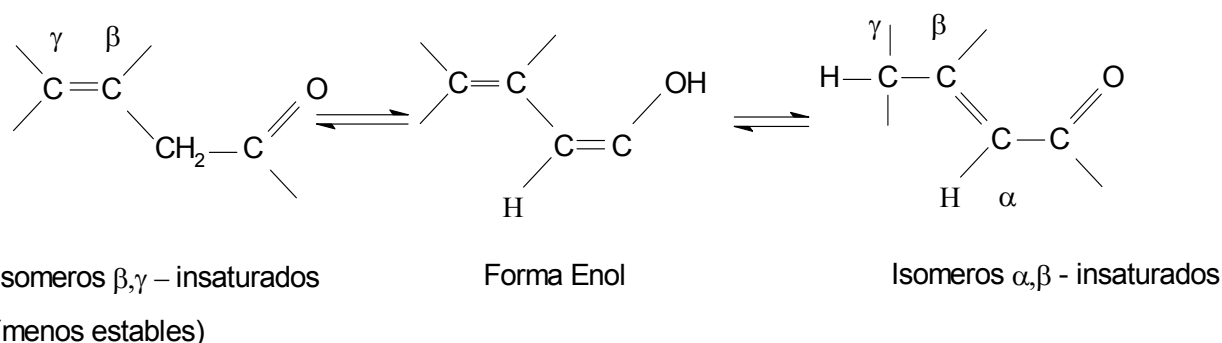


El efecto de estabilización de la conjugación en los compuestos de carbonilo insaturado es más o menos de la misma magnitud que en los dienos correspondientes. Este fenómeno se explica de la misma manera, recurriendo al efecto estabilizador del enlace central $\text{Csp}^2 - \text{Csp}^2$ y la superposición de los orbitales p para dar un enlace π .



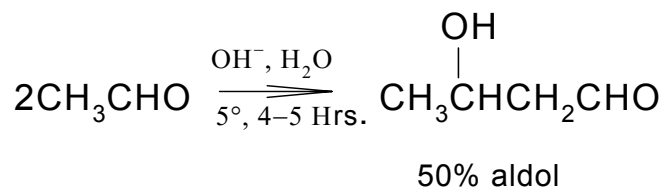


Debido a la mayor estabilidad de los aldehídos y las cetonas insaturadas conjugadas, un enlace doble aislado tenderá a entrar en conjugación si se dispone de un mecanismo apropiado. Esta migración de enlace doble es especialmente fácil para los enlaces dobles que tienen una posición β, γ en relación al grupo carbonilo por medio de reacciones catalizadas con ácidos y bases y que comprenden el intermedio enol.



4.2. CONDENSACIÓN ALDOLICA:

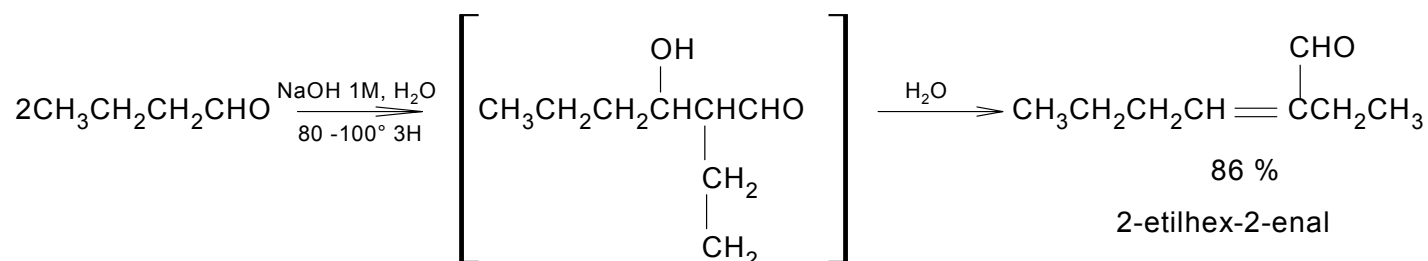
Cuando el acetaldehído se trata con una solución acuosa de NaOH se forma 3-hidroxibutanal (nombre coloquial, aldol) con un rendimiento del 50%.



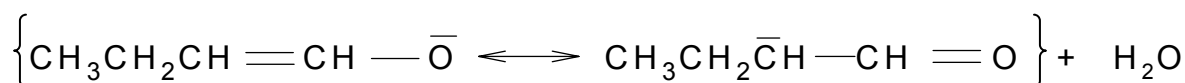
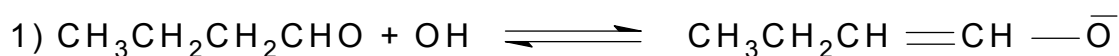
La reacción es general para los aldehídos que tienen un Hidrógeno en posición α en relación al grupo carbonilo. Este mecanismo se conoce comúnmente como “condensación aldólica”, debido al nombre coloquial del β-Hidroxialdehído más simple



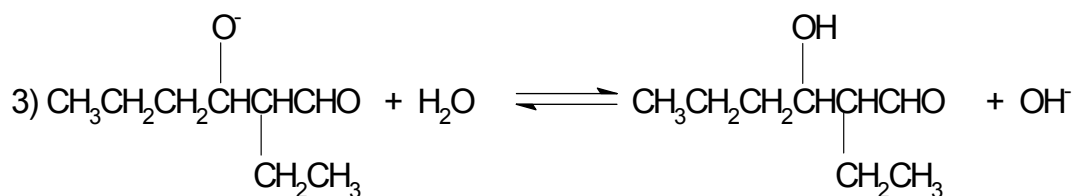
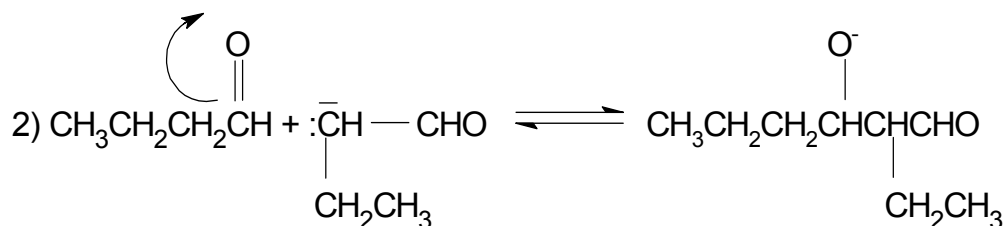
que se obtiene mediante esta reacción. El término "aldol" se emplea tanto como nombre común de 3-hidroxibutanal como asignación genérica para los β -hidroxialdehídos y cetonas en general. En condiciones más vigorosas (concentración de la base, Temperatura), se produce la eliminación del grupo β -hidroxi y se produce un aldehído, α , β -no saturado.



El mecanismo probable para la condensación aldólica se delinea a continuación (tomando como ejemplo el butiraldehído).

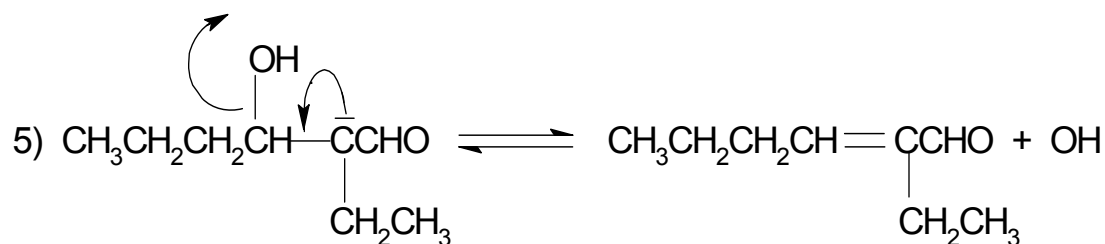
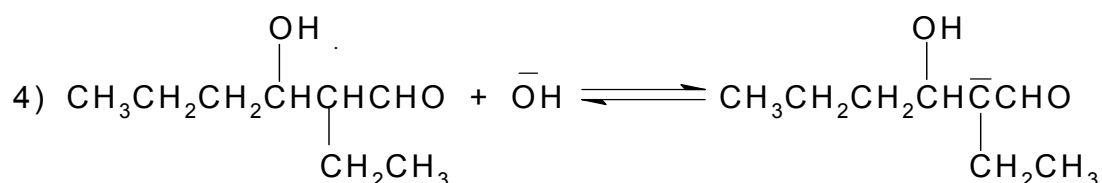


Reacción intermedia (estado de equilibrio)

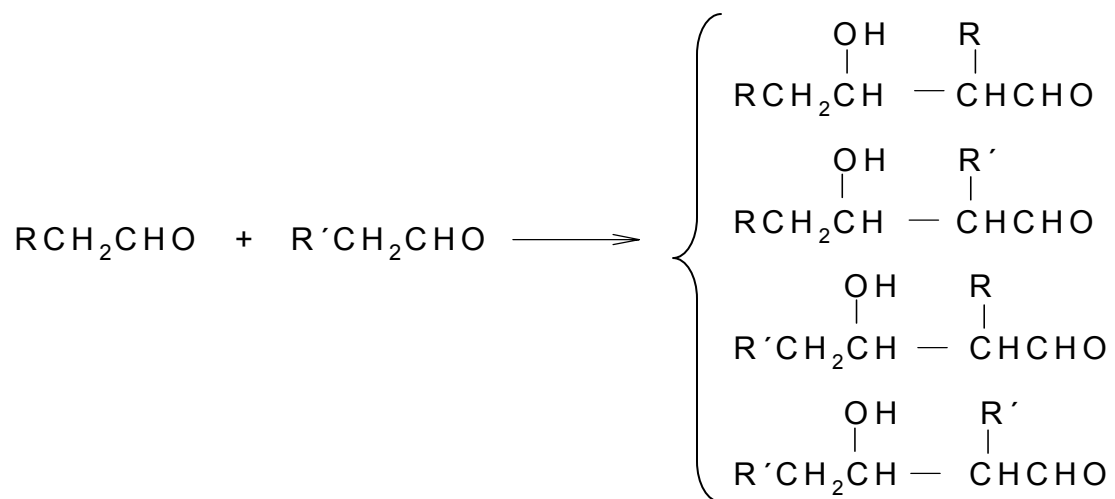


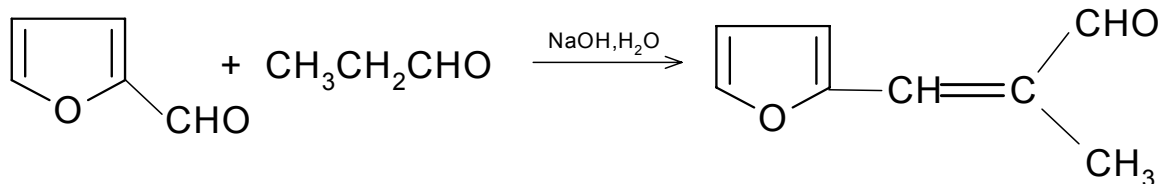


La reacción es, sencillamente, la adición nucleofílica de los enolato al grupo carbonilo de otra molécula no ionizada. El paso lento, que es el que limita la velocidad, es casi siempre ésta etapa de adición (paso 2). La deshidratación del β -hidroxialdehído o cetona formada siguiendo el mecanismo antes citado para producir un compuesto de carbonílico α , β -no saturado, comprende por lo común el ión enolato producto del aldol.



Cuando una mezcla de los aldehídos se trata con una base, se pueden obtener cuatro alcoholes producto.



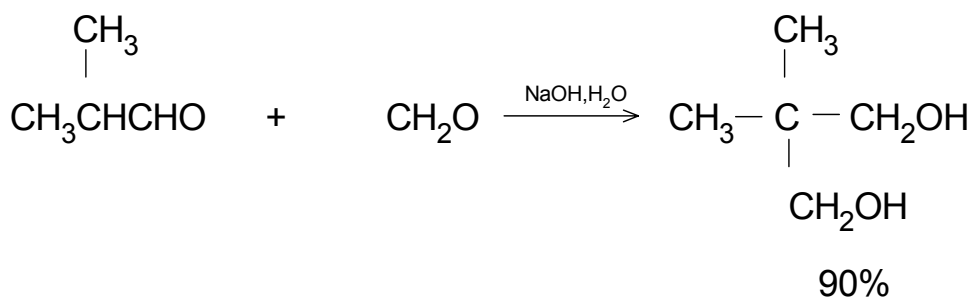


Furfural

(72%)

En la práctica, de esta situación se obtiene normalmente una mezcla compleja; sin embargo cuando uno de los aldehídos no pueden formar un ión enolato o cuando tiene un grupo carbonilo poco reactivo, a veces es factible obtener una “condensación aldólica mixta” de esta índol

Existe un caso especial en el que la condensación aldólica mixta es útil, en la que se utiliza formaldehído como uno de los componentes. El β -hidroxialdehído inicial sufre una reacción posterior con el exceso de formaldehído produciendo así el diol y el ion formiato.



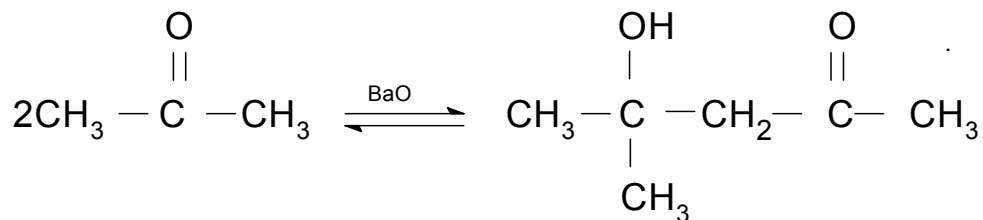
90%

Isobutiraldehído

Formaldehído

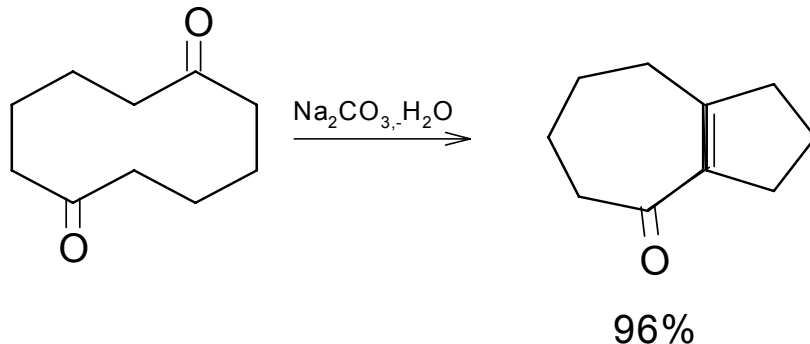
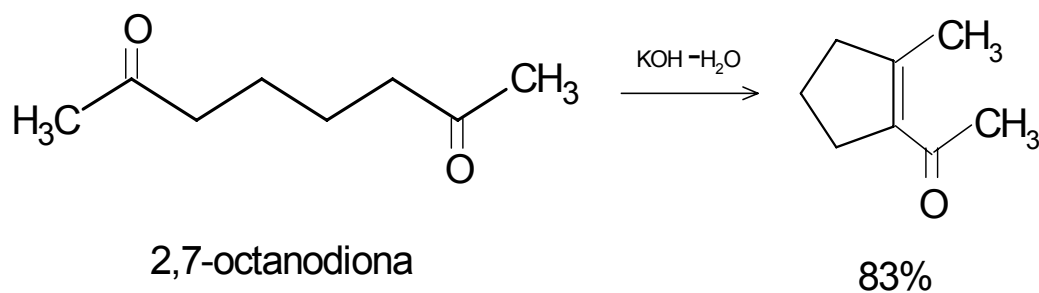
2,2-dimetil-1,3-propanodiol

Aunque en las cetonas se lleva a cabo también la condensación aldólica, en este caso la reacción requiere a menudo condiciones muy especiales. El mecanismo general es un procedimiento de equilibrio y parece ser que la constante de equilibrio en la mayor parte de la condensación aldólica de la cetona es desfavorable. Por ejemplo: la acetona y su producto aldol (4-hidroxi-4metil-2-pentanona citado a menudo por el nombre común “alcohol diacetónico”) alcanza un equilibrio rápido en presencia de catalizadores básicos. La cantidad del producto aldol en equilibrio es apenas un porcentaje muy bajo, sin embargo, si el producto se separa del catalizador básico conforme se va formando, la conversión puede alcanzar un rendimiento hasta el 80%.

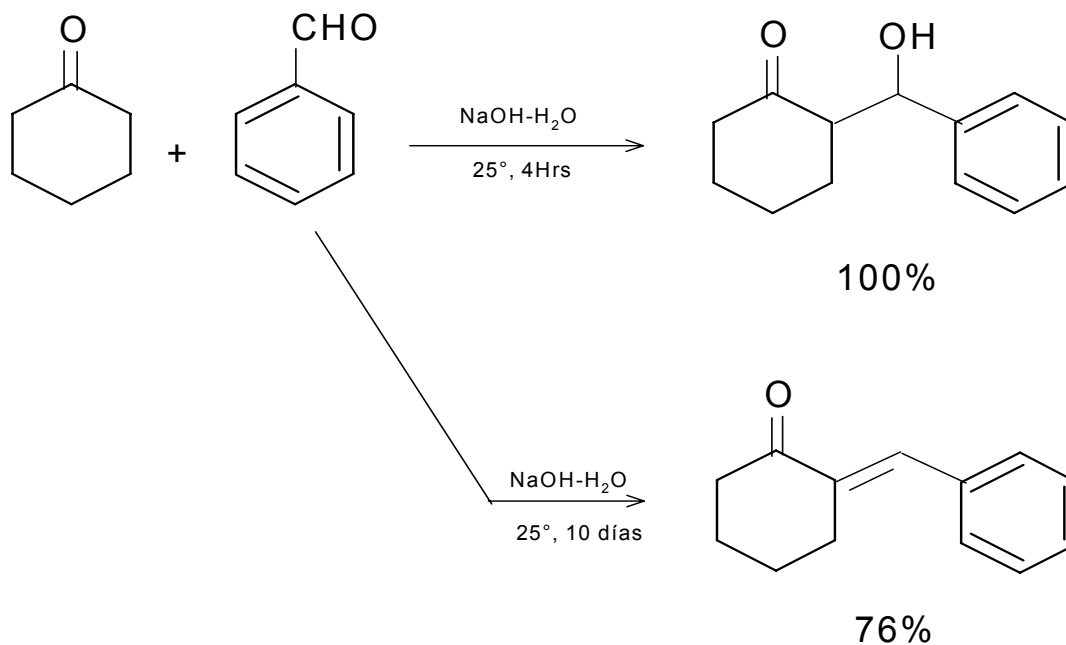


Alcohol diacetónico

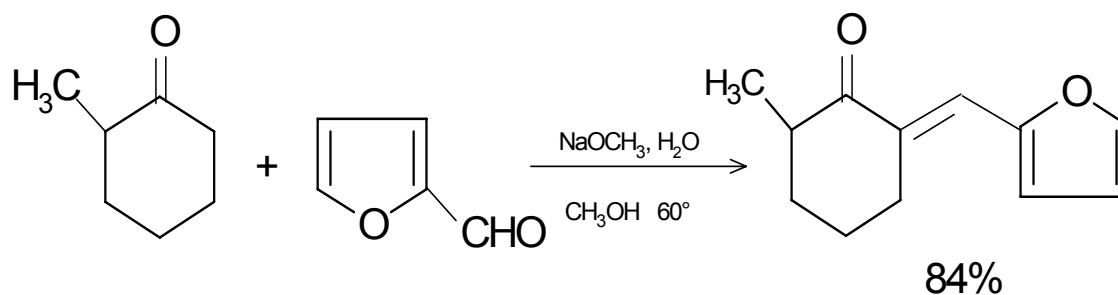
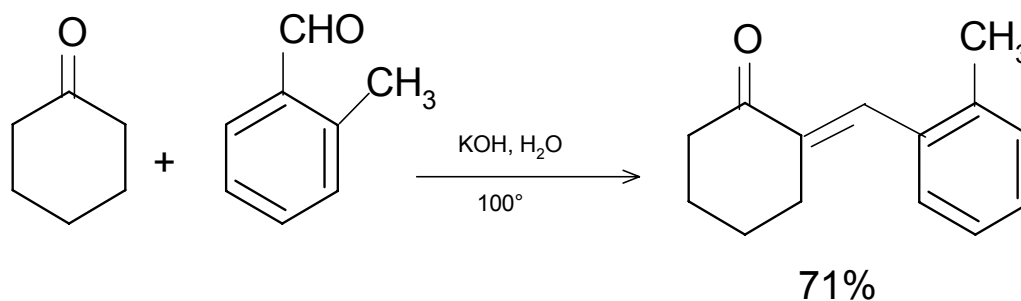
La condensación aldólica intramolecular de la diacetona representa un método importante en la síntesis de compuestos cíclicos.



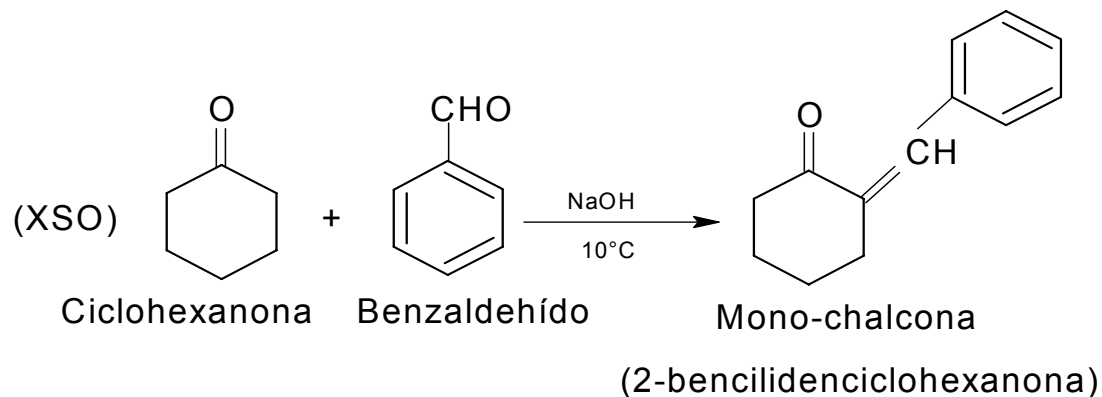
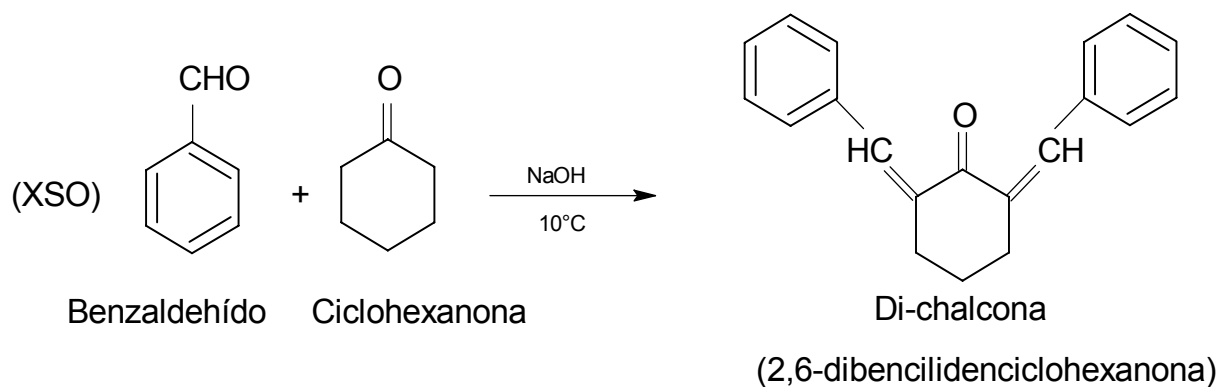
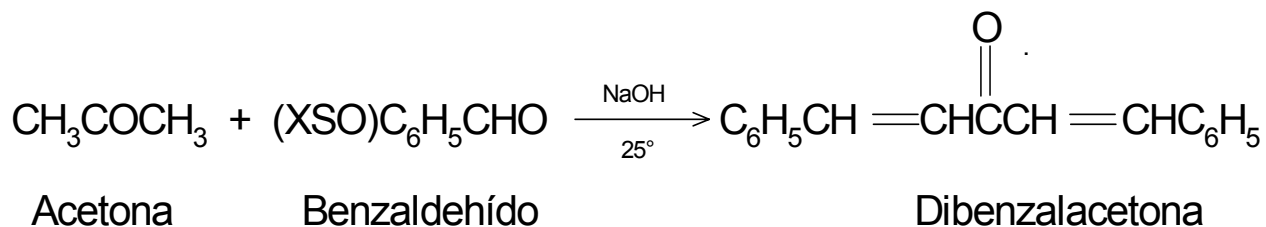
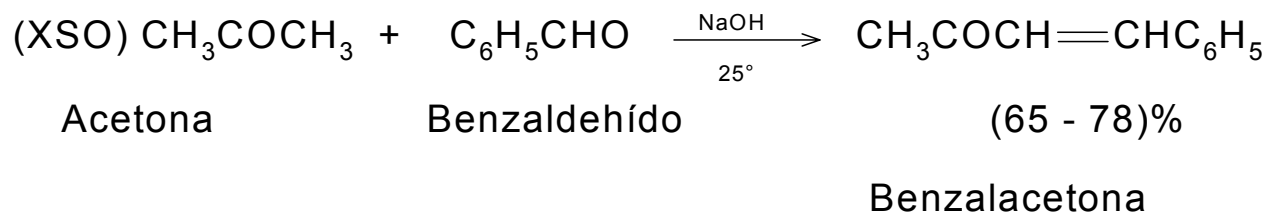
Puesto que las cetonas sufren una autocondensación con mucha más lentitud que los aldehídos, las condensaciones aldólicas mixtas entre una cetona y un aldehído no enolizable son casi siempre limpias. Para asegurar la formación de un aducto 1:1, con frecuencia se emplea un exceso de cetona y la reacción se desarrolla en condiciones bastantes suaves.



En los casos en que el grupo carbonilo del aldehído tiene un gran impedimento o cuando un lado del grupo carbonilo posee un sólo hidrógeno, se forma fácilmente un aducto 1:1 con muy pocas complicaciones debido a reacciones más amplias.



No obstante, cuando se tiene un exceso de aldehído, la reacción puede ocurrir en ambos lados de un grupo carbonilo de la cetona.





Collado y Balladares (6) estudiaron el comportamiento reactivo de p-benzal-dehídos con cicloalcanonas de 5 y 6 miembros e hidróxido de sodio en metanol para sintetizar los p- dibencilidencicloalcanonas (cetonas cíclicas α,β -insaturadas), la efectividad de los métodos utilizados se manifestó en los altos rendimientos obtenidos.

En el análisis del comportamiento se observa la influencia que ejerce los sustituyentes electrón aceptores en la reactividad de los productos de partida así se revela en el estudio preliminar de la correlación entre las velocidades de reacción y la constante σ del sustituyente en la ecuación de Hammet para los sistemas dibencilidencicloalcanona sustituidos en posición para.

Aguilar y Sánchez (7) realizaron el análisis por espectroscopia UV-Vis a compuestos carbonílicos α,β - insaturados (del tipo chalconas), las cuales fueron preparadas en el departamento de química (UNAN-LEÓN). Se aplicaron las reglas de Woodward-Fieser para este tipo de compuestos en el calculo de λ máxima de absorción logrando relacionar las magnitudes de las absortividades molares con el tipo transiciones electrónicas. Se estableció correlaciones entre los intervalos de λ y σ para estimar el efecto de resonancia del sustituyente y además se realizó los análisis estadísticos respectivos que nos permitieron obtener una mayor información del tipo de modelo lineal, reuniendo así una serie de parámetros estadísticos que nos garantizarían un mejor control de la propagación del error cuando se lineariza la absorbancia.

Cáceres (8) determinó la cinética de la reacción entre el p-nitrobenzaldehído y la ciclohexanona midiendo el cambio de absorbancia con el tiempo de la banda (306 nm) del p- nitrobenzaldehído. El producto de la reacción es un compuesto carbonílico $\alpha\beta$ insaturado (2,2'[bis(4-nitrobenciliden)]- ciclohexanona). A esta reacción se le determinaron las constantes de velocidad a diferentes temperaturas (289.15, 295.15, 301.15 ° K), se calcularon E_a , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger .



4.3. CINÉTICA QUÍMICA

A. Concepto.

Dos de las ramas de la físico química son la termodinámica y la Cinética química. En el estudio de una reacción química se suele aplicar el método termodinámico para ver si la reacción es termodinámicamente factible y en que extensión habrá evolucionado cuando alcance el estado de equilibrio. Sin embargo, no informa nada acerca del tiempo que se necesita para que el sistema evolucione entre los estados de equilibrio.

Como consecuencia de esto, se debe considerar la *Cinética Química* también denominada Cinética de las reacciones químicas, debido a que ésta involucra la variable tiempo. Por tanto, la cinética química estudia las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas.

B. Velocidad de reacción.

La primera etapa del estudio cinético de una reacción química es definir, que se entiende por velocidad de reacción. Definimos la velocidad de una reacción como la variación de la concentración o presión con respecto al tiempo de cada uno de los reaccionantes o productos que toman parte en la reacción. Matemáticamente se expresa como:

$$v = \frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{dC_1}{dt} \quad [1]$$

Donde ν_1 es el coeficiente estequiométrico de las especies que participan en la reacción.

Para una reacción general de la forma





Que ocurre a volumen constante, la velocidad de reacción es:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad [3]$$

Las derivadas de las concentraciones con respecto al tiempo con signos negativos para reactivos, son las velocidades de consumo, con signo positivo para los productos, son las velocidades de formación.

La velocidad depende de varios factores tales como: temperatura, presión, disolvente, fuerza iónica, etc., así como de la concentración de todos los reaccionantes y productos.

C. Ecuación de velocidad y orden de reacción.

Para muchas reacciones (pero no todas) la forma de la velocidad de reacción hallada experimentalmente es:

$$v = \frac{dx}{dt} = K_v [A]^\alpha [B]^\beta \dots [L]^\lambda \quad [4]$$

Donde v es la velocidad de reacción, x es la concentración o presión y los exponentes α, β , y λ , pueden ser cero, positivos, negativos, enteros o semienteros ($1/2, 3/2, \dots$). El exponente α de la ecuación anterior se conoce como el orden de reacción con respecto a A y puede denominarse orden parcial. De manera similar, el orden parcial β es el orden con respecto a B. Estos órdenes son cantidades de tipo experimental. La suma de todos los órdenes parciales, se denomina *orden total* y en general se le asigna el símbolo n .

La constante K_v que aparece en la ecuación de velocidad [4], recibe el nombre de *Constante Cinética de Velocidad*.



Según la ecuación [4], dx tiene unidades de concentración dividida por el tiempo; por lo tanto, las unidades de K_V son $(\text{concentración})^{1-n} (\text{tiempo})^{-1}$

De esta manera las unidades de la constante de velocidad varían con el orden de reacción. Por ejemplo, para una reacción de primer orden es decir, $n=1$ la unidad de K_V es $(\text{tiempo})^{-1}$ o bien s^{-1} .

D. Métodos experimentales de la Cinética Química.

Los factores principales que debe controlar una técnica experimental en Cinética son:

- a) Temperatura.
- b) Tiempo de Reacción.
- c) Concentración de las especies presentes.

a) Control de Temperatura.

La velocidad de la mayoría de las reacciones químicas son muy sensitivas a la temperatura. Por esta razón en una gran mayoría de casos los estudios cinéticos se hacen en condiciones isotérmicas, lo cual impone la necesidad de disponer de un termostato para controlar la temperatura.

b) Control del tiempo de reacción.

La técnica adecuada de medida del tiempo vendrá impuesta por la mayor o menor velocidad con que la reacción se verifique.

Para el caso de reacciones lentas, relativamente rápidas, y rápidas (10^{-1} - 10^2 s) se suele usar un cronómetro para controlar el tiempo. Sin embargo, cuando el tiempo es bien pequeño es necesario utilizar dispositivos automáticos, mecánicos o electrónicos que permitan registrar la variación de la concentración en función del tiempo.



c) Control de la Concentración.

En cinética química los procedimientos de análisis para determinar la concentración de una de las especies químicas se sustentan en dos métodos: los métodos químicos y los métodos físicos.

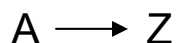
En los métodos químicos se impone la necesidad de retirar una alícuota de sustancia del vaso de reacción, el cual ha sido colocado en un termóstato para mantener la temperatura en un valor constante y hacer un análisis lo más rápido posible.

Los métodos físicos son más convenientes que los métodos químicos, porque además de ser rápidos, la medida se hace directamente en el vaso de reacción. En métodos físicos se mide una propiedad física relacionada con la concentración, como la absorbancia, la conductividad, volumen, etc.

E. Reacciones de Primer Orden.

Las reacciones de primer orden, son aquellas en las que se encuentra experimentalmente que la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la concentración de la sustancia reaccionante (o de una de las sustancias reaccionantes).

Una reacción de primer orden puede ser del tipo.



La ecuación diferencial de velocidad es:

$$\frac{d[A]}{dt} = -K_v [A] \quad [5]$$

Esta ecuación se puede integrar después de escribirla de la forma siguiente:



$$\frac{d[A]}{[A]} = -K_v dt \quad [6]$$

Los límites de integración se obtienen considerando que a un tiempo $t = 0$, La concentración inicial de A es igual $[A]_0$ y a un tiempo $t = t$, la concentración será $[A]$.

Así la Integración de la ecuación [6] da:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -K_v t \quad [7]$$

$$y \quad \ln [A]_t = \ln [A]_0 - K_v t \quad [8]$$

Cambiando a logaritmo base 10, tenemos

$$\log [A]_t = \log [A]_0 - \frac{K_v t}{2.303} \quad [9]$$

Una representación gráfica de $\log [A]_t$ frente a t , da una línea recta con pendiente igual a $-K_v / 2.303$ (ver figura 1.)

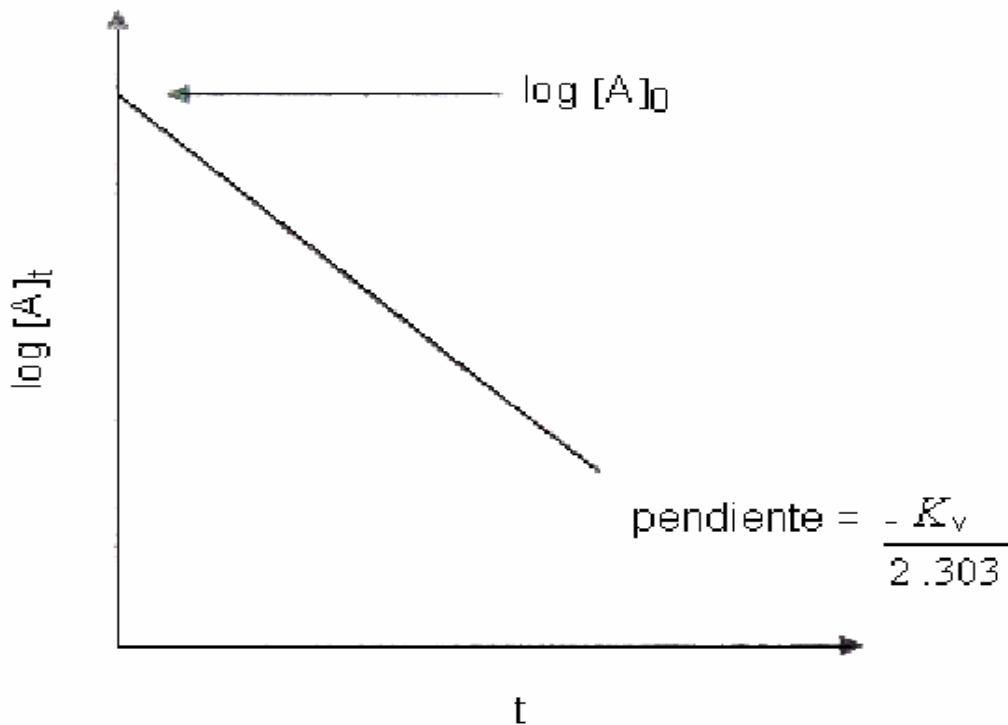


Figura 1: Gráfica de una reacción de primer orden

De la pendiente de la recta se evalúa la constante de velocidad, K_v .

En los métodos físicos cuando se mide la absorbancia de una solución, de acuerdo a la Ley de Beer la absorbancia de la solución es directamente proporcional a la concentración. En consecuencia la ecuación [9] se transforma en:

$$\log A_t = \log A_o - \frac{K_v}{2.303} t \quad [10]$$

Así, una gráfica de $\log A_t$ frente al tiempo da una gráfica similar a la figura.1, lo cual permite también calcular de la pendiente la constante de velocidad, K_v Es decir, que:

$$K_v = 2.303 \cdot \text{pendiente} \quad [11]$$



Avery (3) recomienda que si utilizamos una propiedad física como la absorbancia, para evaluar la constante de velocidad podemos usar la ecuación equivalente para primer orden.

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - K_v t \quad [12]$$

En la cual $(A_t - A_\infty)$ es proporcional a $[A]$ y $(A_0 - A_\infty)$ es proporcional a $[A]_0$. Aquí A_0 es la absorbancia inicial y A_∞ es el valor final de la absorbancia, cuando la absorbancia de la banda que se mide disminuye con el transcurso de la reacción.

Si se gráfica $\ln(A_t - A_\infty)$ versus el tiempo de reacción se obtiene una recta con pendiente negativa igual a $-K_v$ e intercepto igual a $\ln(A_0 - A_\infty)$ si la reacción sigue la cinética de primer orden como puede verse en el gráfico de la figura 2.

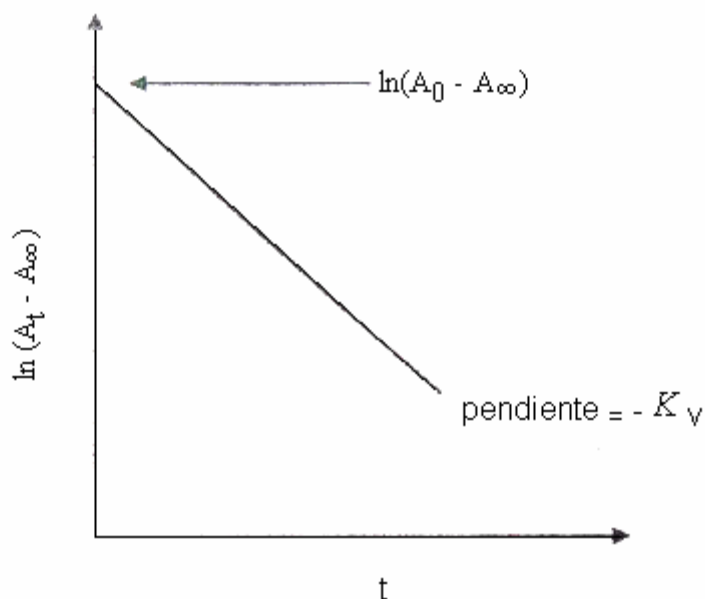


Figura 2: Gráfica para una reacción de primer orden



F. Vida Media.

Para una reacción dada, la vida media $t_{1/2}$ de un reactivo en particular es el tiempo necesario para que su concentración alcance un valor intermedio entre su valor inicial y final. El valor de vida media siempre es inversamente proporcional a la constante de velocidad; y en general depende de las concentraciones de los reactivos.

Para una reacción de primer orden la vida media viene dada por la expresión:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_v} = \frac{0.693}{K_v} \quad [13]$$

En este caso la vida media es independiente de la concentración inicial.

Una reacción rápida, es decir, con un K_v grande tendría una vida media corta, o viceversa.

G. Influencia de la Temperatura en la Velocidad de la Reacción.

Los resultados experimentales ponen de manifiesto que la velocidad de una reacción química varía con la temperatura. Las constantes de velocidad dependen sustancialmente de la temperatura, aumentando normalmente con ella. Una regla aproximada válida para muchas reacciones en solución, es que cerca de la temperatura ambiente, la velocidad de reacción se duplica o triplica con cada aumento en 10°C de la temperatura.

En 1884, Houd (9) encontró la primera relación empírica entre la constante de velocidad K_v y la temperatura:

$$K_v = A e^{-BT} \quad [14]$$

Donde A y B son constantes.



La aplicación de la ecuación [14] a los datos experimentales de que se disponían en la época permitió a Van't Hoff y Arrhenius expresarla de la forma:

$$K_v = A e^{-E_a/RT} \quad [15]$$

Donde R es la constante de los gases, igual a $8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, y E_a recibe el nombre de Energía de Activación. Actualmente a la ecuación [15] se le conoce de manera general como Ecuación de Arrhenius.

Para probar la Ecuación de Arrhenius [15], primero se toma el ln a ambos lados:

$$\ln K_v = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad [16]$$

Si la Ecuación de Arrhenius se cumple, al graficar $\ln K_v$ frente a $1/T$ se obtendrá una línea recta de pendiente $-E_a/R$ y ordenada $\ln A$, como se muestra en la figura 3.

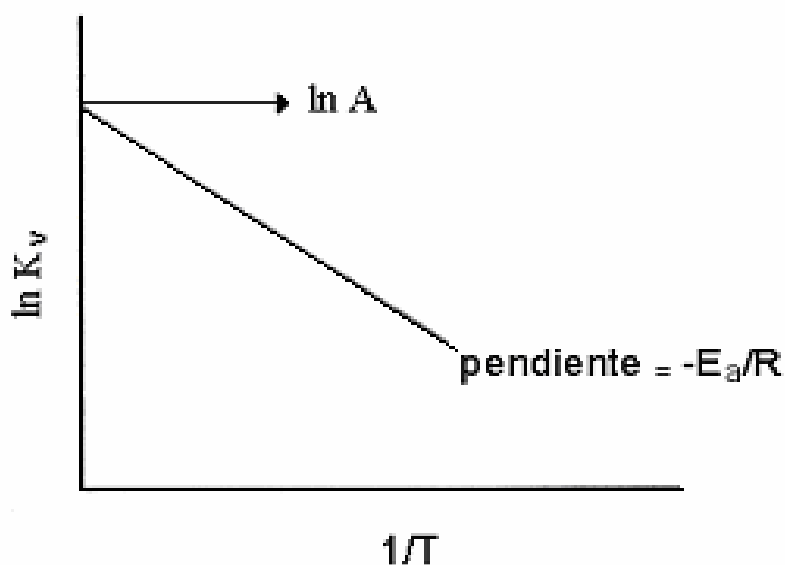


Figura 3: Gráfico de Arrhenius.



La Ecuación de Arrhenius establece que la constante de velocidad K_v , de una reacción química varía con la temperatura absoluta T , de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\ln K_v = -\frac{E_a}{RT} + \text{constante} \quad [17]$$

El tiempo requerido para que se complete una reacción es inversamente proporcional a K_v es decir

$$t \propto \frac{1}{K_v} \quad [18]$$

Introduciendo un término constante para eliminar la proporcionalidad, se obtiene:

$$t = \text{constante} \frac{1}{K_v} \quad [19]$$

tomando \ln en ambos miembros de esta expresión se obtiene:

$$\ln t = -\ln K_v + \text{constante} \quad [20]$$

Sustituyendo la ecuación [17] en la ecuación [20], se obtiene:

$$\ln t = \frac{E_a}{RT} + \text{constante} \quad [21]$$

o usando logaritmo base 10, tenemos



$$\log t = \frac{E_a}{2.303RT} + \text{constante} \quad [22]$$

De manera que si el tiempo para que suceda una reacción dada se mida a varias temperaturas, la E_a puede encontrarse graficando $\log t$ frente a $1/T$ y de la pendiente de la recta que es igual a $E_a / 2.303 R$ se calcula E_a (ver figura 4)

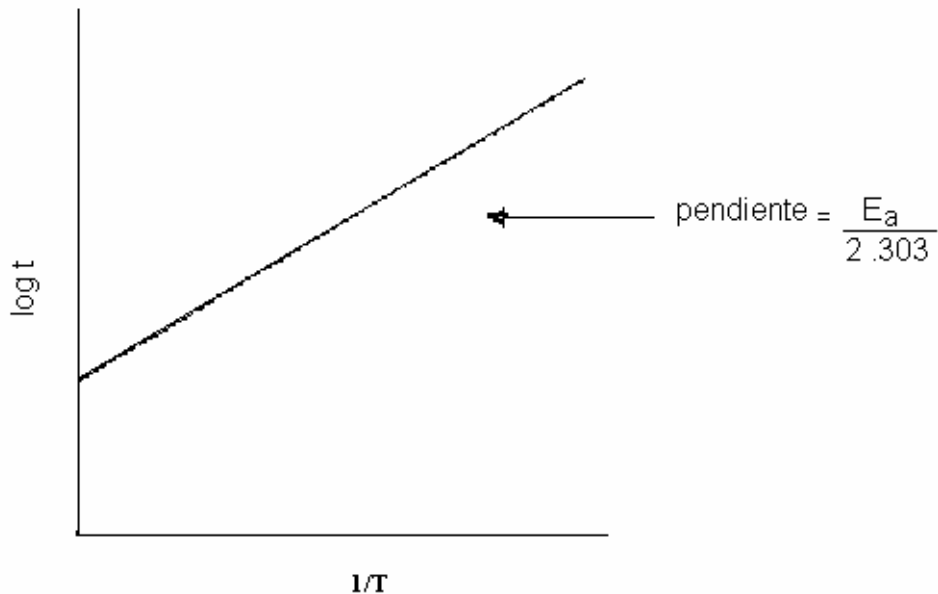


Figura 4: Gráfica para calcular Energía de Activación.



H. Reacciones de segundo orden con iguales concentraciones iniciales de reactivos

Se representa por una ecuación del tipo:



En las que las concentraciones iniciales de A y B son iguales. Se emplea la ecuación:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_v[A]^2 \quad [23] \quad \text{y} \quad \frac{d[A]}{[A]^2} = -K_v dt \quad [24]$$

Integrando entre los límites $[A]_0$ y $[A]$ para la concentración y 0 y t para el tiempo

$$\text{se obtiene : } -\left[\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right] = -K_v t \quad [25] \quad \text{y} \quad \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + K_v t \quad [26]$$

Si asumimos una variación de x de la concentración y una concentración inicial a, la ecuación:

$$-\frac{dA}{dt} = K_v [A]^2 \quad [27]$$

Se escribe como:

$$\frac{dx}{dt} = K_v (a - x)^2 \quad [28]$$

Reordenando:

$$\frac{dx}{(a - x)^2} = K_v dt \quad [29]$$

Integrando:

$$K_v t = \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} \quad [30]$$



$$\text{ó} \quad \frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + K_v t \quad [31]$$

que es equivalente a la ecuación anterior.

Si hacemos un gráfico de: $\frac{1}{[A]_t}$ ó $\frac{1}{(a-x)}$ vs. t , debemos obtener una recta con pendiente positiva y con intercepto en $\frac{1}{[A]_0}$ ó $\frac{1}{a}$ la pendiente es igual a K_v , si la reacción sigue una cinética de segundo orden (ver figura 5).

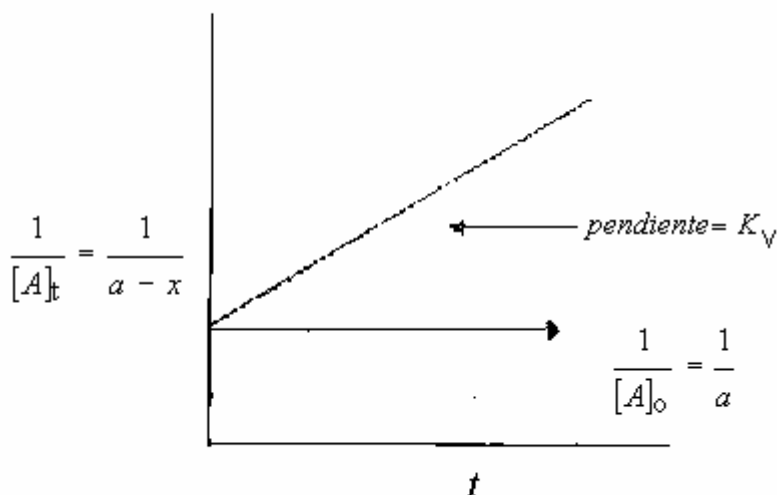


Figura 5: Gráfica para una ecuación de Segundo Orden.

El tiempo de vida para una reacción de segundo orden es:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_v [A]_0} \quad [32]$$

en este caso la vida media depende de la concentración inicial.



4.4. MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

Uno de los métodos fisicoquímicos más empleados en análisis es el de la medida de la absorción o emisión de la energía radiante. La gran difusión de esta técnica es consecuencia de los factores siguiente:

- El amplio intervalo de longitudes de onda o de frecuencia de energía radiante y sus diferentes modos de interacción con la materia.
- La existencia en el mercado de instrumentos de medidas cada vez más precisos
- Las ventajas inherentes. Generalmente, el análisis es muy rápido una vez que se ha establecido el método, a no ser que se requiera un tratamiento previo para eliminar interferencias. El método es por tanto, muy cómodo para medidas repetidas de un mismo constituyente.

Además, el método es, en general, aplicable a la determinación exacta de cantidades de constituyentes mucho menores que los métodos gravimétricos o volumétricos, es por tanto, muy adecuado para el análisis de trazas.

Los métodos espectrofotométricos tienen gran importancia, ya que son los más utilizados en todos los laboratorios industriales, clínicos, de investigación o de enseñanza.

Leyes de la espectrofotometría

Cuando un haz de luz de energía monocromática incide sobre una capa homogénea de una sustancia transparente, parte de la energía es absorbida y el resto transmitida (en realidad también una pequeña parte es reflejada, por lo que cuando se diseña un aparato para hacer estas medidas se tiene en cuenta este factor, de tal forma que se elimine su influencia). Si la energía radiante incidente tiene longitudes de onda en la región visible del espectro y el medio a través del cual tiene que pasar, absorbe selectivamente ciertas longitudes de onda de la energía transmitida.



Ley de Beer

La ley de Beer establece que la absorbancia es proporcional a la concentración y la especie absorbente.

$$A = \epsilon bc \quad [33]$$

Esta ecuación, fundamental para aplicar la espectrofotometría en química se denomina ley de Beer.

En donde:

ϵ = absorptividad molar.

B = longitud de trayecto óptico.

C = concentración de la muestra.

Absorbancia (A) es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia (T) en el que el disolvente puro es el material de referencia.

$$A = \log_{10} 1/T = -\log_{10} T \quad [34]$$

Desviación de la ley de Beer

Normalmente se emplea como comprobante, de conformidad con la ley de Beer o como prueba de la desviación, una gráfica de A o de $\log_{10} T$ en función de la concentración, que sirve también, como curva de calibración para el análisis de disoluciones.

La mayor parte de esas desviaciones son más aparentes que reales y son debidas a una de las siguientes causas:



- Carencia de monocromatismo de la luz incidente. Aparecen con frecuencia desviaciones aparentes de la absorbancia cuando se mide con un fotómetro de filtro, en el que la radiación incidente está incluida en una banda amplia de longitudes de onda, Sobre todo si el centro de la banda no coincide con la longitud de onda para la que se mide el sistema con máximo de absorción.
- Cambios químicos en el sistema, de tal forma que la especie absorbente no representa la totalidad de la concentración. Los cambios más frecuentes son la asociación, disociación, interacción con el disolvente (por ejemplo, hidrólisis), efecto de pH, etc.

Las desviaciones reales de la ley de Beer son insignificantes a concentraciones menores de 0.01 M, pero pueden aumentar a concentraciones elevadas porque el índice de refracción tiene variaciones considerables y por lo tanto la absorptividad molar también, a altas concentraciones las partículas de soluto quedan tan juntas entre sí que se altera su distribución de carga y la capacidad para absorber radiaciones de una determinada longitud de onda.

4.5. Tratamiento de los datos Espectrofotométricos.

Curvas Espectrales:

Cada sustancia absorbente posee su espectro característico, el cual puede representarse mediante un gráfico de transmitancia o absorbancia frente a la longitud de onda.

Curvas de Calibrado:

Después de determinar la longitud de onda a la cual deben de realizarse las medidas, se calibra el método (lo que incluye el instrumento que se ha de utilizar) midiendo una serie de patrones del constituyente estudiado. Las medidas de transmitancia (o absorbancia) se realizan comúnmente ajustando la escala de medida del instrumento a 100 % de transmitancia (absorbancia cero) cuando el rayo



luminoso pasa a través de un blanco, que debe ser idéntico a la muestra en todo, excepto en que no debe contener el constituyente que se ha de determinar. El blanco deberá contener los reactivos, aditivos disolvente, etc., en la misma naturaleza y concentración que las utilizadas en cada muestra desconocida en la que se desarrolle color; de esta manera, las lecturas de las muestra están corregidas automáticamente para cualquier absorción pequeña por acción de los reactivos y del disolvente. Con los datos de transmitancia o absorbancia para las diferentes concentraciones de las series patrón se construye una curva de calibrado, representando las Absorbancias en las ordenadas y las concentraciones en las abscisas, haciendo uso de ésta intrapolación se determinan las concentraciones de las muestras de composición desconocidas.



V. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. REACTIVOS Y EQUIPOS

5.1.1 REACTIVOS

P-N,N-dimetilaminobenzaldehído Thomas

Ciclohexanona JT Baker

Metanol FISHER.

Hidróxido de Sodio JT Baker.

Isopropanol JT Baker.

5.1.2 EQUIPOS

Espectrofotómetro Shimadzu UV-1203.

Agitador Eléctrico Barnstead Thermoline, modelo SPA1025B.

Erlenmeyers Schott Duran 25 mL, 50 mL, 100mL.

Micropipetas Finnepipette 200-1000 μ L, 1- 5 μ L.

Beaker Pyrex 50 mL.

Balanza Analítica Sartorius H110.

Computadora AMD Duron.

Celda de sílica merck 10mm.



5.2. METODOLOGÍA

Síntesis del bis(4-dimetilamino)-2,6-dibencilidenciclohexanona

En un erlenmeyer de 25 mL se colocaron 0.1mol de ciclohexanona (9.81 g ó 10.36 mL), 0.05mol de p-N,N-dimetilaminobenzaldehído, (7.46 g), se disolvieron con 50 mL de metanol (1.23 mol ó 39.38 g) y se colocó en un baño de hielo, manteniendo la temperatura entre 20 - 30°C. Lentamente y con agitación constante se agregó 1.5-2.0 mL de hidróxido de sodio al 10% hasta que se observó el cambio de color de rojo vino a rojo amarillento, la mezcla se dejó en reposo hasta que se obtuvo precipitado, los cristales se filtraron, se secaron y se purificaron por recristalización en isopropanol. Se le determinó la temperatura de fusión (240– 241°C). El rendimiento fue de 80.78%.

Selección de Banda para el Estudio Cinético

Para seleccionar la banda que se utilizó en la cinética de reacción, se registraron los espectros UV-Vis de los productos y reaccionantes en la reacción de p-N,N-dimetilaminobenzaldehído con ciclo hexanona a diferentes concentraciones, con el objetivo de encontrar una banda en ese rango que no fuera interferida por otra a esa longitud de onda ó que pudiera medirse la disminución(o aumento) de la absorbancia a esa longitud de onda (máxima).

Además se registró el espectro UV-Vis de la mezcla de reacción ante de agregar el hidróxido de sodio, se utilizaron las siguientes concentraciones en metanol:

p-N,N-dimetilaminobenzaldehido: 0.5 M

Ciclo hexanona: Pura

Producto de reacción (Chalcona): 3.0 E-5M; 0.0002M y 0.002M

Mezcla reaccionante: 0.5 M Para cada reaccionante.



Método Empleado en el Cálculo de la Energía de Activación

Se midió el tiempo de reacción entre p-N,N-dimetilaminobenzaldehído y ciclo hexanona (relación molar 1:1) en medio básico usando metanol como solvente a diferentes temperaturas, de la siguiente manera:

En un erlenmeyer de 25 ml se colocaron 0.0025 mol (0.37g) de p-N,N-dimetilaminobenzaldehído, 0.0025 mol (0.245 g ó 0.26 mL) de ciclo hexanona y se disolvieron con 5 mL de metanol. La mezcla se colocó en un baño de hielo a 10°C. Cuando la mezcla alcanzó la temperatura del baño, se transfirieron 4 mL a la cubeta del equipo UV-Vis, se le agregó una gota (0.1 ml) de NaOH 1.25% y se midió el tiempo de desaparición de la banda en 583 nm correspondiente al p-N,N-dimetilaminobenzaldehído en un espectrofotómetro. Este tiempo se tomó como el tiempo de reacción. La temperatura se mantuvo constante en este intervalo de tiempo. Se siguió el mismo procedimiento para temperaturas de 15, 20, 25 y 30°C.

Curva de ajuste del modelo de regresión lineal (Ley de Lambert- Beer)

Se preparó una solución 1M de p-N,N-dimetilaminobenzaldehído en metanol (1.49g en 10mL). A partir de la solución anterior se obtuvo soluciones:

0.8 M, 0.5 M, 0.3 M, 0.1 M, 0.05 M; a las cuales se le midió la absorbancia a una $\lambda = 583$ nm.

Con los resultados anteriores se obtuvo un gráfico de absorbancia vs. concentración.

Método Cinético (Pseudo 1er orden).

Se registró el cambio en la absorbancia de la banda en el visible a $\lambda = 583$ nm para la reacción entre ciclo hexanona y p-N,N- dimetilaminobenzaldehido en relación molar (3:1) en metanol, a 20°C, utilizando el siguiente procedimiento:



En un Erlenmeyer de 25 mL se colocaron 0.0025 mol (0.37g) de p-N,N-dimetilaminobenzaldehído, 0.0075 mol (0.735g, 0.77 mL) de ciclo hexanona (densidad =0.9478g/mL), y se disolvieron con 5 mL de metanol.

De esta solución se colocaron 4 ml en la cubeta del equipo UV-VIS, se le agregó una gota (0.1 ml) de NaOH 1.25 % y se midió el cambio de absorbancia a $\lambda = 583$ nm cada 2 seg, hasta que no hubo cambio de absorbancia (A_{∞}).

Método cinético (2do orden).

Se llevó a cabo el mismo procedimiento anterior pero con una relación molar (1:1), a 20°C como sigue:

En un erlermeyer de 25 mL se colocaron 0.0025 mol (0.367 g) de p-N,N-dimetilaminobenzaldehido, 0.0025mol (0.245g, 0.26 mL) de ciclo hexanona y se disolvieron con 5 ml de metanol.

De esta solución se colocaron 4 ml en la cubeta del equipo UV-VIS, se le agregó una gota (0.1 ml) de NaOH 1.25 % y se midió el cambio de absorbancia a $\lambda = 583$ nm cada 2 seg, hasta que no hubo cambio de absorbancia.



VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Síntesis de la bis(4-dimetilamino)-2,6-dibencilidenciclohexanona

El rendimiento obtenido en esta reacción fue de 80.78% y la temperatura de fusión corregida fue de 240-241 °C. La corrección se hizo utilizando el método recomendado por Shrinner, Fuson y Curtin (10).

$$\text{Temperatura de fusión corregida} = T_1 + N(T_1 - T_2)0.000154$$

Donde:

T_1 = Temperatura de fusión observada.

T_2 = Temperatura en la mitad de la columna de mercurio por encima del medio calefactor (Temperatura promedio de la columna de mercurio).

N = Grados de la parte de la columna de mercurio por encima del medio de calentamiento.

2. Selección de Banda para el Estudio Cinético

En las figuras 6, 7, 8, 9, 10 y 11, podemos observar los espectros UV-Vis. de los reaccionantes, producto de reacción y mezcla reaccionante (sin NaOH) a diferentes concentraciones usando metanol como solvente. Como puede verse, de estos gráficos, la banda en el espectro visible del p-N,N-dimetilamino benzaldehído a una $\lambda = 583 \text{ nm}$ está libre de la interferencia de las otras bandas y por lo tanto es la adecuada para medir la disminución de la absorbancia y llevar a cabo un estudio cinético. Esta fue la banda que seleccionamos para nuestro trabajo.



Figura # 6

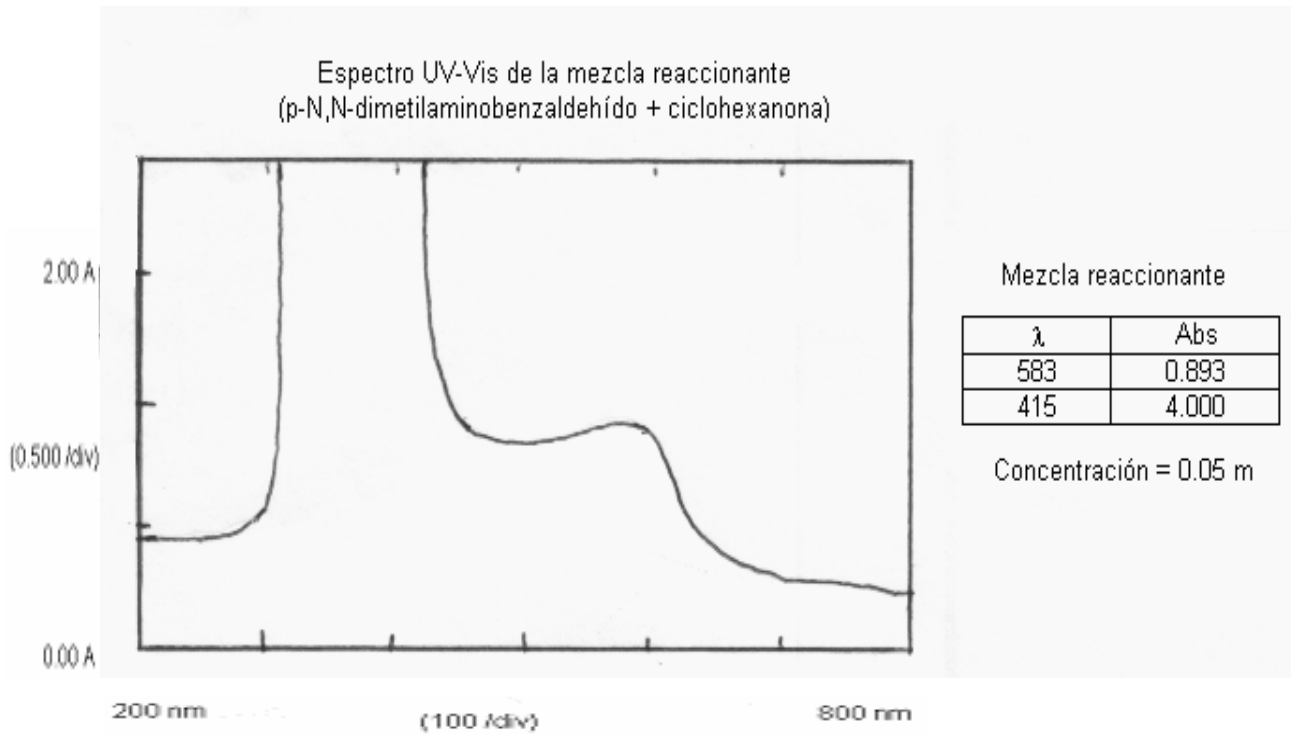


Figura # 7

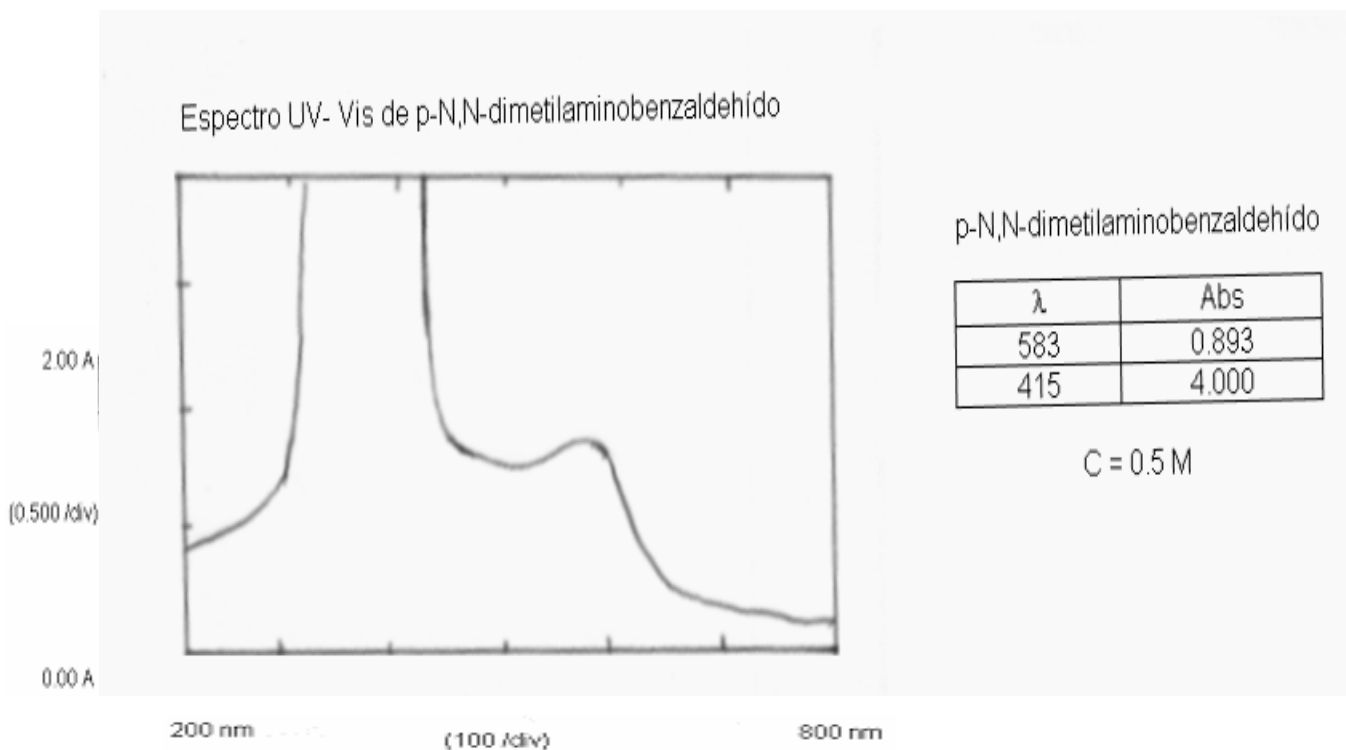




Figura # 8

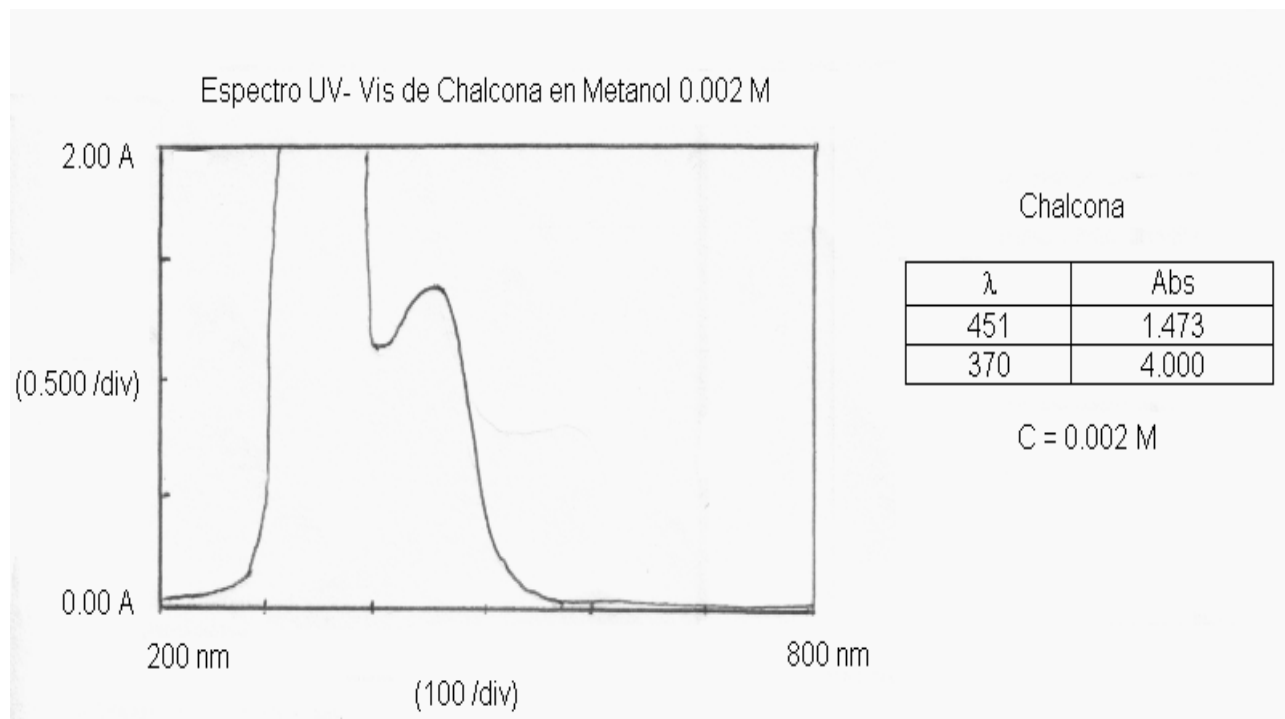
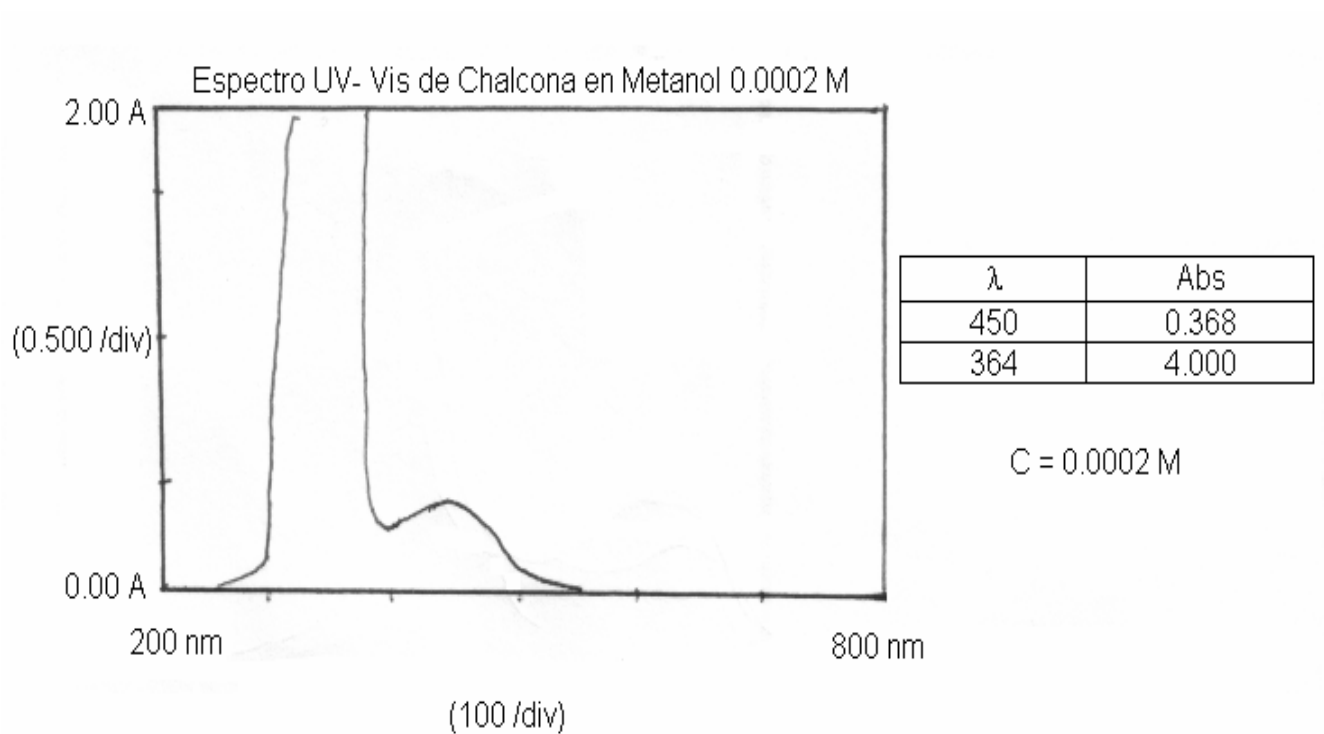
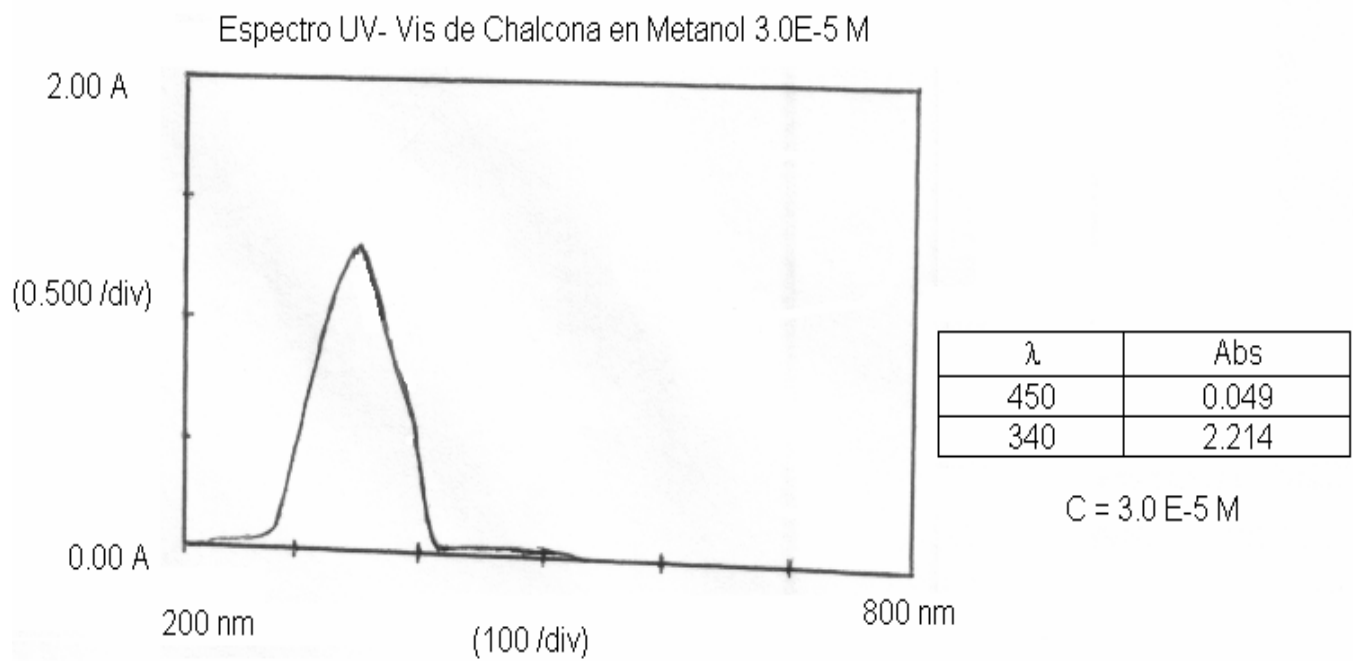
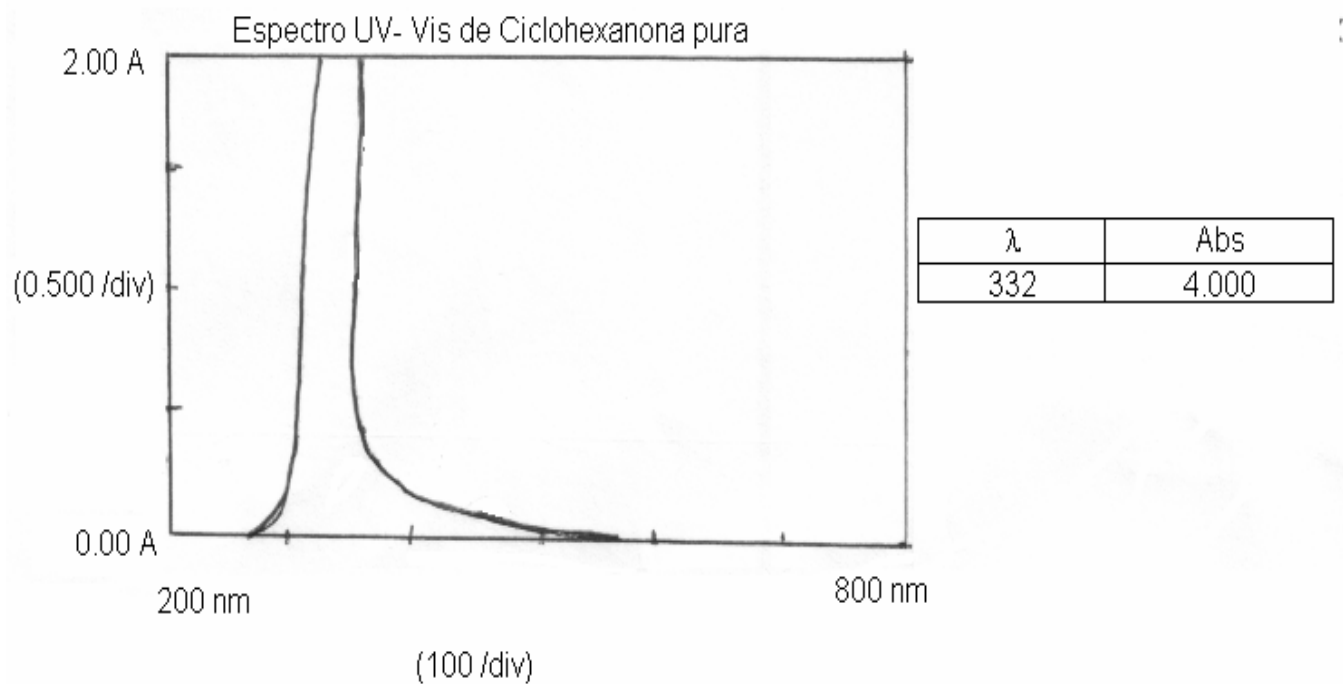


Figura # 9



**Figura # 10****Figura # 11**



3. Cálculo de la Energía de Activación

En la tabla # 1 se encuentran los resultados de los tiempos de reacción para la reacción entre el p-N,N-dimetilaminobenzaldehído con la ciclohexanona en medio básico a diferentes temperaturas. Estos resultados se usaron para construir el gráfico de la figura #12 de $\ln t$ vs. $1/T$ a partir del cual se calculó la energía de activación. Como puede verse, la correlación obtenida indica una buena dependencia de $\ln t$ con el inverso de la temperatura absoluta.

La ecuación $\ln t = \frac{E_a}{RT} + \text{constante}$ [21] indica que la pendiente corresponde a $\frac{E_a}{R}$.

La pendiente obtenida fue de 933.53 (K) por lo que $\frac{E_a}{R} = 933.53(\text{K})$ y

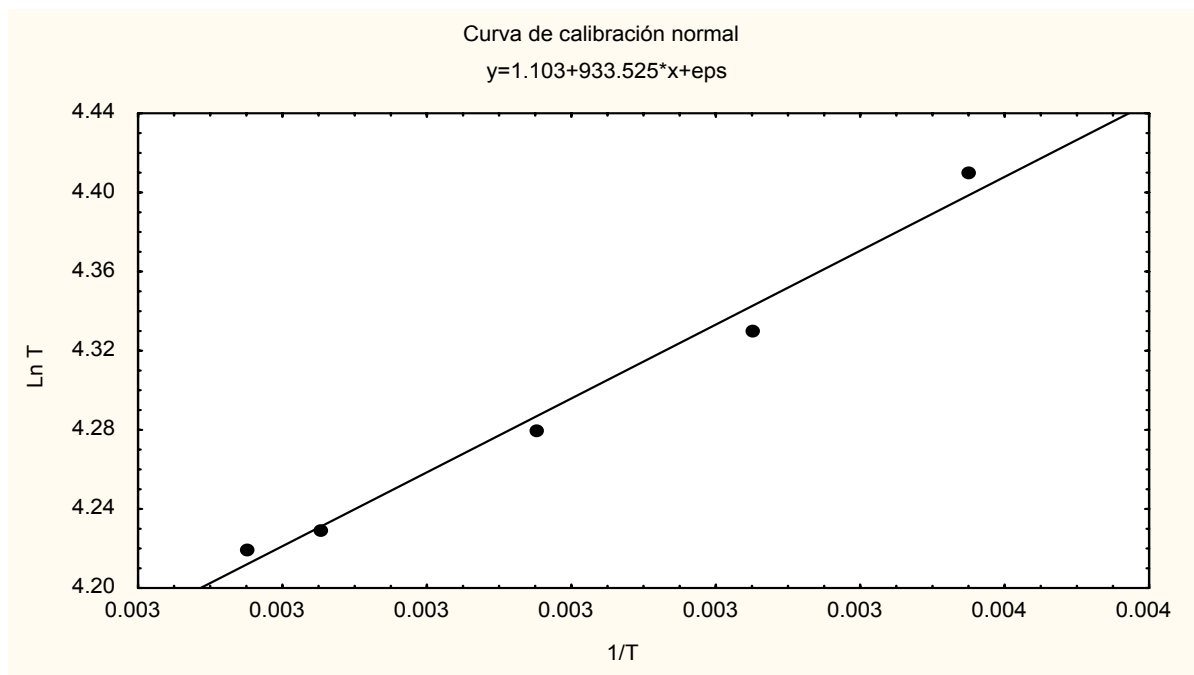
$$E_a = 933.53(\text{K}) \cdot 8.3144 \text{ J/mol.K} = 7761.7 \text{ J/mol} = 7.761 \text{ KJ/mol}.$$

Este valor relativamente bajo de energía de activación, explica la velocidad con que se lleva a cabo esta reacción.

Un valor pequeño de la energía de activación indica un tiempo corto de reacción y por lo tanto una velocidad de reacción grande. El gráfico obtenido nos indica que a medida que la temperatura aumenta, el tiempo de reacción disminuye y la velocidad de reacción también aumenta.

Tabla #1: Tiempo de reacción a diferentes temperaturas

Temp. /°C	Temp. /°K	1/T	tiempo /seg	ln T
10	283.15	0.00353	82	4.41
15	288.15	0.00347	76	4.33
20	293.15	0.00341	72	4.28
25	298.15	0.00335	69	4.23
30	300.15	0.00333	68	4.22

**Figura #12: Gráfico para el cálculo de la energía de activación**

$r = 0.994$	$r^2 = 0.984$
-------------	---------------

4. Curva de calibración.

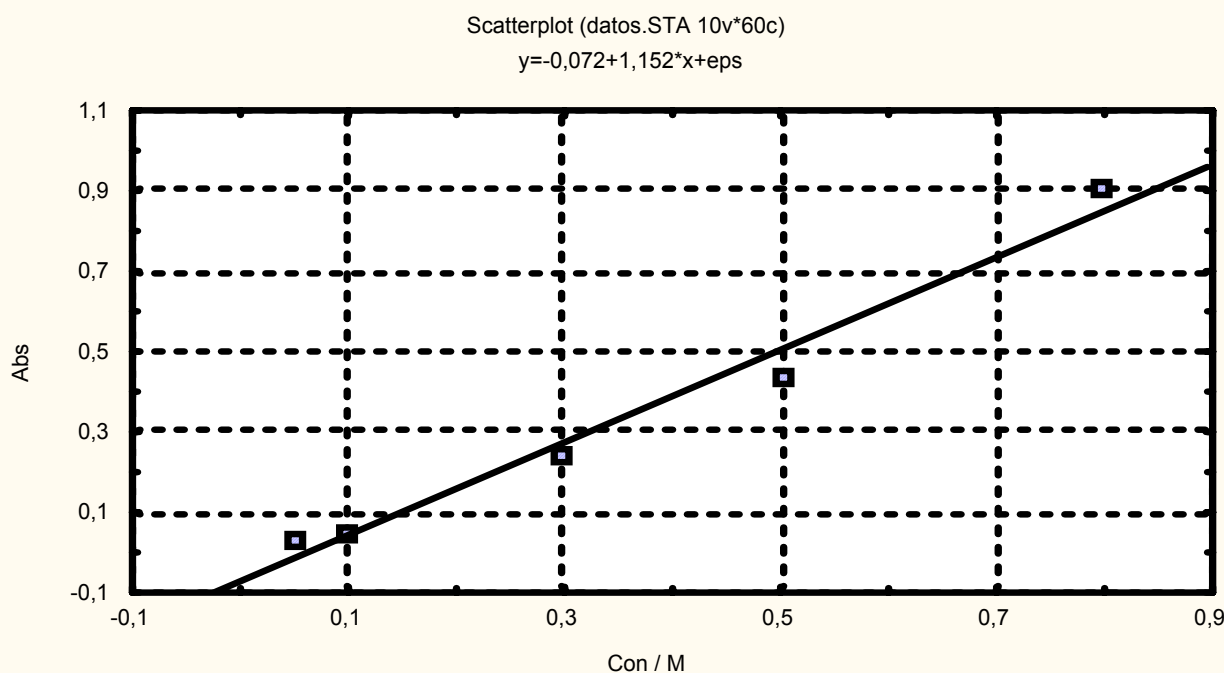
Los resultados de la tabla # 2 se obtuvieron al medir la absorbancia de soluciones de p-N,N-dimetilaminobenzaldehído en metanol a diferentes concentraciones a una longitud de onda de 583 nm.

Con estos resultados se obtuvo el gráfico de la figura #13 de Absorbancia vs. concentración (mol/L), el cual es una línea recta con pendiente positiva igual a 1.142 (A/C) e intercepto en 0.07 (A).

La correlación obtenida (coeficiente de correlación, r^2) revela una buena dependencia de la Absorbancia con la concentración, por lo que podemos asegurar que la banda en cuestión cumple con la ley de Lambert-Beer en el rango que se midió.

**Tabla #2: Absorbancia de las soluciones a diferentes concentraciones**

Abs. /nm	Conc. /M
0.898	0.8
0.442	0.5
0.24	0.3
0.054	0.1
0.024	0.05

Figura #13: Gráfico de ajuste del modelo de regresión lineal (Lambert y Beer)

$$r = 0.991$$

$$r^2 = 0.983$$

5. Cinética (Pseudo 1er orden)

En la tabla # 3 se registran los datos de los valores de Absorbancia obtenidos a diferentes tiempos de reacción para la reacción entre p-N,N-dimetilaminobenzaldehído con ciclohexanona en una relación molar (1:3), con exceso de ciclohexanona. El valor A_{∞} es la absorbancia final (no hay cambio de absorbancia)



para un tiempo t_{∞} . Con estos datos se hizo un gráfico de $\ln(A_t - A_{\infty})$ vs. t

(Ecuación $\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - K_V t$, correspondiente a un primer

orden; figura #14). Como puede verse, se obtuvo una buena correspondencia entre las propiedades graficadas, lo que indica una cinética de primer orden con respecto al p-N,N-dimetilaminobenzaldehído (como se usó exceso de ciclohexanona, en realidad se trata en principio de una cinética de pseudo primer orden). El valor obtenido de la pendiente es -0.329 , por lo que, si

$$m = -K_V,$$

entonces

$$-0.329\text{s}^{-1} = -K_V, \quad K_V = 0.329\text{s}^{-1}$$

Puesto que se tiene una constante de velocidad de primer orden, podemos calcular la vida media de la reacción, $t_{1/2}$, utilizando la ecuación correspondiente.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K} = \frac{0.693}{0.329\text{s}^{-1}} = 2.1\text{s}.$$

Este valor nos indica una reacción muy rápida, puesto que este es el tiempo en el cual la concentración del p-N,N-dimetilaminobenzaldehído se ha reducido a la mitad, lo que refuerza el valor pequeño que se obtuvo de la energía de activación.

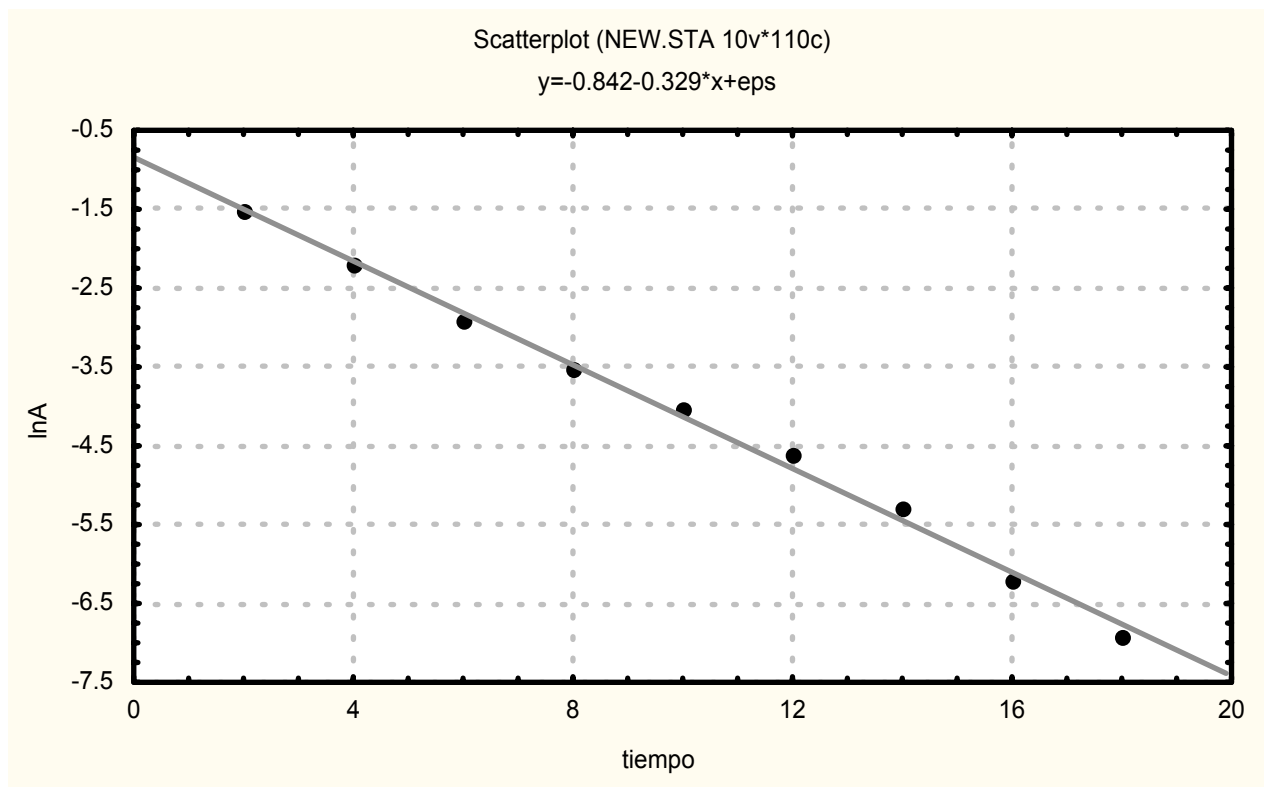
Tabla #3: Valores de absorbancia a diferentes tiempos

Tiempo (s)	A_t	$A_t - A_{\infty}$	$\ln(A_t - A_{\infty})$
2	0.531	0.217	-1.528
4	0.425	0.111	-2.198
6	0.369	0.055	-2.9
8	0.344	0.03	-3.507
10	0.333	0.018	-4.017
12	0.324	0.01	-4.605
14	0.319	0.005	-5.298
16	0.316	0.002	-6.215
18	0.315	0.001	-6.908



∞	$A^\infty = 0.314$
----------	--------------------

Figura #14: Gráfico para el cálculo de la constante de velocidad pseudo primer orden.



$r = 0.997$	$r^2 = 0.995$
-------------	---------------

6. Cinética (2do orden)

La tabla # 4 presenta los resultados de absorbancia-tiempo obtenidos en la reacción entre el p-N,N-dimetilaminobenzaldehído con ciclohexanona en relación molar (1:1). Además se presentan las concentraciones del p-N,N-dimetilaminobenzaldehído para los diferentes tiempos de reacción. Estos valores se obtuvieron usando la curva de calibración correspondiente. Se graficó el inverso de la concentración vs. tiempo

(ecuación $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + K_v t$, correspondiente a un segundo orden con concentraciones

iniciales iguales; Figura 15) y se obtuvo una línea recta con pendiente positiva igual a



K_v . Los valores de $r = 0.989$ y $r^2 = 0.981$, indican una buena correlación, por lo que podemos decir que la cinética de reacción estudiada sigue un segundo orden.

El valor de la pendiente obtenida es de 0.0514 L/mol.s que es también igual al valor de K_v (puesto que $m = K_v$).

Con este valor de la constante de velocidad de segundo orden podemos calcular el tiempo de vida media de la reacción. Puesto que el intercepto $\frac{1}{C_0} = 1.543$, $C_0 = 0.648 \text{ mol/L}$.

$$t_{1/2} = \frac{1}{[C]_0 \cdot K_v} = \frac{1}{(0.648 \text{ mol/L}) \cdot 0.0514 \text{ L/mol.s}} = 30 \text{ s}$$

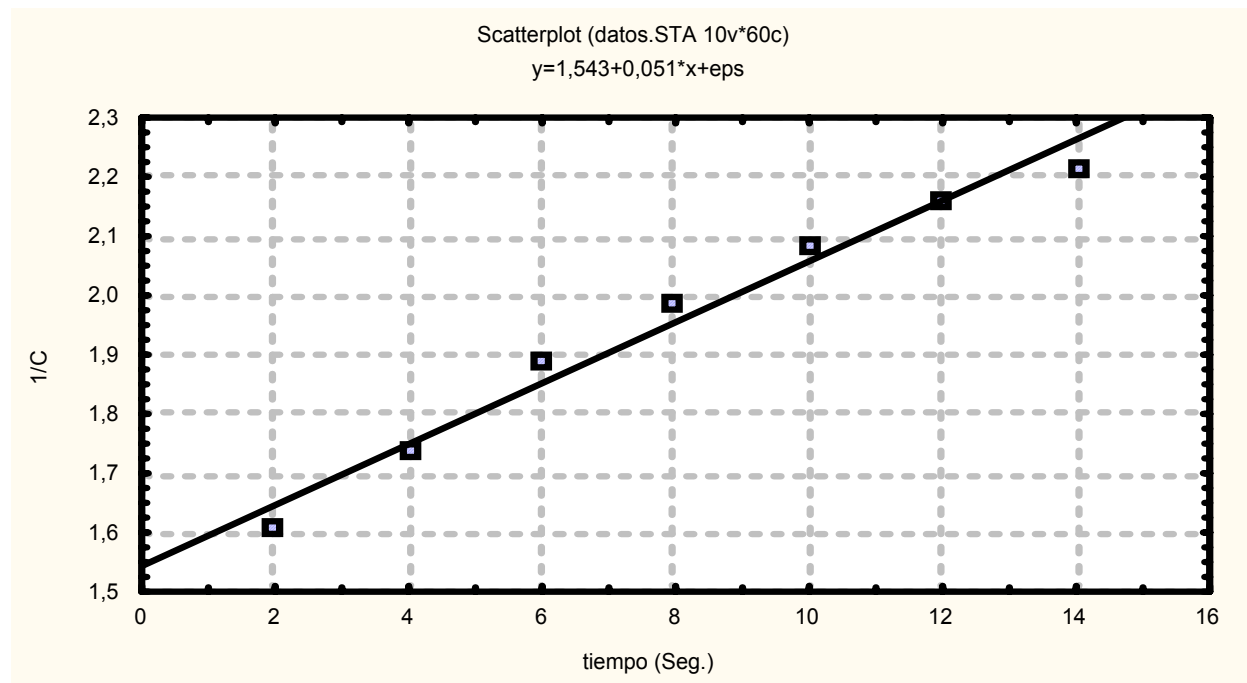
El resultado anterior concuerda con el mecanismo planteado para la reacción de condensación aldólica, en el cual se plantea que el paso que determina la velocidad es la adición y puesto que en este paso participan dos especies. Los resultados que hemos obtenido prueban que la velocidad de la reacción depende de la concentración de las dos especies.

Tabla #4: Valores de absorbancia a diferentes tiempos

Tiempo (s)	Abs	C	1/C
2	0.645	0.622	1.608
4	0.592	0.576	1.736
6	0.539	0.530	1.887
8	0.507	0.503	1.988
10	0.481	0.480	2.083
12	0.46	0.462	2.164
14	0.448	0.451	2.217



Figura #15: Gráfico para el cálculo de la constante de velocidad de segundo orden



$r = 0.989$	$r^2 = 0.981$
-------------	---------------



VII. CONCLUSIONES:

- 1- Se calculó la energía de activación de la reacción entre p-N,N-dimetilaminobenzaldehído con ciclohexanona por el método propuesto. Este valor (7.761KJ/mol) más bien pequeño, nos muestra la facilidad con que se lleva a cabo la reacción desde el punto de vista energético.
- 2- La reacción exhibe una cinética pseudo primer orden cuando hay exceso de ciclohexanona y de segundo orden en relación equimolar. Esto indica que la velocidad está afectada por la concentración de ambos reaccionantes en la etapa que determina la velocidad global de reacción.
- 3- Los valores de la constante de velocidad obtenida ($K_v = 0.329s^{-1}$ para pseudo primer orden y $K_v = 0.0514L/mol.s$ para segundo orden) son indicativos de una reacción muy rápida bajo las condiciones de reacciones estudiadas. Lo que se corrobora con los valores obtenidos para los tiempos de vida media ($t_{1/2} = 2.1s$ para pseudo primer orden y $t_{1/2} = 30s$ para segundo orden).
- 4- Cuando la cinética de reacción se estudia en relación equimolar, el segundo orden nos confirma que el paso que determina la velocidad es el paso de la adición del ión enolato al aldehído (paso 2).



VIII. RECOMENDACIONES

1. Calcular las constantes de velocidad a otras temperaturas para determinar otros parámetros de activación (ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger).

2. Llevar a cabo la cinética de reacción con otros sustituyentes sobre el anillo aromático para determinar la sensibilidad de la reacción a los efectos polares del sustituyente.



IX. BIBLIOGRAFÍA

1. Streiwieser Andrew and Clayton H. Heathcock. Química Orgánica. Traducido al español por Hortensia C. de Cotín – México: Interamericana, 1979.
2. Solomon Graham T. W. Química Orgánica. Editorial Limusa, S.A. de C.V. Primera edición, México, D.F. 1988.
3. Avery, H. E. Cinética química, básica y mecanismo de reacción. Versión española por Francisco Andrés Ordax. Barcelona: Editorial Reverte, 1977.
4. Métodos cinéticos de análisis. Curso de Maestría de Química Analítica. UNAN-León, 1995-96.
5. Sequeira J. E., Folleto de Cinética Química, UNAN- León, 1995.
6. Balladares K. y H Collado. “Estudio preliminar de la síntesis de cetonas cíclicas α,β -insaturados y de algunas reacciones con aminas heterocíclicas”. Monografía para optar al título de Licenciado en Química. Departamento de Química. UNAN-León 1997.
7. Aguilar O. y Sánchez F. “Caracterización de compuestos carbonílicos α,β -insaturados (Chalconas), mediante espectroscopia UV-Vis”. Monografía para optar al título de Licenciado en Química. Departamento de Química. UNAN- León 2002.
8. Cáceres C. “Cinética de reacción entre p-nitrobenzaldehído y ciclohexanona”. Monografía para optar al título de Licenciado en Química. Departamento de Química. UNAN- León 2002.
9. Montiel A. V. “Determinación de la energía de activación de la reacción entre el anaranjado de metilo y bromuro/ bromato en medio acuoso”. Monografía para optar al título de Licenciado en Química. Departamento de Química. UNAN- León 2004.
10. Shriener, Fuson, Curtin. “The systematic Identification of organic compound”. A Laboratory Manual. 4th Edition. NY. John Wiley & Son, Inc. London (1962).