

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y POLIMÓRFICO DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS ALIFÁTICOS DE CADENA LARGA

TESIS DOCTORAL



Departament de Cristal·lografia, Mineralogia
i Depòsits Minerals

FRANCISCO JAVIER NOVEGIL GONZÁLEZ-ANLEO

UNIVERSITAT DE BARCELONA

Dpt. Cristal·lografia, Mineralogia i
Depòsits Minerals

Grup d'Aliatges Moleculars

**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y POLIMÓRFICO DE ÁCIDOS
DICARBOXÍLICOS ALIFÁTICOS DE CADENA LARGA**

-Mayo 2011-

Memoria presentada por **Francisco Javier Novegil González-Anleo** para optar al grado de doctor por la Universidad de Barcelona. Esta memoria ha sido realizada dentro del programa de doctorado **Tecnología de Materiales (bienio 2006-2008)** bajo la dirección conjunta de la **Dra. M^a Teresa Calvet i Pallàs** y el **Dr. Miquel Àngel Cuevas-Diarte**.

El doctorando,

Francisco Javier Novegil González-Anleo
Dpt. Cristal·lografia, Mineralogia
i Depòsits Minerals.
Universitat de Barcelona

Los directores,

Dra. M^a T. Calvet i Pallàs
Dpt. Cristal·lografia, Mineralogia
i Depòsits Minerals.
Universitat de Barcelona

Dr. M A. Cuevas-Diarte.
Dpt. Cristal·lografia, Mineralogia
Depòsits Minerals.
Universitat de Barcelona

Agradecimientos

A la memoria de mi padre Rogelio y muy especialmente a mi madre María del Carmen por todo el apoyo incondicional y amor brindado.

A toda mi familia por su ayuda en especial a mis hermanas Mary y Liana, a mi hermano Xoan y a mis sobrinas Fátima y Eva, a mis primas y también a la memoria de mi tío Juan. A mis suegros Ivan y Victoria ,y mi cuñado Felipe.

A los profesores Dra. M^a Teresa Calvet Pallàs y Dr. Miquel Àngel Cuevas Diarte por todo su apoyo, comprensión y sus aportes científicos.

A la profesora Dra. Denise Mondieig y a Dr. Philippe Negrier por su apoyo y sus interesantes aportes científicos durante mis estancias en Bordeaux.

A la memoria de Xavier Solans por todo su apoyo científico, vitalismo y comprensión.

A todos los miembros del Grupo de Aliatges moleculars, a Evelyn y a Raúl por su apoyo y buenos momentos, a Laura, a Raquel y a Lourdes por su ayuda, y a Mercedes y Mercè por su paciencia.

Al profesor de investigación Juan Manuel García Ruiz por brindarme la oportunidad de hacer una estancia en su grupo de investigación y aprender mucho sobre el secreto de la cristalización. Me gustaría hacer un especial agradecimiento al Dr. Duane Chosquesillo Lazarte por su colaboración y apoyo. Y en general a todos los miembros de grupo sobre todo a Paqui, Luis y Ángeles.

A los miembros del área de difracción de rayos X del Serveis Científicotècnics de la Universidad de Barcelona, en especial a Xavier °Alcobé y a Pep.

A todos los miembros del Departament de cristal·lografia, mineralogía i depòsits minerals, en especial a los del MAIMA.

Al Ministerio de ciencia e innovación por darme el apoyo económico necesario para realizar este trabajo de investigación a través de la ayuda FPI: BES-2006-13349, enmarcado en el proyecto con referencia: MAT2005-07965-C02-01.

A todos mis amigos en la distancia, Alejandro, Xan, Xulio, Jorgiño, Vidal, Rafa, Salu, Mito, Zeque, Nines, José Luis, Juan, Gabriel, Mauricio y otros muchos. A mis compañeros de piso por soportarme durante este periodo de tesis, en especial a Israel, Josiño y Leo.

A mi mujer Liz por todo su amor y apoyo incondicional.

A todos muchas gracias.

Xabier Anleo

Barcelona 15 de mayo de 2011

Tabla de Contenido

Resumen -----	IX
Abstract -----	XIII
Introducción general -----	XVII

CAPITULO 1

Introducción a la familia de ácidos dicarboxílicos	1
---	----------

1.1. Introducción -----	3
1.2. Molécula -----	3
1.3. Interacciones intra e inter moleculares -----	4
1.4. Empaquetamiento-----	7
1.5. Antecedentes bibliográficos de los ácidos dicarboxílicos-----	8
1.5.1. Datos termodinámicos-----	8
1.5.2. Datos cristalográficos-----	12
1.6. Referencias-----	20

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	23
--	-----------

2.1. Introducción-----	25
2.2. Compuestos de partida-----	25

2.3. Métodos de obtención de los distintos polimorfos-----	26
2.3.1. Disolución y evaporación (D+E) -----	26
2.3.2. Fusión y templado (F+T) -----	27
2.4. Técnicas experimentales de caracterización-----	28
2.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido-----	28
2.4.2. Termomicroscopía-----	32
2.4.3. Difracción de rayos X-----	32
2.4.3.1. Difractómetros de monocristal-----	32
2.4.3.2. Difractómetros de muestra policristalina--	34
2.5. Determinación estructural a partir de difracción de rayos x de muestra policristalina-----	40
2.5.1. Indexación y determinación del grupo espacial---	40
a) Método por analogía a una fase sólida isomorfo --	40
b) Métodos Directos-----	41
c) Afinamiento de los parámetros de celda-----	43
2.5.2. Solución estructural-----	45
a) Determinación de la estructura cristalina de las fases sólidas-----	45
b) Descripción de la metodología de trabajo-----	46
2.5.3. Afinamiento estructural combinado con una minimización energética-----	48
2.6. Consideraciones a la hora de resolver las estructuras de polvo-----	49
2.7. Técnicas espectroscópicas-----	53
2.8. Referencias-----	56

CAPITULO 3**POLIMORFISMO DE ÁCIDOS DICARBOXÍlicos ALIFÁTICOS
SATURADOS DE CADENA LARGA 59**

3.1. Introducción -----	61
3.2. Métodos de cristalización-----	61
3.2.1. Estudio de solubilidad -----	62
3.2.2. Cristalización por evaporación de solventes-----	64
3.2.3. Cristalización por difusión de vapor-----	69
3.2.4. Cristalización por difusión líquido-líquido-----	75
3.2.5. Método hidrotermal-----	76
3.2.6. Consideraciones finales sobre la cristalización-----	79
3.3. Polimorfismo de ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono -----	81
3.3.1. Caracterización termodinámica-----	82
3.3.2. Caracterización cristalográfica-----	84
3.3.3. Caracterización espectroscópica-----	86
3.4. Estudio del polimorfismo de ácidos dicarboxílicos con números de átomos de carbono impar-----	90
3.4.1. Forma polimórfica beta-----	92
3.4.1.1. Caracterización termodinámica -----	92
3.4.1.2. Caracterización cristalográfica-----	94
3.4.2. Forma polimórfica alfa-----	97

3.4.2.1. Caracterización termodinámica -----	97
3.4.2.2. Caracterización cristalográfica -----	103
3.4.2.3. Caracterización espectroscópica-----	105
3.4.2.4. Caracterización termomicroscópica----	111
3.4.3. Forma polimórfica gamma-----	112
3.4.3.1. Caracterización termodinámica -----	114
3.4.3.2. Caracterización cristalográfica-----	116
3.5. Estabilidad relativa de las diferentes formas cristalinas----	119
3.5.1. Reglas de estabilidad relativa-----	119
3.5.2. Experimentos de “slurry”-----	122
3.5.3. Diagramas (G,T)-----	123
3.6. Discusión-----	125
3.7. Conclusiones-----	135
3.8. Referencias-----	137

CAPITULO 4

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS ALIFÁTICOS SATURADOS DE CADENA LARGA

141

4.1. Introducción-----	143
4.2. Descripción de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono en la cadena-----	145

4.2.1. Descripción de los grupos carboxílicos-----	151
4.2.2. Descripción del empaquetamiento de las cadenas---	155
4.2.3. Empaquetamiento de los grupos carboxilos-----	159
4.3. Descripción de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena: Forma beta-----	163
4.3.1. Descripción de los grupos carboxilos-----	168
4.3.2. Descripción del empaquetamiento de las cadenas---	171
4.3.3. Empaquetamiento de los grupos carboxilos-----	176
4.4. Descripción de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena: Forma alfa-----	178
4.4.1. Descripción de los grupos carboxilos-----	182
4.4.2. Descripción del empaquetamiento de las cadenas--	186
4.4.3. Empaquetamiento de los grupos carboxilos-----	191
4.5. Descripción de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena: Forma gamma-----	194
4.5.1. Descripción de los grupos carboxilos-----	197
4.5.2. Descripción del empaquetamiento de las cadenas-----	199
4.5.3. Empaquetamiento de los grupos carboxilos-----	201
4.6. Evolución estructural del $C_{15}H_{28}O_4$ en función de la temperatura-----	203
4.7. Comparación de las estructuras de las diferentes formas polimórficas de los ácidos dicarboxílicos-----	205
4.7.1. Comparación de las estructuras de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono -----	205

4.7.2. Comparación de las estructuras de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono con las de número impar-----	208
4.8. Resultados energéticos-----	211
4.9. Correlación entre la densidad y el punto de fusión-----	219
4.10. Conclusiones-----	222
4.11. Referencias-----	225

CAPITULO 5.

CONCLUSIONES GENERALES **227**

5. Conclusiones-----	229
----------------------	-----

ANEXOS **235**

6.1. Anexos A -----	237
6.2. Anexos B -----	243
6.3. Anexos C -----	247

Resumen

Este trabajo constituye la continuación del trabajo que sobre polimorfismo y miscibilidad en estado sólido en compuestos moleculares con cadenas alifáticas se viene realizando en el grupo de aleaciones moleculares de la Universidad de Barcelona, analizando el comportamiento polimórfico y la determinación estructural de la familia de ácidos dicarboxílicos alifáticos para miembros de entre diez y veinte átomos de carbono en la molécula.

Los ácidos dicarboxílicos se caracterizan por poseer el mismo grupo funcional (grupo carboxilo) en cada uno de los extremos de la molécula. A diferencia de otras familias estudiadas en el grupo de aleaciones moleculares se forman cadenas infinitas, a través de puentes de hidrogeno.

Los ácidos dicarboxílicos de cadenas con número par de átomos de carbono presentan una única forma cristalina llamada α con grupo espacial $P2_1/c$, $Z=2$. La conformación molecular no presenta ningún defecto, es *all-trans*.

Por el contrario, los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono presentan trimorfismo. Una forma β ($C2/c$, $Z=4$) donde el plano de cada grupo carboxilo forma el mismo ángulo con el plano medio de la cadena. Otra forma α ($P2_1/c$, $Z=4$) donde los grupos carboxílicos forman ángulos distintos con el plano medio de la cadena. Y finalmente una forma γ ($C2/c$, $Z=4$) estructuralmente similar a la β .

Hemos podido mostrar que la forma β es estable a temperatura ambiente en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono estudiados. En el $C_{15}H_{28}O_4$ se encontró una transición reversible de la forma β a la forma γ , siendo esta última forma la que funde. Hay que remarcar el estrecho intervalo de temperaturas en el que la fase γ es estable. La forma α que es metaestable a temperatura ambiente, al aumentar la temperatura presenta una transición “melt mediated” a la forma β o a la forma γ .

En los ácidos dicarboxílicos, a diferencia de otras familias, para cadenas con un número par de átomos de carbono la temperatura de fusión disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena, aunque a partir del $C_{18}H_{34}O_4$ se produce una inversión.

Hemos podido mostrar que existe una correlación inversa entre densidad y punto de fusión para la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$, confirmándose la tendencia indicada por otros autores para cadenas más cortas.

Se han resuelto en total, trece estructuras de ácidos dicarboxílicos saturados de cadena alifática larga, seis con número par de átomos de carbono desde el de diez al de veinte átomos en la cadena y siete con número impar de átomos de carbono. Se han resuelto y descrito las estructuras cristalinas de la forma β del $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$ por primera vez y se han mejorado las estructuras del $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ en la forma polimórfica α . También se han resuelto y descrito las estructuras cristalinas del $C_{14}H_{26}O_4$, $C_{16}H_{30}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$ con forma α y se ha mejorado la del $C_{18}H_{34}O_4$.

Todas ellas han sido resueltas a partir de datos de difracción de polvo cristalino aplicando el método de espacio-directo utilizando un algoritmo de optimización global Monte Carlo y afinamiento Rietveld combinado con minimización energética. Los resultados obtenidos de difracción de polvo son muy coherentes en comparación con los de los ácidos dicarboxílicos de cadenas cortas de la literatura. También se han resuelto diez estructuras a partir de difracción de rayos X de monocristal, que han validado las estructuras obtenidas a partir de datos de polvo cristalino.

Cabe destacar que los ángulos que forman los planos de los grupos carboxílicos entre sí y con el plano medio de la cadena varían dependiendo la forma polimórfica y del número de carbonos de la molécula. Es aquí donde radican las mayores diferencias estructurales.

Desde el punto de vista energético, el empaquetamiento de las distintas formas de ácidos dicarboxílicos viene determinado por el balance entre las

interacciones de Van der Waals y la interacción electrostática asignada a los enlaces de puente de hidrogeno. La energía de cohesión se hace más negativa a medida que aumenta la longitud de la cadena y la interacción electrostática es prácticamente constante. Coherentemente con el resultado experimental, la energía de cohesión de la forma β es ligeramente menor que la de la forma α en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, ya que la forma β es la más estable a temperatura ambiente.

No sólo el empaquetamiento sino la completa descripción estructural explican la alternancia del punto de fusión en función de la paridad del número de carbonos de la cadena.

Este trabajo ha sido posible gracias a la colaboración con el CPMOH de la Université Bordeaux 1 y con el LEC del CSIC de Granada.

Abstract

This work continues the study of polymorphism and solid state miscibility in molecular compounds with aliphatic chains has been done in the group of molecular alloys at the University of Barcelona, analyzing the polymorphic behavior and structural determination of the family of aliphatic dicarboxylic acids for members that have between ten and twenty carbon atoms in the molecule.

Dicarboxylic acids are characterized by the same functional group (carboxyl group) in each of the ends of the molecule. Unlike other families studied in the group of molecular alloys form infinite chains through hydrogen bonds.

Chain dicarboxylic acids with even number of carbon atoms have a single crystalline form called α with a space group $P2_1/c$, $Z = 2$. The molecular conformation shows no defect, it is *all-trans*.

By contrast, dicarboxylic acids with an odd number of carbon atoms present trimorphism. One β form ($C2/c$, $Z = 4$) where the plane of each carboxyl group makes the same angle with the plane through the chain. Another α form ($P2_1/c$, $Z = 4$) where the carboxyl groups form different angles with the plane through the chain. And finally a γ form ($C2/c$, $Z=4$) structurally is similar to β .

It has been demonstrated that the β form is stable at room temperature for the dicarboxylic acids with an odd number of carbon atoms studied. For $C_{15}H_{28}O_4$ found a reversible transition from β form until γ form, being this last form that melts. We must highlight the narrow range of temperatures in which γ form is stable. The α form is metastable at room temperature, with increasing temperature is a transitional “melt-mediated” to β or to γ .

Dicarboxylic acids, unlike other families, for chains with an even number of carbon atoms melting temperature decreases with increasing chain length, however from $C_{18}H_{34}O_4$ an inversion occurs.

Also there is an inverse correlation between density and melting point to form β of $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ and $C_{15}H_{28}O_4$, confirming the trend indicated by other authors for shorter chains.

We have been solved in total, thirteen structures of dicarboxylic acids, six with even number of carbon atoms from ten to twenty atoms in the chain and seven with odd number of carbon atoms. We have been solved and described the crystal structures of β form of $C_{13}H_{24}O_4$ and $C_{15}H_{28}O_4$ for the first time and we have improved the α polymorphic form of the $C_{11}H_{20}O_4$ and $C_{13}H_{24}O_4$. We have also been determined and described the crystal structures the $C_{14}H_{26}O_4$, $C_{16}H_{30}O_4$ and $C_{20}H_{38}O_4$ and has improved the crystal structures the $C_{18}H_{34}O_4$. All of them have been solved from powder diffraction data using the method of crystal direct space Monte Carlo and Rietveld refinement combined with energy minimization. The results of powder diffraction are very consistent in comparison with short chain dicarboxylic acids of the literature. Also ten structures have been solved from X-ray diffraction of single crystal; these structures have validated the data obtained from crystalline powder.

Notably, the angles formed by the planes of the carboxylic groups among themselves and with the midplane of the chain change the polymorphic form and the number of carbon in the molecule. This is the major structural differences.

From the energy perspective, the packaging of different forms of dicarboxylic acids is determined by the balance between the Van der Waals interactions and electrostatic interaction assigned to the hydrogen bridge bonds. The cohesion energy becomes more negative with increasing chain length and the electrostatic interaction is almost constant. Consistent with the experimental result, the cohesion energy of the form β is lower than α form in the dicarboxylic acids with an odd number of carbon atoms, as the β form is more stable at room temperature.

Not only the packaging but also the complete structural description explains the alternation of melting depending on the parity of the number of carbons in the chain.

This study has been possible thanks to collaboration with the CPMOH from Université Bordeaux I and the LEC from CSIC of Granada.

Introducción general

El trabajo que se presenta a continuación se ha realizado en el grupo d'Aliatges Moleculars del departamento de Cristal·lografia, Mineralogia i Depòsits Minerals de la Facultat de Geologia de la Universitat de Barcelona, bajo la dirección conjunta de la Dra. M^a Teresa Calvet i Pallàs y el Dr. Miquel Àngel Cuevas Diarte. Parte de los resultados obtenidos han sido fruto de varias estancias en el CPMOH (Centre de Physique Moléculaire et Optique Hertzienne) de la Université Bordeaux 1 – CNRS, bajo la dirección de la Dra. Denise Mondieig y el Dr. Philippe Negrier y una estancia en el LEC (Laboratorio de Estudios Cristalográficos) IACT, CSIC - Universidad de Granada, dirigido por Dr. Juan Manuel García Ruiz y bajo la supervisión del Dr. Duane Choquecillo.

El equipo d'Aliatges Moleculars de la Universitat de Barcelona forma parte del REALM (Réseau Européen sur les Alliages Moléculaires) del que también son miembros el grupo de Aleaciones Moleculares en Mesofases de la Universitat Politècnica de Catalunya, el grupo de Aleaciones Moleculares y Almacenamiento de Energía del CPMOH de la Université Bordeaux 1 y el grupo de Termodinámica Química de la Universiteit Utrecht.

El objetivo del REALM es entender los mecanismos y los parámetros que rigen la estabilidad de las aleaciones moleculares y su uso en el almacenamiento y/o protección térmica. Para ello se estudia un conjunto coherente de familias de compuestos orgánicos y sus aleaciones moleculares. Esta línea de investigación ha dado lugar durante los últimos diez años a numerosos trabajos de doctorado, con el fin de poder llegar a unas normas que permitan estructuralmente y termodinámicamente predecir los fenómenos del polimorfismo y el isomorfismo en estas familias.

Las familias estudiadas son diversas: derivados del benceno y naftaleno, alcanos alcanoles, mesofases en cristales plásticos y en cristales líquidos,

compuestos con moléculas quirales, ácidos carboxílicos. Estos estudios han demostrado el gran potencial de algunos de estos materiales para aplicaciones en almacenamiento de energía térmica en diversos campos.

Este trabajo representa la continuación del estudio de cadenas alifáticas que se viene realizando en el grupo d'Aliatges Moleculars de la Universitat de Barcelona, analizando el comportamiento polimórfico y la determinación estructural de la familia de los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados para miembros de entre diez y veinte átomos de carbono en la molécula. Los ácidos dicarboxílicos tienen por fórmula general: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, y se caracterizan por poseer el mismo grupo funcional (grupo carboxilo) en cada uno de los extremos de la molécula. A diferencia de otras familias estudiadas por nuestro grupo de investigación, en los ácidos dicarboxílicos se forman cadenas infinitas a través de puentes de hidrogeno. La densidad de puentes de hidrógeno se incrementa en esta familia. Sus temperaturas de fusión oscilan entre 100°C y 140°C dependiendo de la longitud de la cadena, altas en comparación con otras familias estudiadas y poseen un elevado calor latente, $\Delta H_{\text{fusión}} \approx 230 \text{ J/g}$ que los configuran como candidatos potenciales a ser utilizados en los campos de la protección térmica y/o almacenamiento de energía.

Los ácidos dicarboxílicos también muestran una alternancia del punto de fusión con respecto a la paridad. Sorprendentemente en comparación con respecto a otras familias la temperatura de fusión disminuye cuando el número de átomos de carbono aumenta para cadenas con número par de átomos de carbono.

En la primera parte de esta memoria, se presenta un resumen de los trabajos anteriores sobre polimorfismo y miscibilidad en la familia de los ácidos dicarboxílicos con el fin de conocer el estado del arte al inicio de nuestro propio trabajo. A continuación describimos las técnicas y métodos experimentales utilizados para llevar a cabo nuestro estudio.

La tercera parte estará dedicada al estudio de métodos de cristalización y del polimorfismo de los ácidos dicarboxílicos con un número de átomos de

carbono entre diez y veinte. Analizaremos las diversas formas polimórficas y las transiciones de fase identificadas a partir de técnicas complementarias como análisis térmico y difracción de rayos X en función de la temperatura. De los resultados obtenidos, se analizará la estabilidad relativa de las fases sólidas para cada compuesto.

La cuarta parte se centrará específicamente en la presentación y análisis de las estructuras de las fases sólidas de los ácidos dicarboxílicos resueltas en este trabajo. La gran mayoría de estas estructuras se han determinado a partir de difractogramas de rayos X de polvo, aunque en muchos casos también se han utilizado datos de monocristal. Finalmente se analizará el empaquetamiento de las moléculas en cada forma polimórfica, comparando las interacciones intermoleculares responsables de la organización estructural.

La última parte esta dedicada a los anexos donde figuran los difractogramas de polvo de todas las muestras estudiadas y los datos obtenidos a partir de difracción de monocristal así como un calculo de las desviaciones cuadráticas de las posiciones atómicas.

Capítulo 1

LA FAMILIA DE LOS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

LA FAMILIA DE LOS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

1.1. Introducción

Presentamos aquí algunas nociones generales de los ácidos dicarboxílicos como la descripción de la molécula, interacciones intra e intermoleculares, empaquetamiento, etc. Igualmente realizamos una síntesis de trabajos anteriores que estudiaron los ácidos dicarboxílicos y un resumen de los principales parámetros cristalográficos y termodinámicos.

La revisión bibliográfica está estructurada en orden cronológico con el fin de describir la evolución del conocimiento sobre esta familia así como los métodos de estudio en función del tiempo y dar forma al estado del arte al inicio de nuestro estudio.

1.2. La molécula

Los ácidos dicarboxílicos de fórmula química $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, están formados por moléculas lineales y tienen grupos carboxílicos en ambos extremos de la molécula. Para lograr una adecuada comprensión del comportamiento de un sistema complejo como son los cristales que forman los ácidos dicarboxílicos, primero debemos conocer la estructura y propiedades de las unidades individuales. La figura 1.1 muestra un modelo de una molécula típica de un ácido dicarboxílico.

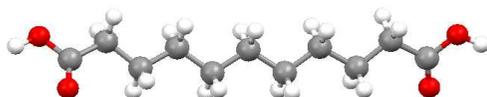


Figura 1.1. Representación de la molécula del ácido undecanedioico. Las esferas de color rojo representan los cuatro átomos de oxígeno, las grises representan a los átomos de carbono y las de color blanco representan los átomos de hidrógeno.

El grupo COOH es el grupo funcional carboxilo, formado por un grupo hidroxilo unido a un grupo carbonilo. Los grupos carboxilos son los responsables de la acidez, la reactividad y la mayoría de las propiedades físicas de los ácidos dicarboxílicos, básicamente debido a la movilidad que posee el hidrógeno terminal. En este caso, hay dos grupos carboxilos funcionales en los extremos de la cadena que se unen a través de enlaces de hidrógeno, que configuran una interacción fuerte que hace que el movimiento molecular sea muy restringido. Esta unión en los extremos de la cadena se forma indefinidamente en una dimensión, dando lugar a cadenas “infinitas”, que constituye una de las características principales de esta familia.

1.3. Interacciones intra e inter moleculares

Las interacciones intermoleculares dan lugar a una estructura *supramolecular* que se denomina *sintón*. En la figura 1.2 se presenta un ejemplo de diferentes asociaciones *supramoleculares*.

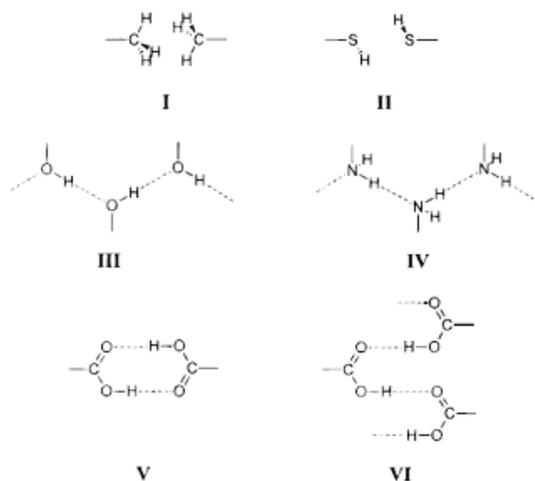


Figura 1.2. Asociaciones supramoleculares que dan lugar a sintones de los grupos metilo (I), tiol (II), hidroxilo (III), amino (IV) y carboxilo (V y VI) ^[5].

En los n-alcanos y ditioles, cada grupo final (CH_3 o SH) está enlazado a otro grupo a través del sintón I y II (figura 1.2). En dioles y diaminas los enlaces de hidrógeno necesitan de los grupos OH y NH_2 que a su vez esta conectado a otros grupos a través de los sintones III y IV. En los grupos carboxílos la asociación se produce a través de los sintones V y VI. Si los dos grupos carboxílos están unidos a través de un centro de inversión con dos enlaces de hidrógeno de la forma $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ da lugar a la formación del dímero cíclico V. Un conocido *sintón* pero menos frecuente es la asociación VI. El *sintón* V es más comúnmente observado y también se encuentra en los ácidos dicarboxílicos excepto en el forma α de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ que esta constituido por el *sintón* VI.

Los *sintones* son los responsables de gran parte de propiedades de las estructurales de los ácidos dicarboxílicos. Cabe matizar que en la literatura habitualmente se utiliza el término *dímero* pero para los ácidos dicarboxílicos no es estrictamente correcto ya que no hay tan solo dos moléculas unidas por enlaces de hidrogeno sino que son *infinitas*.

Las cadenas que forman los ácidos dicarboxílicos con diez a veinte átomos de carbono en la cadena están unidas indefinidamente por *sintones* del tipo V dando lugar a una estructura en capas. Esta estructura unidimensional en capas también se pone de manifiesto en n-alcanos, n-alcoholes y n-ácidos grasos. Sin embargo, las interacciones entre las capas moleculares son significativamente más fuertes en los ácidos dicarboxílicos. En la figura 1.3 se muestra un ejemplo de ácido dicarboxílicos donde se observa la formación de *sintones* del tipo V.

En los ácidos dicarboxílicos, como en otras familias similares, los enlaces intra-moleculares son covalentes. Desde un punto de vista energético se definen dos tipos de fuerzas de interacción intermoleculares: fuerzas de van der Waals entre las cadenas atribuidas a la parte del grupo alquilo de

las cadenas y las fuerzas electrostáticas dominadas por el enlace de hidrogeno entre los grupos carboxílos.

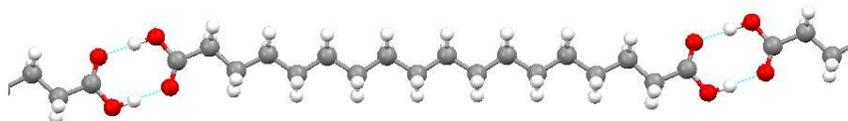


Figura 1.3. Representación de una molécula del ácido octadecanedioico donde se observan los enlaces de hidrógeno representados por las líneas azules discontinuas.

Lógicamente, la energía de van der Waals aumenta con cada CH_2 mientras que la contribución electrostática es prácticamente constante.

Para determinar la configuración molecular de las cadenas de ácidos dicarboxílicos se medirá el ángulo de torsión de la cadena con respecto al doble enlace. La configuración es *trans* si el ángulo del diedro C-C-C=O es 180° y en el caso de configuración *cis* es igual a 0° tal como se observa en la figura 1.4.

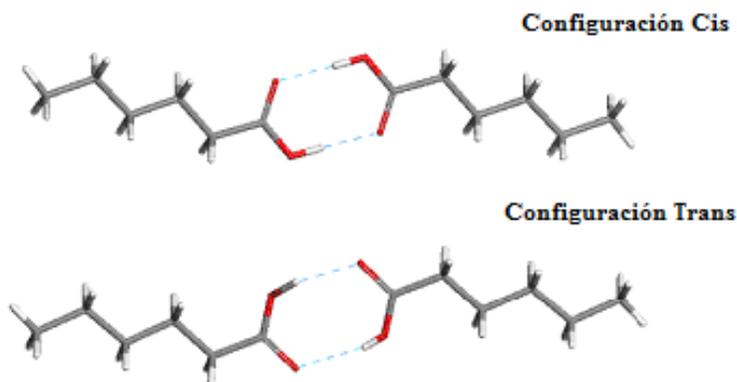


Figura 1.4. Configuración *cis* y *trans*.

1.4. El empaquetamiento

Las leyes generales del empaquetamiento de las moléculas fueron descritas por Kitaigorodskii ^[1] en 1957. Según este autor los cristales moleculares tienden a un empaquetamiento máximo con el mínimo de energía. En el caso de los ácidos dicarboxílicos las moléculas se empaquetan en capas paralelas al igual que sucede en los n-alcenos, n-alcenoles y ácidos grasos. Estas capas paralelas forman un ángulo de inclinación con el plano basal que varía dependiendo de la longitud de la cadena.

En la figura 1.5 se muestran las capas paralelas formando un ángulo de inclinación con respecto al plano basal, de la forma α $C_{10}H_{18}O_4$ y de la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$ respectivamente.

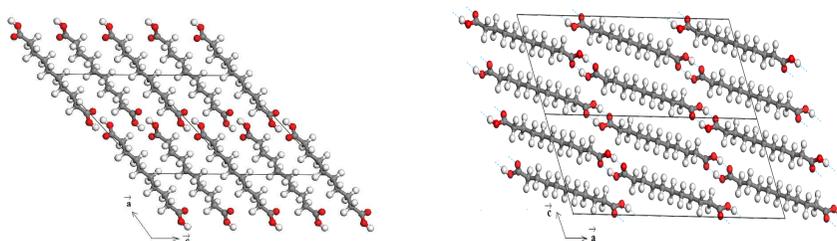


Figura 1.5. Proyección en el plano (a,c) de las estructuras de la forma α del $C_{10}H_{18}O_4$ y de la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$ respectivamente, plano(a,c) que forman los parámetros de celda \vec{a} y \vec{c} .

Una buena manera de describir el empaquetamiento de las cadenas es hacerlo en términos de subceldas ^[2-3] que corresponden a la unidad de repetición más pequeña de la capa de una cadena.

La subcelda queda descrita por una letra indicando la simetría y por un símbolo que indica si el plano de zig-zag de las diferentes cadenas adyacentes es paralelo (\parallel) o perpendicular (\perp). Por ejemplo en las formas α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono su empaquetamiento se describe mediante una subcelda rómbica denotada por

O \perp . En la figura 1.6 se muestra el empaquetamiento de las capas de la forma α del C₁₀H₁₈O₄ con subcelda del tipo O \perp y de las forma β del C₁₁H₂₀O₄ con subcelda del tipo rómbica O' \parallel representadas en el plano perpendicular al eje largo de la cadena.

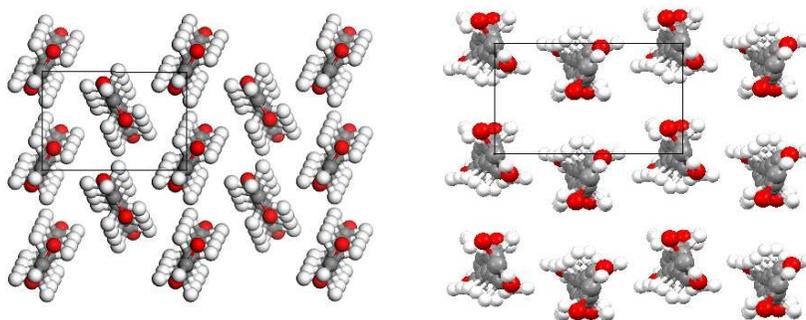


Figura 1.6. Empaquetamiento de las capas de las estructuras de la forma α del C₁₀H₁₈O₄ con subcelda del tipo O \perp y de la forma β del C₁₁H₂₀O₄ con subcelda del tipo rómbica O' \parallel representadas respectivamente en el plano perpendicular al eje largo de la cadena (parámetro de celda \vec{a}).

1.5. Antecedentes bibliográficos de los ácidos dicarboxílicos

Los ácidos dicarboxílicos han sido estudiados desde un punto de vista cristalográfico y termodinámico con anterioridad sobre todo para cadenas cortas. Pero para cadenas con más de diez átomos de carbono la información es escasa. Hay pocas estructuras cristalinas resueltas y no hay casi ningún estudio de su polimorfismo.

1.5.1. Datos termodinámicos

Los ácidos dicarboxílicos estudiados en este trabajo tienen una temperatura de fusión que oscila entre 100 °C y 140 °C dependiendo de la longitud de la cadena y poseen un alto calor latente $\Delta H_{\text{fusión}} \approx 230 \text{ J / g}$. Este punto de

fusión es alto en comparación con los, los alcanos, los alcoholes y los ácidos carboxílicos, tal como se observa en la figura 1.7. Estos altos valores energéticos los hace candidatos a ser usados como Materiales con Cambio de Fase en el almacenamiento de energía térmica ^[28].

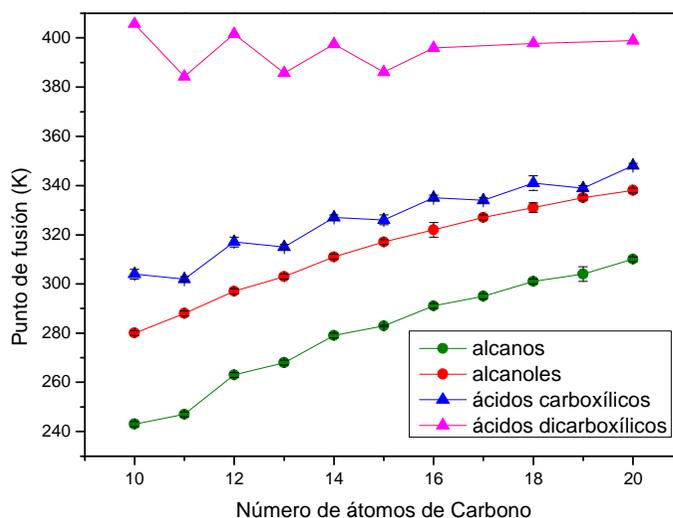


Figura 1.7. Temperaturas de fusión experimental para alcanos, alcoholes, ácidos carboxílicos y dicarboxílicos en función de la longitud de la cadena.

Debido a la presencia de los grupos carboxilos en ambos extremos de la cadena de los ácidos dicarboxílicos, la densidad de enlaces de hidrógeno es significativamente mayor que en los alcanos, alcoholes y ácidos carboxílicos. Sin duda que ello repercute en que sus puntos de fusión sean más altos. Comparando las diferentes familias podemos destacar que mientras la regla general es el aumento de la temperatura de fusión con el aumento del número de átomos de carbono de la cadena, eso no sucede así en los ácidos dicarboxílicos.

Los ácidos dicarboxílicos muestran una marcada diferencia entre los puntos de fusión de las cadenas más cortas que tienden a converger entorno a veinte átomos de carbono tal como se observa en la figura 1.8. Si

el número de átomos de carbono de la cadena es impar el punto de fusión aumenta con la longitud de la cadena, mientras que si es par decrece al aumentar la longitud de la misma. Parece claro que las propiedades estructurales y físico-químicas de los ácidos dicarboxílicos dependen de la paridad del número de átomos de carbono de la cadena.

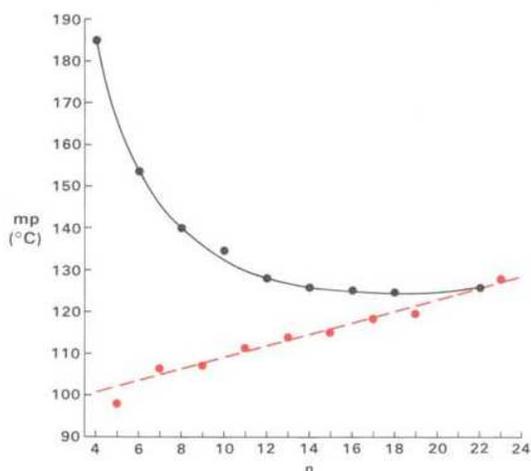


Figura 1.8. Temperaturas de fusión de ácidos dicarboxílicos en función de la longitud de la cadena ^[23].

El primer trabajo relacionado con la alternancia del punto de fusión en alcanos y ácidos dicarboxílicos fue publicado por Baeyer ^[4] en 1877. Se describe una ley en la cual se dice que una serie homóloga con número impar de los átomos de carbonos tiene un punto de fusión relativamente más bajo que si el número es par. No solo el punto de fusión presenta esta alternancia. Lo mismo sucede con otras propiedades como solubilidad, entalpía de sublimación, etc.

Thalladi ^[5] y coautores en el año 2000 observaron que en los ácidos dicarboxílicos impares con cinco a diez átomos de carbono en la cadena existe una correlación inversa entre la densidad y la temperatura de fusión. Comprender este fenómeno es otra razón que nos ha impulsado a iniciar el estudio del comportamiento polimórfico y la determinación de las

estructuras de esta familia para miembros de entre diez y veinte átomos de carbono.

Un resumen de los valores de algunas magnitudes termodinámicas de los ácidos dicarboxílicos con un número átomos de carbono mayor o igual de diez se muestra en la tabla 1.1.

Cabe mencionar que en los datos termodinámicos de los ácidos dicarboxílicos encontrados en la literatura normalmente no se especifica a que forma polimórfica se refieren.

Transición sólido-líquido			
	T_{fus}(K)	ΔH_{fus}(kJ.mol⁻¹)	Referencia
C₁₀H₁₈O₄	405.7±0.4	46.9±1.2	L. Ventolá et al. 2008
C₁₀H₁₈O₄	404.0	40.8	Q.Gao et al. 1994
C₁₁H₂₀O₄	380.1±0.8	41.2±1.6	M.V. Roux et al. 2005
C₁₁H₂₀O₄	385.0	39.7	A.Cingolani et al. 1974
C₁₁H₂₀O₄	385	39.7	Domaski , E et al. 1996
C₁₂H₂₂O₄	401.6±0.3	52.5±1.2	L. Ventolá et al. 2008
C₁₂H₂₂O₄	402.5	50.5	Q.Gao et al. 1994
C₁₃H₂₄O₄	386.3±1.4	49.4±0.2	M.V. Roux et al. 2005
C₁₃H₂₄O₄	387.5	45.3	A.Cingolani et al. 1974
C₁₄H₂₆O₄	397.5 ±0.3	56.9±2.0	L. Ventolá et al. 2008
C₁₄H₂₆O₄	397.3±0.2	56.5±1.6	M.V. Roux et al. 2005
C₁₆H₃₀O₄	395.9 ±0.3	60.1±2.0	L. Ventolá et al. 2008
C₁₆H₃₀O₄	395.4 ±0.6	52.2±0.2	M.V. Roux et al. 2005
C₁₈H₃₄O₄	398.1		N.L. Drake et al. 1948
C₂₀H₃₈O₄	396.2		Handbook of Lipid Research 1996

Tabla 1.1. Principales valores termodinámicos obtenidos de la literatura, para ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga.

En el caso de los que tienen un número par de átomos de carbono sólo se cita una única forma polimórfica estable a temperatura ambiente. Para los ácidos dicarboxílicos con número de átomos de carbono impar se citan dos formas polimórficas siendo ambiguo cuál de ellas es la estable a temperatura ambiente.

1.5.2. Datos cristalográficos

El primer trabajo cristalográfico completo realizado sobre los ácidos dicarboxílicos fue realizado en 1928 por Caspari ^[6] que resolvió las estructuras cristalinas en dos dimensiones a partir de datos fotográficos de rayos X del $C_6H_{10}O_4$, $C_7H_{12}O_4$, $C_8H_{14}O_4$, $C_9H_{16}O_4$, $C_{10}H_{18}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$, y $C_{18}H_{34}O_4$. Caspari llega a la conclusión de que la diferencia en la estructura cristalina no puede estar relacionada con la alternancia del punto de fusión.

Durante 1930-1935 Dupré de la Tour ^[7] estudió las transiciones de fase en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono entre tres y diecisiete átomos de carbono y algún ácido con número par como el de cuatro átomos de carbono. Este autor estableció que el dimorfismo era un fenómeno común en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono y determinó la estructura del $C_9H_{16}O_4$.

Entre 1939 y 1948 Verwel, MacGillavry y colaboradores ^{[8]-[9]} estudiaron la estructura de las formas estables del $C_4H_6O_4$, $C_5H_8O_4$, $C_6H_{10}O_4$ y $C_7H_{12}O_4$. Casi al mismo tiempo Morrison y colaboradores ^[10] estudiaron la estructura del $C_4H_6O_4$, $C_5H_8O_4$, $C_6H_{10}O_4$ y $C_{10}H_{18}O_4$. Ambos trabajos utilizaron técnicas de dos dimensiones de rayos X usando fotografías. En estos trabajos las diferencias entre las formas con número par e impar de carbonos dieron lugar a las primeras posibles explicaciones de la alternancia del punto de fusión en función de la paridad. Proponen tres razones:

- 1) En las cadenas con número par de átomos de carbono existe una alternancia de las distancias de enlace C-C, entre una distancia corta y otra más larga, mientras que en las cadenas con número impar solo hay una distancia larga en el enlace C-C.

- 2) Existe una distancia de interacción corta $C \cdots O$ del orden de 3.2 Å -3.3 Å en las cadenas con número par de átomos de carbono que es ausente en las de número impar. Los autores se referían a lo que se conoce hoy como enlace de hidrogeno $C-H \cdots O$.
- 3) Los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono poseen una conformación molecular extendida mientras que en los de número impar está más torsionada.

Las estructuras no pudieron ser determinadas con mucha exactitud. No está claro si uno o más de estos factores es responsable de la alternancia de los puntos de fusión.

Entre 1964 y 1968, J. Housty y colaboradores ^[11] determinaron la estructura cristalina del $C_6H_{10}O_4$, $C_7H_{12}O_4$, $C_8H_{14}O_4$, $C_9H_{16}O_4$, $C_{10}H_{18}O_4$, $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{12}H_{22}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$. Los datos fueron recogidos fotográficamente pero el afinamiento se realizó mediante un análisis tridimensional. Estos autores se restringieron a las determinaciones individuales de la estructura cristalina y a algunas comparaciones entre ellas. Además algunas estructuras son incompletas. Posteriormente en 1971 Bédouin ^[12] estudió los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono, propuso unos parámetros de red a partir de datos de polvo cristalino y estudió sistemas binarios formados por ácidos dicarboxílicos, pero no resolvió las estructuras cristalinas.

En 1978 M.A. Cuevas-Diarte ^[13] también trabajó con ácidos dicarboxílicos pares obteniendo aleaciones por sublimación y por fusión – templado, y fueron estudiadas a partir de datos de difracción de polvo y de calorimetría en el sistema binario $C_{10}H_{18}O_4$ - $C_{12}H_{22}O_4$. Los resultados muestran que el edificio cristalino de la forma mixta obtenida por sublimación, al construirse molécula a molécula es mas perfecto que el obtenido por

fusión– templado donde la construcción se efectúa a partir de cadenas unidas que no han llegado a separarse totalmente durante la fusión.

En 1982 M. Vanier y F. Brisse ^[14] resolvieron la estructura del $C_{12}H_{22}O_4$ que utilizaremos como referencia a la hora de comparar con nuestros resultados ya que es la estructura a temperatura ambiente más reciente resuelta de este compuesto.

En 1984 T. Asahi ^[15] y colaboradores calcularon unos parámetros de red para dos formas triclinicas del $C_{20}H_{38}O_4$, una después de aplicar una presión de 5-10 Kbar a los cristales y la otra a bajas temperaturas, pero no resolvieron la estructura en ninguno de los dos casos.

El estudio reciente más completo es el realizado por V.R.Thalladi y colaboradores ^[5] en el año 2000 para ácidos dicarboxílicos desde el $C_2H_2O_4$ hasta el $C_{10}H_{18}O_4$ ambos inclusive, donde se han resuelto prácticamente todas las estructuras estudiadas a temperatura ambiente y 130 K a partir de difracción de rayos X de monocristal.

En este trabajo se consideró primordial dilucidar algunas ideas falsas comentadas anteriormente. Estos autores determinaron que los enlaces C-C tiene una longitud distribuida aleatoriamente para cadenas con número par de átomos de carbono.

Las longitudes C-C terminales son necesariamente cortas debido a la hibridación sp^2 del átomo de carbono del extremo de la cadena. La aleatoriedad antes mencionada impide considerar la longitud de enlace como la causante de que el punto de fusión aumente.

Morrison y colaboradores ^[10] asumieron que la distancia $C \cdots O$ en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono representa un enlace de hidrogeno no clásico y que puede ser la razón de su alto punto de

fusión. Pero Thalladi y colaboradores ^[5] encontraron que la distancia C···O es similar en cadenas con número par o impar de átomos de carbono y contribuye a su estabilidad y también a su similar forma de enlazarse. Esta distancia corta C···O, inferior a la suma de radios de van der Waals, se debe a la atracción electrostática intermolecular entre los átomos de C (con carga parcial positiva) y átomos de O (con carga parcial negativa). En trabajos previos la inexactitud en las posiciones atómicas medidas en dos dimensiones hacia que la distancia C···O fuera más corta en cadenas con número par de átomos de carbono pero no es suficiente para explicar el alto punto de fusión en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

Thalladi y colaboradores no estudiaron el polimorfismo en detalle desde un punto de vista termodinámico, pero sí realizaron cálculos de energía potencial de las estructuras, comparando el mínimo potencial que conlleva una molécula de configuración *trans*, con la observada experimentalmente en los ácidos con número impar de átomos de carbono, en la que los grupos carboxílicos no son coplanarios con la cadena alifática. Asimismo desarrollaron un modelo geométrico simple, que los autores aplicaron también a alcanos y ditioles, con el fin de describir la alternancia del punto de fusión. Se preguntan porque solo en las cadenas con número par de átomos de carbono hay una compensación geométrica y por tanto no están torsionadas. En el modelo geométrico las cadenas con número par e impar de átomos de carbono se describen como paralelogramos y trapezoides respectivamente, tal como se observa en la figura 1.9. a) y b). El modelo muestra que el empaquetamiento de paralelogramos permite una compensación que reduce las repulsiones laterales entre las cadenas adyacentes asociada a los enlaces de hidrógeno tal como se aprecia en la figura 1.9. a) y c). Una compensación similar es imposible para el empaquetamiento de trapezoides tal como se observa en la figura 1.9. b) y d), que se produce en los ácidos dicarboxílicos con número impar de

átomos de carbono, donde los grupos carboxilos se torsionan en direcciones opuestas para reducir las repulsiones mutuas de cadenas adyacentes. De este modo su energía aumenta, lo que conlleva una disminución de su punto de fusión.

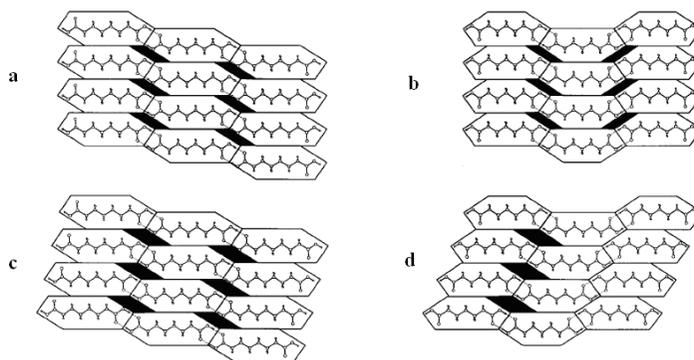


Figura 1.9. Modelo geométrico del empaquetamiento de los ácidos dicarboxílicos en dos dimensiones según Thalladi ^[5] y coautores.

El modelo también sugiere una potencial explicación a la existencia de dimorfismo en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, correspondiendo la figura 1.9. b) a la forma β y la figura 1.9. d) a la forma α .

En definitiva, la alternancia del punto de fusión se atribuye a la geometría que permite o impide un determinado empaquetamiento que da lugar a una conformación molecular torsionada o no torsionada.

En 2001 A.D. Bond y colaboradores ^[16] resolvieron la estructura del $C_9H_{16}O_4$ y $C_{10}H_{18}O_4$ a 180K con mayor precisión y propusieron una matriz de transformación de los parámetros de red entre las representaciones convencionales y las determinadas anteriormente por diversos autores.

El último trabajo reciente que se ha encontrado en el que se estudiaron ácidos dicarboxílicos de cadena larga fue realizado por Kaneko y colaboradores ^[17] en el año 2003 donde identifica diferentes formas polimórficas para el $C_{16}H_{30}O_4$, $C_{18}H_{34}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$ a partir de espectros

de FTIR de cristales, pero los autores a pesar de haber obtenido monocristales no resolvieron las estructuras cristalinas de las diferentes formas polimórficas.

Para el $C_{16}H_{30}O_4$ encuentran el polimorfo C, para el $C_{18}H_{34}O_4$ los polimorfos A y C. y finalmente para el $C_{20}H_{38}O_4$ los polimorfos A, B, C y E. Esta nomenclatura es análoga a la utilizada en los ácidos carboxílicos.

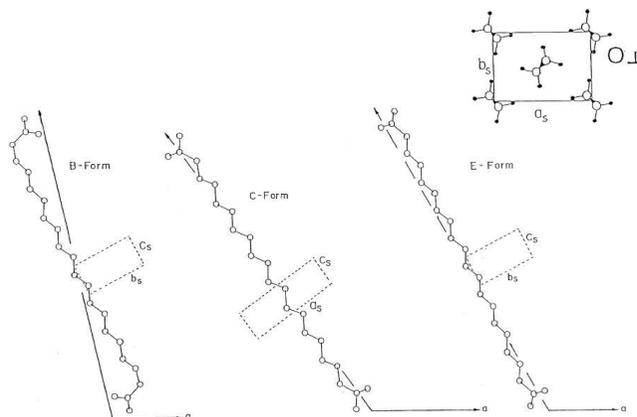


Figura 1.10. Estructura de las formas B,C,E para ácidos dicarboxílicos pares con grupo espacial $P2_1/a$, según Kaneko et al. ^[17].

A modo de resumen, en la tabla 1.2 se presentan las referencias de las estructuras cristalinas resueltas más recientemente o destacadas para ácidos dicarboxílicos con número de átomos de carbono menor de diez donde se reseña el grupo espacial, el sistema cristalino, la forma y el número de moléculas por celda (Z).

Como se observa en la tabla 1.2, a partir del $C_7H_{12}O_4$ las estructuras de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono resueltas a partir de datos de monocristal son monoclinicas con dos formas polimórficas, una forma β de grupo espacial C_2/c y otra forma α de grupo espacial $P2_1/c$. A partir del $C_8H_{14}O_4$ las estructuras de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono resueltas a partir de datos de monocristal son monoclinicas, grupo espacial $P2_1/c$ y una única forma polimórfica α .

Ácido	Grupo espacial, sistema cristalino, forma	Z	Referencia	Observaciones
C ₂ H ₂ O ₄ Oxálico	Pbca, rómbico, forma α	4	V.R. Thalladi et al. 2000	Estructura resuelta a baja temperatura y ambiente
C ₃ H ₄ O ₄ Malónico	P $\bar{1}$, triclinico, forma β	2	V.R. Thalladi et al. 2000	Estructura resuelta a baja temperatura y ambiente
C ₃ H ₄ O ₄	P $\bar{1}$, triclinico, forma β	2	R. Srinivasa Solapan et al.* 2000	Estructura resuelta a baja temperatura
C ₄ H ₆ O ₄ Succínico	P2 ₁ /c, monoclinico, forma β	2	V.R. Thalladi et al. 2000	Estructura resuelta a baja temperatura y ambiente
C ₄ H ₆ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma β	2	R. Srinivasa Solapan et al. 2000	Estructura resuelta a baja temperatura
C ₅ H ₈ O ₄ Glutárico	C ₂ /c, monoclinico, forma β	4	V.R. Thalladi et al. 2000	Estructura resuelta a baja temperatura y ambiente
C ₅ H ₈ O ₄	C ₂ /c, monoclinico, forma β	4	R. Srinivasa Solapan et al 2000	Estructura resuelta a baja temperatura
C ₆ H ₁₀ O ₄ Adípico	P $\bar{1}$, triclinico	2	H.-K. Fun & S.Chgantrapromma ^[18] 2009	Estructura resuelta a baja temperatura
C ₆ H ₁₀ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	2	V.R. Thalladi et al. 2000	Estructura resuelta a baja temperatura y ambiente
C ₆ H ₁₀ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	2	R. Srinivasa Solapan et al. 2000	Estructura resuelta a baja temperatura
C ₆ H ₁₀ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	2	J. Housty & M Hopital 1966	Estructura resuelta a temperatura ambiente
C ₆ H ₁₀ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	2	W.A.Caspari 1928	Estructura resuelta a temperatura ambiente
C ₇ H ₁₂ O ₄ Pimélico	C ₂ /c, monoclinico, forma β	4	V.R. Thalladi et al 2000	Estructura resuelta a baja temperatura y ambiente
C ₇ H ₁₂ O ₄	C ₂ /c, monoclinico, forma β	4	R. Srinivasa Solapan et al. 2000	Estructura resuelta a baja temperatura
C ₇ H ₁₂ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	4	V.R. Thalladi et al 2000	Estructura resuelta a temperatura ambiente
C ₇ H ₁₂ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	4	J.Housty 1966	Estructura resuelta a temperatura ambiente
C ₇ H ₁₂ O ₄	C ₂ /c, monoclinico, forma α	4	W. A. Caspari 1928	Estructura resuelta a temperatura ambiente
C ₈ H ₁₄ O ₄ Subérico	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	2	V.R. Thalladi et al. 2000	Estructura completa resuelta a baja temperatura y a ambiente
C ₈ H ₁₄ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	2	Qi Gao et al. ^[20] . 1994	Estructura completa resuelta a baja temperatura
C ₈ H ₁₄ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	2	J. Housty & M Hopital 1966	Estructura resuelta a temperatura ambiente
C ₈ H ₁₄ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	2	W. A. Caspari 1928	Estructura resuelta a temperatura ambiente
C ₉ H ₁₆ O ₄ Azelaico	C ₂ /c, monoclinico, forma β	4	V.R. Thalladi et al 2000	Estructura completa resuelta a baja temperatura y ambiente
C ₉ H ₁₆ O ₄	C ₂ /c, monoclinico, forma β	4	A. D. Bond et al. 2001	Estructura resuelta a baja temperatura ;mayor precisión
C ₉ H ₁₆ O ₄	P2 ₁ /c, monoclinico, forma α	4	W.A. Caspari 1928	Estructura resuelta a temperatura ambiente

Tabla 1.2. Estructuras publicadas para los ácidos dicarboxílicos con número de átomos de carbono menor que diez. *Mencionar que R. Srinivasa Solapan y coautores en el 2000 a pesar de que resolvieron las estructuras cristalinas se centraron en estudiar la densidad de carga, las Laplacianas y el momento dipolar.

Ahora nos centraremos en las estructuras resueltas para ácidos dicarboxílicos que consideramos de cadena larga, es decir con número de átomos de carbono mayor o igual a diez. Para estos compuestos en la tabla 1.3 presentamos un resumen de los principales valores cristalográficos encontrados en la literatura hasta la fecha.

Ácido	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	Referencia	Observaciones
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	10.911(4)	5.011(2)	9.794(1)	93.451(3)	V.R. Thalladi et al. (2000)	Estructura completa resuelta a baja temperatura
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	10.994(1)	4.986(5)	10.140(1)	90.83(2)	V.R. Thalladi et al. (2000)	Estructura completa resuelta a temperatura ambiente
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	10.9197(7)	4.9876(6)	9.964(1)	92.273(6)	A.D. Bond et al. (2001)	Estructura completa resuelta a baja temperatura
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	10.9863(4)	4.9883(1)	10.1396(2)	90.788(1)	L. Ventolá et al. (2008) ^[21]	Parámetros de red. Datos polvo
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	15.040(30)	5.000(10)	10.070(20)	133.13	J. Housty et al. (1966)	Estructura completa resuelta a temperatura ambiente
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	10.100(30)	5.000(10)	15.100(5)	133.80(30)	J.D. Morrison (1949)	Estructura completa resuelta a temperatura ambiente
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	15.02	4.96	10.05	133.50	W.A. Caspari (1928)	Estructura completa resuelta a temperatura ambiente
C ₁₁ H ₂₀ O ₄	5.610(10)	9.550(10)	32.540(50)	136.00	A. Sintès, J. Housty, (1966)	Estructura completa resuelta a temperatura ambiente
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	13.1068(4)	4.9338(1)	10.1849(2)	97.297(1)	L. Ventolá et al. (2008) ^[21]	Solo parámetros de red. Datos de polvo
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	13.105(7)	4.921(2)	10.183(3)	97.40(3)	M. Vanier et al. (1982)	Estructura completa resuelta a temperatura ambiente
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	17.62(2)	4.93(1)	10.20(1)	132.33	J. Housty et al. (1966)	Estructura completa resuelta a temperatura ambiente
C ₁₃ H ₂₄ O ₄	5.588(3)	9.502(5)	37.550(20)	135.17	J. Housty (1968)	Estructura incompleta resuelta a temperatura ambiente
C ₁₃ H ₂₄ O ₄	4.82	9.63	37.95	128.20	W.A. Caspari (1928)	Estructura completa resuelta a temperatura ambiente
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	15.591(2)	4.9737(2)	9.9090(6)	102.273(4)	L. Ventolá et al. (2006) ^[21]	Solo parámetros de red. Datos de polvo
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	20.23(5)	4.95(1)	10.01(4)	131(2)	J. Bédouin (1971)	Solo parámetros de red. Datos de polvo
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	18.059(1)	4.9938(2)	9.7127(4)	105.866(2)	L. Ventola et al. (2006) ^[22]	Solo parámetros de red. Datos de polvo
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	22.6	5.0	9.7	129.5	J. Housty (1966)	Solo parámetros de red. Datos de polvo
C ₁₈ H ₃₄ O ₄	9.76	4.92	25.10	131.10	W.A. Caspari (1928)	Estructura completa resuelta a temperatura ambiente
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	27.6	5.0	9.5	128.50	J. Housty (1966)	Solo parámetros de red. Datos de polvo
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	27.9	5.56	8.14	$\alpha=79.3$, $\beta=113.9$ $\gamma=116.4$	T. Asahi et al. (1984)	Solo parámetros de red, datos de monocristal a presión de 5-10 Kbar
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	27.8	5.37	7.7	$\alpha=79$, $\beta=115$, $\gamma=117$	T. Asahi et al. (1984)	Solo parámetros de red, datos de monocristal obtenidos a [-50°C, -70°C]
C ₃₂ H ₆₂ O ₄	42.6	4.99	9.2	126	J. Housty ^[110] (1966)	Solo parámetros de red. Datos de polvo
C ₄₆ H ₉₂ O ₄	60.2	4.98	9.1	124.5	J. Housty ^[110] (1966)	Solo parámetros de red. Datos de polvo

Tabla 1.3. Principales valores cristalográficos publicados para ácidos dicarboxílicos con número de átomos de carbono mayor o igual a diez. Las estructuras del C₂₀H₃₈O₄ publicadas por T. Asahi et al. (1984) pertenecen al sistema triclinico.

Notar que las estructuras más recientes se reseñan en una representación diferente a las más antiguas y por tanto algunos valores cristalográficos varían. Todos los datos de estructuras resueltas a partir de datos de DRX de polvo son a temperatura ambiente.

1.6. Referencias

1. Kitaigorodski et al Soviet Physics Crystallography III,3,303,(1957).
2. S. Abrahamsson, S. Stållberg-Stenhagen, and E. Stenhagen, The higher saturated branched chain fatty acids, Prog. Chem. Fats Other Lipids, 1963.
3. N. Garti, K. Sato (Eds.), Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty acids, Marcel Dekker, New York, 1988.
4. Baeyer, A. Ber. Chem. Ges. 1877, 10, 1286.
5. V.R.Thalladi, M. Nüsse and R. Boese, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9227-236.
6. Caspari, W. A. J. Chem. Soc. 1928, 3235.
7. (a) Dupré La Tour, F. C. R. Acad. Sci. Paris 1930, 191, 1348. (b) Dupré La Tour, F. C. R. Acad. Sc. Paris 1931, 193, 180. (c) Dupré La Tour, F. C.R. Acad. Sci. Paris 1932, 194, 622. (d) Dupré La Tour, F. Ann. de Phys.1932, 18, 199.(e) Dupré La Tour, F.; de Broglie, M. M. C. R. Acad. Sci.Paris 1935, 201, 479.
8. (a) Verweel, H. J.; MacGillavry, C. H. Nature 1938, 142, 161. (b)Verweel, H. J.;MacGillavry, C. H. Z. Kristallogr. 1939, 102, 60.
9. (a) MacGillavry, C. H. Rec. TraV. Chim. Pays-Bas. 1941, 60, 605. (b) MacGillavry, C. H.; Hoogschagen, G.; Sixma, F. L. J. Rec. TraV. Chim.Pays- Bas. 1948, 67, 869.
10. (a) Morrison, J. D.; Robertson, J. M. J. Chem. Soc. 1949, 2, 980. (b) Morrison, J. D.; Robertson, J. M. J. Chem. Soc. 1949, 2, 987. (c)

- Morrison, J. D.; Robertson, J. M. *J. Chem. Soc.* 1949, 2, 993. (d)
Morrison, J. D.; Robertson, J. M. *J. Chem. Soc.* 1949, 2, 1001.
11. (a) Housty, J., Hospital, M. *Acta Crystallogr.* 1964, 17, 1387. (b)
Housty, J.; Hospital, M. *C. R. Acad. Sci. Paris* 1964, 258, 1551. (c)
Housty, J.; Hospital, M. *C. R. Acad. Sci. Paris* 1964, 259, 2437. (d)
Camy, G. Housty, J.; Hospital, M. *C. R. Acad. Sci. Paris* 1965, 260,
6383. (e) Housty, J.; Hospital, M. *Acta Crystallogr.* 1965, 18, 693. (f)
Housty, J.; Hospital, M. *Acta Crystallogr.* 1965, 18, 753. (g) Housty,
J.; Hospital, M. *Acta Crystallogr.* 1966, 20, 325. (h) Housty, J.;
Hospital, M. *Acta Crystallogr.* 1966, 21, 29. (i) Housty, J. Bull. Soc.
Franç. Minér. Crist. 1966, LXXXIX, 307-311. (j) Housty, J.; Hospital, M.
Acta Crystallogr. 1966, 21, 553. (k) Sintès, A.; Housty, J.; Hospital, M.
Acta Crystallogr. 1966, 21, 965. (l) Housty, J.; Hospital, M. *Acta*
Crystallogr. 1967, 22, 288. (m) Housty, J.; Hospital, M. *Acta*
Crystallogr. 1968, B24, 486.
12. Tesis doctoral, J. Bédouin, Université Bordeaux I, 1971.
13. Tesis doctoral, M.A. Cuevas-Diarte, Universidad de Barcelona, 1978.
14. M. Vanier, F. Brisse, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr.*
Cryst. Chem. 1982, 38, 643.
15. T. Asahi, M. Kondo, T. Ogawa, K. Izumi, H. Miyaji and K. Asai
Philosophical Magazine A 1984, Vol 51, 521-532.
16. (a) A.D. Bond, M.R. Edwards, W. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. E.*
2001, Struct. Rep. online, 57, 141-142 (b) A.D. Bond, M.R. Edwards,
W. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. E.* 2001, Struct. Rep. online, 57, 143-
144.
17. (a) F. Kaneko, E. Ishikawa, M. Kobayashi, M. Suzuki,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1998, 316, 175-178. (b) F. Kaneko, E. Ishikawa,
M. Kobayashi, M. Suzuki, *Spectrochimica acta part A.* 2004, 60, 9-18.

18. H.K. Fun and S. Chantrapromma, *Acta Crystallogr. Sect. E.* 2009, Struct. Rep.online, *E65*, 0624.
19. R. Srinivasa Gopalan, P. Kumaradhas, G.U. Kulkarni, C.N.R. Rao, *Journal of Molecular Structure* 521, 2000, 97–106.
20. Q. Gao, H-P. Weber, B.M. Craven and R.K. McMullan, *Acta Cryst.* 1994, *B50*,695-703.
21. L. Ventolà, L. Bayés, R. Benages, F.J. Novegil-Anleo, M.A. Cuevas-Diarte, T. Calvet, *Helvetica Chimica Acta* 2008, *91*(7),1286.
22. L. Ventolà, V. Metivaud, L. Bayés, R. Benages, M.A: Cuevas-Diarte, T. Calvet, D. Mondieig, *Helvetica Chimica Acta* 2006, 89, 2027.
23. K.S: Markley , R.T. O'Connor, and W.S. Singleton, *Fatty Acids. Their Chemistry, Properties, Production, and Uses. Part I.* K.S.Markley ed., Wiley Interscience. New York, 1960.
24. M.V. Roux.,M. Temprado, J.S Chikos, *J. Chem. Thermodynamics* 2005, 37, 941-953.
25. A.Cingolani and G. Berchiesi, *Jorunal of Thermal Analysis* 1974, 6, 87-90.
26. N.L. Drake , S. Melamed, *Am. Chem. Soc.*1948. 70,364-7
27. E. Domaski, S. Evans. *Chem. Kinetics Thermodyn.* Div.1996.
28. Sari, A. *Applied thermal Engineering*; 2003, 23, 1005-1017.

Capítulo 2

MATERIALES Y MÉTODOS

EXPERIMENTALES

2.1. Introducción

En este capítulo se presentan los ácidos dicarboxílicos que se han utilizado durante este trabajo y los métodos experimentales empleados. El estudio del polimorfismo se basó principalmente en la comparación de los resultados del análisis térmico y difracción de rayos X de muestra policristalina en función de la temperatura. También en algunos casos de la espectroscopia vibracional, que podemos relacionar con las propiedades macroscópicas (temperatura y la transición energética) con propiedades microscópicas (estructura molecular, de conformación de cadena) de estos materiales. Nuestro objetivo aquí no es presentar una descripción detallada de todos los dispositivos y equipos utilizados en la tesis, sino más bien destacar los protocolos experimentales hemos adoptado en las experiencias.

2.2. Compuestos de partida

Las sustancias estudiadas no han sido sintetizadas en nuestro laboratorio sino que son de origen comercial. En la tabla 2.1 se presentan los ácidos dicarboxílicos estudiados con el nombre, fórmula química, peso molecular, la casa comercial, pureza y pureza determinada por cromatografía de gases en el Seveis Científicotécnicos de la Universitat de Barcelona (SCT-UB). Mencionar que las muestras comerciales se utilizaron sin purificación adicional.

Con el fin de favorecer la aparición de nuevas formas polimórficas se han utilizado diversos métodos de cristalización, como por ejemplo cristalizaciones a partir de disoluciones en diferentes solventes o mezclas de ellos, evaporación a diferentes temperaturas, métodos de difusión, etc. Algunos de estos métodos fueron utilizados con el fin de obtener monocristales.

Nombre	Fórmula química	Peso Molecular (g/mol)	Origen comercial	Pureza	Pureza medida (C.G.)
Sebácico	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202.25	FLUKA	>99%	99.5%
Undecanedioico	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216.27	FLUKA	>99%	99.3%
Dodecanedioico	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230.30	FLUKA	>99%	99.5%
Brasílico	C ₁₃ H ₃₄ O ₄	244.33	TCI	>98.1%	99.1%
Tetradecanedioico	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258.36	FLUKA	>99%	99.5%
Pentadecanedioico	C ₁₅ H ₂₈ O ₄	272.38	TCI	>97.4%	99.7%
Tapsico	C ₁₆ H ₂₈ O ₄	286.41	FLUKA	>99%	99.5%
Octadecanedioico	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	314.46	TCI	>97.2%	98.1%
Eicosanedioico	C ₂₀ H ₃₈ O ₄	342.51	TCI	>94.4%	99.5%

Tabla 2.1. Origen y pureza de las muestras estudiadas.

Otras veces se ha realizado un proceso de fusión y posterior templado del líquido. En el siguiente capítulo se describen detalladamente los distintos métodos utilizados así como la forma polimórfica obtenida en cada caso. A continuación tan solo se realiza una breve descripción de la obtención de las distintas formas polimórficas.

2.3. Métodos de obtención de los distintos polimorfos

Nuestro primer objetivo ha sido fabricar muestras que tengan una única forma polimórfica, ya que el producto comercial no siempre está formado por una única forma. Para ello se ha realizado la evaporación de una disolución o bien la fusión seguida de un templado.

2.3.1. Disolución y evaporación (D+E)

Este método consiste en la disolución de la sustancia de partida (sea una única forma polimórfica o mezcla de varias) en un determinado disolvente y la posterior evaporación. El disolvente debe ser uno en el que los ácidos dicarboxílicos sean solubles y además se evapore con cierta rapidez.

Habitualmente la evaporación se ha realizado a temperatura ambiente. Unos solventes típicos son: acetona, éter, ácido acético, etanol, etc.

También algunas muestras comerciales, se recrystalizaron utilizando diferentes solventes con el mismo fin y para obtener monocristales.

En la forma β de los dicarboxílicos con número de átomos de carbono impar los cristales de $C_{11}H_{20}O_4$ se han obtenido por medio de una evaporación lenta usando como disolvente acetato de etilo y una difusión lenta de éter y por evaporando lentamente una disolución con ácido fórmico. Los cristales que se utilizaron para resolver la estructura de monocristal del ácido dicarboxílico $C_{12}H_{22}O_4$ se obtuvieron por disolución en acetato de etilo y posterior evaporación.

Para el $C_{13}H_{24}O_4$ forma β se ha cristalizado por evaporación lenta en una disolución con isopropanol además se cristalizó evaporando lentamente una disolución de ácido acético. En cambio los cristales de $C_{14}H_{26}O_4$ se obtuvieron por medio de una evaporación lenta usando como disolvente acetato de etilo y una difusión lenta de éter. Para el $C_{15}H_{28}O_4$ forma β se ha cristalizado por medio de una evaporación lenta usando como disolvente acetato de etilo y una difusión lenta de éter.

Finalmente los cristales de $C_{16}H_{30}O_4$, $C_{18}H_{34}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$ se han obtenido por el método hidrotermal.

2.3.2. Fusión y templado (F+T)

Este método consiste en fundir totalmente la sustancia de partida (sea una única forma polimórfica o mezcla de varias), e inmediatamente sumergirla en un baño de nitrógeno, de tal forma que el paso del estado líquido al sólido sea rápido.

Todas las muestras fueron sometidas a un proceso de fusión-templado con el fin de encontrar posibles nuevas formas polimórficas. Para el $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ se obtuvieron las formas α mayoritariamente por fusión-

templado, y por el mismo método se obtuvo la forma β del $C_{15}H_{28}O_4$ pero no mayoritaria.

2.4. Técnicas experimentales de caracterización

A continuación se describen las diferentes técnicas y metodologías experimentales empleadas en este trabajo para la caracterización de las formas polimórficas.

Se han utilizado métodos de análisis térmico como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termomicroscopía (TOM), métodos estructurales como la difracción de rayos X por el métodos de polvo cristalino a temperatura ambiente y en función de la temperatura (DRX polvo) y por el método de monocristal (DRX monocristal) a temperatura ambiente y bajas temperaturas, métodos espectroscópicos como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman.

2.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido permite estudiar las variaciones de energía en función de la temperatura. Se puede detectar la presencia de transiciones de fase, determinar la temperatura y la variación de entalpía asociada al proceso correspondiente. Las medidas han sido realizadas mediante un equipo Perkin-Elmer DSC-7.

La calorimetría diferencial de barrido o por compensación de potencia se basa en la medida del flujo de calor entre la muestra y un material de referencia que queda inerte durante la experiencia, cuando ambos materiales se someten a un mismo programa de variación de temperatura. En la figura 2.1 se muestra un esquema de las distintas partes fundamentales del DSC.

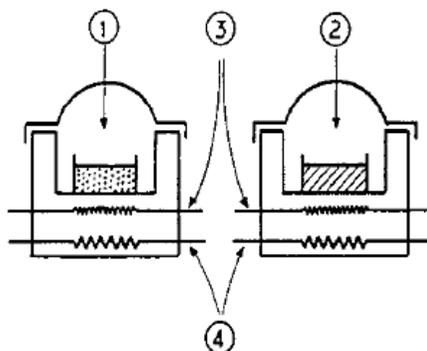


Figura 2.1. Esquema del principio de análisis del DSC, siendo 1) Horno de la muestra, 2) Horno de la referencia, 3) Sensores de platino y 4) Calefactores individuales.

El método consiste en suministrar calor o bien a la muestra o bien a la referencia, según si la transición es endotérmica o exotérmica, de tal forma que la diferencia de temperatura entre ambos materiales sea nula durante la experiencia. Si la muestra y la cápsula de referencia se calientan linealmente, indica que las dos están a la misma temperatura. En el momento que se produce una transición de fase en la muestra a estudiar, se produce una diferencia de temperatura, la resistencia calentadora aumenta (o disminuye según el caso) la potencia para volver a igualar las temperaturas. Esta potencia por unidad de tiempo nos restituye directamente la energía asociada a la transición.

Las condiciones experimentales en las que se han realizado las diferentes medidas han sido:

- Velocidad de calentamiento y/o enfriamiento a 2K/min. Excepcionalmente se han realizado análisis a otras velocidades.
- El gas de purga fue nitrógeno gas.
- La temperatura del bloque metálico con los dos alvéolos cilíndricos uno para la muestra y otro para la referencia, fue de 153K (enfriado con nitrógeno líquido), pero también se ha utilizado a temperatura ambiente.

- Masa del producto: 4.0 ± 0.1 mg introducidas en unas cápsulas de aluminio de $50\mu\text{L}$.
- Para cada muestra analizada hemos realizado un mínimo de seis experiencias.
- Después de cada análisis se han controlado las posibles pérdidas de masa. Las muestras con perdidas iguales o superiores al 5% de la masa se han rechazado.

Las diversas transiciones de fase que experimenta un material a causa de los tratamientos térmicos son registradas en los termogramas y se ponen de manifiesto por la aparición de picos de potencia en comparación con la línea de base. A partir del análisis de estos picos se determinarán los valores de las temperaturas y las energías de estos procesos. Las señales registradas en un DSC para un material puro tienen una anchura determinada debido al carácter dinámico de las medidas. Así, se pueden definir dos temperaturas T_o (Tonset) y T_{fin} (Tfinal) que caracterizan a esas transiciones. T_o se define como la intersección entre la línea de base antes de la señal y la tangente a la primera parte del pico y T_{fin} corresponde a la intersección entre la línea de base tomada después de la señal y la tangente a la segunda parte del pico tal como se muestra en la figura 2.2.

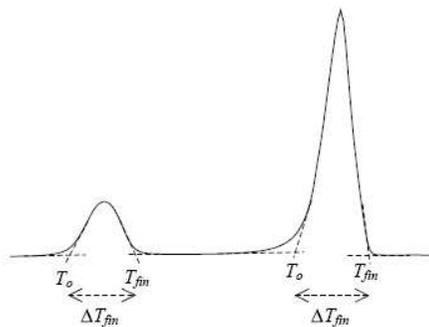


Figura 2.2. Determinación de temperatura característica de un compuesto, la primera señal podría corresponder a una transición sólido-sólido y la segunda a la fusión de un compuesto puro.

Estas dos temperaturas permiten definir un factor de forma ^[1] tal y como se indica en la ecuación 2.1.

$$\Delta T_{\text{fin}} = T_{\text{fin}} - T_0 \quad [2.1]$$

El factor de forma varía según el material (pureza, conductividad térmica, difusión,...) y las condiciones experimentales (velocidad calentamiento, masa de la muestra,...). Sin embargo, este factor de forma varía poco para muestras con propiedades físico-químicas similares y condiciones experimentales idénticas. La temperatura T de transición por lo tanto se puede determinar de dos maneras tal como se describe en las ecuaciones 2.2.

$$T = T_0 \quad \text{ó} \quad T = T_{\text{fin}} - \Delta T_{\text{fin}} \quad [2.2]$$

Es por tanto indispensable determinar con precisión el factor de forma para la familia de los materiales a estudiar. En nuestro caso, utilizaremos la primera relación para determinar las temperaturas de transiciones de fase de los compuestos puros calculando un valor promedio entre varias medidas. Las incertidumbres sobre estas cantidades se evalúan como la suma de un error aleatorio y uno sistemático. El error sistemático ΔT_{sist} se evaluó en 0.2K en las temperaturas y en un 2% en el valor de entalpía. Los errores aleatorios son evaluados con el método estadístico del tipo Student descrito en la ecuación 2.3.

$$\Delta T_{\text{alea}} = \frac{t_{n-p} \cdot \sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad [2.3]$$

t_{n-p} es el coeficiente de Student correspondiente a un intervalo de confianza de 95%, n el número de medidas independientes realizadas, p el número de

parámetros a determinar (en nuestro caso $p=1$) σ es la desviación estándar tipo de la población.

2.4.2. Termomicroscopía

La termomicroscopía óptica es una técnica complementaria a otras como DSC y TG. Su funcionamiento es simple ya que consiste en acoplar a un microscopio óptico convencional un sistema de control de temperatura preciso de tal forma que al ir variando la temperatura se pueda observar los cambios (morfológicos, inclusiones, etc.) en la muestra e irlos registrando a través de fotografías o por medio de un video.

La termomicroscopía es una técnica más cualitativa que cuantitativa y permite determinar las transiciones de fase a través de imágenes realizadas con una cámara acoplada al microscopio. En este trabajo se ha utilizado la termomicroscopía para el análisis de transiciones de fase en los ácidos dicarboxílicos sobre todo con número impar de átomos de carbono. Se ha empleado un microscopio Nikon con portamuestras THMSG 600 y un controlador de temperatura LINKAM TMS94, disponible en el departamento de Cristalografía de la Universidad de Barcelona. Hemos utilizado el programa Eclipsement para la obtención y análisis de las imágenes.

2.4.3. Difracción de rayos X

2.4.3.1. Difractómetros de monocristal

Las medidas de monocristal se realizaron en diferentes difractómetros, dependiendo la calidad del cristal y la accesibilidad del difractómetro. Habitualmente durante un periodo de estancia de investigación si se obtenían cristales de calidad se resolvía su estructura en el lugar de la estancia.

Las medidas de difracción de rayos X de monocristal fueron realizadas con un difractómetro de monocristal *Mar Research MAR-345* de los SCT-UB con detector de dos dimensiones MAR-345 a 298 K usando un tubo de rayos X de molibdeno con $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ y monocromador de grafito.

Durante la estancia en el Laboratorio de Estudios Cristalográficos (LEC) de Granada el difractómetro de monocristal usado fue un Bruker X8 Proteum con ánodo rotatorio utilizando como fuente de radiación cobre con $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$ y un monocromador que dispone de un sistema de óptica multicapa.

Durante las cristalizaciones realizadas en el LEC, se obtuvieron algunos cristales que fueron medidos en el sincrotrón ESRF de Grenoble (Francia). En este caso se utilizó la línea española BM16 del ESRF, usando una radiación con longitud de onda $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ a 100K con monocromador de Si 111 y el difractómetro usado fue un HUBER de un solo eje equipado con un detector CCD de rotación de imágenes.

Además se ha realizado una medida en el difractómetro de monocristal de la Université Bordeaux 2-CNRS en el que se utilizó un difractómetro Bruker con una fuente radiación de cobre con longitud de onda $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$ y un monocromador de grafito.

En algunos casos se realizó una corrección de absorción con el programa Sadabs^[2].

Las estructuras se resolvieron por métodos directos, que permitieron determinar la posición de todos los átomos a excepción de los hidrógenos. Estos átomos se afinaron en F^2 mediante una matriz de mínimos cuadrados en con parámetros de desplazamiento anisotrópico. Se utilizó el programa de afinamiento Shelxl-97^[3]. Todos los átomos de hidrógeno se encontraron en el mapa de diferencias de Fourier y se incluyeron como contribuciones

fijas unidas a los átomos cercanos con los parámetros de desplazamiento térmico isotrópico 1.2 veces superiores a las del átomo respectivo. Los cálculos geométricos se llevaron a cabo con Platón^[4] y los dibujos fueron realizados con los programas Platón y Mercury^[5].

2.4.3.2. Difractómetros de muestra policristalina

En este trabajo se han utilizado dos difractómetros de polvo para la caracterización cristalográfica de los ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga. Un difractómetro PANalytical X'Pert Pro MPD Alpha-1 θ/θ y un difractómetro con detector posicional de 120° Inel CPS120.

2.4.3.2.1 Difractómetro PANalytical X'Pert Pro MPD Alpha-1 θ/θ

El difractómetro PANalytical X'Pert Pro MPD Alpha-1 θ/θ tiene un goniómetro vertical de geometría θ/θ de 240 milímetros de radio y un sistema PreFIX del haz incidente el cual contiene al monocromador híbrido formado por un espejo y un monocromador. El monocromador son dos cristales de germanio Ge (220) cortados en canal.

La potencia habitual de trabajo es 1.8kW a 45kV y 40mA. Se ha utilizado en una configuración de geometría de óptica paralela con una radiación $K\alpha_1$ del cobre^[6].

El difractómetro posee un detector X'Celerator que es una marca registrada de PANalytical y esta basado en la tecnología (RTMS) (Real Time Multiple Strip). Se puede considerar un detector posicional ultrarrápido de alta eficacia, capaz de procesar gran cantidad de cuentas y de excelente resolución. Puede procesar hasta 5×10^6 cuentas/segundo pero es conveniente no pasar de 1.5×10^6 cuentas/segundo. El factor de ganancia con respecto a un detector puntual es del orden de 100. En la figura 2.3 se puede ver un esquema del montaje.



Figura 2.3. Goniómetro del difractómetro PANalytical X'Pert Pro MPD Alpha-1 θ/θ , con la configuración óptica paralela con monocromador híbrido y portamuestra con capilar en rotación.

El detector es de 128 canales opera en la modalidad de barrido y la intensidad de cada punto de medida viene dada por la medida del paso seleccionado que es el resultado de la suma de todas las intensidades medidas en un punto durante todo el barrido del detector para todo el rango angular de la medida. El tiempo total de medida se puede calcular a través de la expresión [2.4].

$$totaltime = \frac{((2\theta_f - 2\theta_i) + actlength) \cdot meastime}{stepsize \cdot 127} \cdot \frac{2.122}{actlength} \quad [2.4]$$

Para un paso de 0.0839° con un tiempo de paso de 150 segundos se tarda 1.88 horas en medir un diagrama entre 2° y 50° en 2θ , pero se harán 9 diagramas de difracción de rayos X y se sumaran, por lo que el tiempo final será de unas 17 horas de medida por muestra. Estas medidas se han utilizado para la resolución estructural por medio de difracción de rayos X de muestra policristalina.

Con el fin de evitar los posibles efectos de orientación preferencial se utilizó siempre un capilar de vidrio como portamuestras. Los capilares a utilizar deben ser poco absorbentes y de diámetro pequeño. Los utilizados fueron de vidrio (glass number 140) que los comercializa Hilgenberg GmbH. Tienen un coeficiente de absorción lineal para la radiación de Cobre de 97.4 cm^{-1} . Son tubos cilíndricos de 8 centímetros de largo aproximadamente, sellados en un extremo y abiertos y en forma de embudo en el otro para facilitar la introducción del polvo a analizar. El diámetro de los capilares es de 0.5 milímetros y giran constantemente durante la medida.

2.4.3.2.2 Difractómetro con detector posicional de 120° Inel CPS120

El detector, que da nombre al equipo, representa la característica fundamental de este difractómetro. Es un detector posicional curvado (Curved Position Sensitive) de 120°, CPS-120, de 250 milímetros de radio de curvatura. Utiliza el sistema de ionización de gas en modo de flujo auto retrasado. La ventana de entrada es de Berilio se extiende a lo largo de todo el arco del detector. En el interior hay una lámina metálica curvada y una serie de 4.096 bandas paralelas unidas formando una línea curva constituyen el ánodo y el cátodo respectivamente. El espacio entre el ánodo y el cátodo está ocupado por el gas de ionización. La posición de los impulsos detectados se obtiene comparando los tiempos empleados en llegar a cada uno de los dos extremos opuestos del detector por dos pulsaciones. El gas es una mezcla 85% Argón-15% Etano que tiene una presión en el detector de 8.6 bares y un voltaje de ionización de 9.7 kV. En el caso del difractómetro INEL CPS-120 de la Unidad de DRX de los SCT-UB el detector está situado horizontalmente, sustentado en el brazo de 2θ de un goniómetro de dos círculos. El arco del detector constituye el círculo de medida, de 250 milímetros de radio. En el centro del círculo de medida, coincidiendo con el eje de w del goniómetro, se sitúa el dispositivo

portamuestras. El dispositivo goniométrico y óptico del haz incidente están acoplados con el tubo de rayos X, que a su vez se sitúan sobre una plataforma dentro de una cabina blindada en la parte superior del difractómetro. El detector está fijado durante las medidas pero se puede colocar en cualquier posición (en el rango de 2θ entre -150° y 150°) en el círculo de medida siempre que no intercepte con el brazo del haz incidente o con el tubo de rayos X. Normalmente se sitúa de tal forma que el rango angular 2θ habitual de medida sea aproximadamente de -10° a 115.5° . El espacio entre la muestra y el detector es abierto, aunque al borde de la muestra se sitúa una pieza de plomo que actúa de freno del haz incidente (beam-stop). Se puede regular micrométricamente la posición del mismo de tal forma que obstruya más o menos la señal difractada en función del ángulo 2θ mínimo de interés. La figura 2.4 muestra una imagen del difractómetro.



Figura 2.4. Difractómetro Inel.

La potencia de trabajo del generador del tubo de rayos X de Cu fue de 40KV y 30 mA. Destacar que el haz incidente proveniente del foco lineal del tubo va a parar sobre un espejo multicapa parabólico de W-B₄C. El haz emergente del espejo se convierte casi en paralelo e incide a continuación

sobre un cristal monocromador de Ge (111) y finalmente el haz resultante que incidirá sobre las muestras es paralelo y monocromático $K\alpha_1$.

En todas las medidas realizadas en este difractómetro INEL se utilizó una geometría de transmisión y las muestras se montaron en capilares de 0.5 mm sobre un portamuestras que permite regular la posición con precisión, de tal forma que la muestra quede centrada y alineada con el haz incidente. El portamuestras gira durante la medida.

Todas las medidas de difracción de rayos X en función de la temperatura que se han realizado en este trabajo fueron realizadas con el difractómetro INEL de los SCT-UB y con uno similar de la Université Bordeaux 1.

En el difractómetro INEL de los SCT-UB se ha utilizado un horno INEL FURCAP cilíndrico que se coloca alrededor del capilar, que tiene un sistema de calentamiento a través de una resistencia eléctrica siendo el control de temperatura muy preciso desde temperatura ambiente hasta 340°C. Este sistema no permite trabajar a bajas temperaturas.

La velocidad de calentamiento del horno es de 1°C/min. el tiempo de estabilización a cada temperatura fue de 5 minutos y la medida de cada temperatura fue de 30 minutos. El grado de tolerancia es 3°C. En algún caso concreto se repitió el experimento con más precisión realizando medidas de una hora con un tiempo de estabilización de 15 minutos. Las muestras fueron medidas desde temperatura ambiente hasta la fusión y retorno a la temperatura ambiente.

Como se ha dicho, también se utilizó el difractómetro INEL de la Université Bordeaux 1, que es exactamente igual al de SCT-UB, pero la distancia del detector al tubo es ligeramente diferente (25cm) y por tanto tiene mayor resolución espacial en 2θ .

Si se mide la resolución espacial de un difractograma experimental, en términos del promedio de la anchura a media altura de un pico (FWHM) utilizando los tres difractómetros, es decir los dos INEL y el Panalytical, se obtiene:

Inel Bordeaux 1, FWHM $\approx 0.10^\circ$

Inel SCT-UB, FWHM $\approx 0.15^\circ$

Panalytical SCT-UB, FWHM $\approx 0.08^\circ$

Con este difractómetro también se realizaron medidas de difracción de rayos X en función de la temperatura utilizando un criostato INEL diferente al de Barcelona. La velocidad de calentamiento utilizada fue de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ y el tiempo de estabilización a cada temperatura de 5 minutos a 15 minutos. A cada temperatura se midió durante 1 hora, dependiendo del caso aunque en algún caso concreto fue superior.

En alguna medida también se utilizó un criostato Cryostream 600 de Oxford Cryosystems, que permite realizar medidas entre 80K y 375K con un control de temperatura de 0.1K. Este criostato inyecta un flujo de aire constante sobre el capilar a la temperatura deseada. También en este caso la velocidad de calentamiento utilizada fue de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ y la medida de cada temperatura fue normalmente de 1 hora.

Los difractómetros fueron calibrados con las reflexiones de una muestra de mezcla de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ estándar utilizado para la indexación de difracción de rayos X en polvo ^[7-8]. El estándar presenta un número suficiente de picos en el dominio en 2θ que nos interesa, lo que permite una buena calibración.

2.5. Determinación estructural a partir de difracción de rayos X de muestra policristalina

Para la determinación de la estructura cristalina fundamentalmente se han seguido tres etapas:

1. Indexación y determinación del grupo espacial
2. Solución estructural
3. Refinamiento estructural combinado con una minimización energética

2.5.1. Indexación y determinación del grupo espacial

a) Método por analogía a una fase sólida isomorfa

Este método utiliza una fase que se supone isomorfa a la celda considerada, donde los parámetros red y grupo espacial se conocen. El programa Win_CRISDR ^[9] permite, a partir de estos parámetros de red, obtener la posición en 2θ de todas las reflexiones hkl posibles en un rango angular determinados. El difractograma de difracción de polvo de la fase sólida sirve de modelo, y es indexado teniendo en cuenta las extinciones sistemáticas impuestas por el grupo el espacial. Este patrón de difracción se compara con la fase buscada y las reflexiones intensas son indexadas a partir de la reflexiones del patrón.

Con estas reflexiones se afinan los parámetros de celda utilizando el programa Win_CELREF ^[10]. Con estos parámetros afinados se indexan nuevas reflexiones y se introducen en un nuevo ciclo de afinamiento.

Hay que señalar que como mínimo debe conocerse la posición y la indexación de 6 de reflexiones independientes para celdas triclinicas, 4 para una celda monoclinica y así sucesivamente. Si una celda satisfactoria no se encuentra en el primer cálculo es que la indexación de los picos en el

difractograma es incorrecta o bien simplemente que no es isomorfa a la fase conocida. Es en este último caso, se recurre a métodos directos para determinar sus parámetros de red y el grupo espacial.

b) Métodos Directos

Si el método por analogía no funciona, se utiliza utilizamos un programa de búsqueda de celdas en el cual solamente necesitamos las posiciones angulares de una serie de reflexiones (un número de 20 a 30) del patrón de difracción de la fase sólida a tener en cuenta. Durante este trabajo, dos programas se utilizaron principalmente: DICVOL^[11] y X-CELL^[12], siendo este último el más usado y figura en el programa MATERIAL STUDIO^[13].

DICVOL utiliza el método de dicotomía sucesivas para encontrar los parámetros de red a partir de las posiciones de las reflexiones del patrón de difracción. El espacio de búsqueda es dividido en pequeños volúmenes iguales, en el que las posiciones angulares de picos se calculan y se comparan con las posiciones experimentales. Si la diferencia entre las magnitudes calculadas y las observadas es inferior a una distancia angular predeterminada, el volumen es dividido en subvolúmenes y la operación se repite para cada uno de ellos. De lo contrario, si el volumen inicial es rechazado, el cálculo se hará para otro volumen. El programa da finalmente una lista de soluciones en orden descendente de las figuras de mérito. A continuación se utiliza el software Win_CRISDR a partir de los mejores parámetros de red para comprobar la indexación de todas las reflexiones del difractograma.

Los parámetros necesarios para calcular los parámetros de celda son: las posiciones angulares de veinte picos bien definidos del difractograma experimental, el sistema cristalino, los valores máximos de parámetros de red y los límites inferior y superior del volumen de celda, y finalmente la

diferencia máxima permitida entre las posiciones angulares calculadas y las observadas. Un valor mínimo de la figura de mérito también se puede imponer para limitar el número de soluciones. La ventaja de DICVOL es la velocidad de cálculo. Sin embargo, su principal defecto es que las extinciones sistemáticas debido al grupo espacial no se tienen en cuenta en el cálculo, lo que limita en algunos casos su ámbito de aplicación.

El programa X-CELL se basa también en una resolución por dicotomías sucesivas, pero esta vez la extinción sistemática se incluye en el cálculo. A partir de la posición de una treintena de reflexiones cuidadosamente elegidas se obtiene una lista de soluciones en orden descendente de la figura de mérito. Cada solución se compone de parámetros de red, grupo espacial y el desplazamiento de cero correspondiente a la diferencia media entre las posiciones de las reflexiones calculadas y las observadas.

Los parámetros de entrada para el cálculo son el sistema cristalino y el valor de la desviación permitida entre las posiciones de las reflexiones calculadas y las observadas. Se puede establecer un nivel de impurezas, que permite tener en cuenta un cierto número de picos del difractograma, como provenientes de otra fase (un fenómeno bastante común en polvo de difracción de rayos X) y por lo tanto no participan en el cálculo de la celda. La ventaja de este programa es que se encuentra casi siempre una solución satisfactoria si los picos del difractograma experimental se han elegido correctamente. Es fácil de usar y requiere muy pocos parámetros para lanzar su cálculo. Las soluciones resultantes proporcionan un grupo espacial, que es una ventaja sobre DICVOL. El principal inconveniente de X-CELL, como de DICVOL, es su bajo rendimiento para cristales del sistema triclinico con celdas grandes, que no es el caso de los ácidos dicarboxílicos de cadena larga.

c) Afinamiento de los parámetros de celda

Sea cual sea el método utilizado para determinar los parámetros de red, estos son afinados con un algoritmo de Pawley ^[14] para maximizar el acuerdo entre el difractograma calculado a partir de los parámetros de red y el grupo espacial determinados, y el difractograma experimental. Este procedimiento se realizó utilizando el módulo "Patter refinement" del programa Material Studio y también se utilizó puntualmente la opción "Pattern Machinng" del programa FULLPROF ^[15]. En ambos casos, la calidad de afinamiento viene dada por los factores de acuerdo Rwp y Rp:

$$Rwp \cdot (\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (y_{obs_i} - y_{cal_i})^2}{\sum_i w_i \cdot (y_{obs_i})^2}} \quad [2.5]$$

$$Rp \cdot (\%) = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{cal_i}|}{\sum_i y_{obs_i}} \quad [2.6]$$

y_{obs_i} y y_{cal_i} son, respectivamente, las intensidades observadas y calculadas en el paso angular i y w_i es el peso asignado a la intensidad en el paso angular i . Los parámetros de red, las funciones de perfil de las reflexiones de difracción de rayos X y el ruido de fondo se optimizan con respecto al difractograma experimental para minimizar los factores de acuerdo. La expresión de la intensidad calculada en el paso angular i viene dada por la siguiente ecuación:

$$y_{cal_i} = y_{b_i} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \cdot \Phi \cdot (2\theta_k - 2\theta_i) \quad [2.7]$$

y_{b_i} es la intensidad del ruido de fondo estimada a un paso angular i , I_k la intensidad observada para la reflexión de Bragg calculada k , y $\Phi(2\theta_k - 2\theta_i)$ es la función que describe los perfiles de las reflexiones. La suma se extiende sobre las reflexiones de difracción calculadas $(k_2 - k_1 + 1)$ que contribuyen a la intensidad observada con un paso angular i . El ruido de fondo del difractograma es parametrizado por un polinomio de grado elevado tal como se describe en la expresión siguiente:

$$y_{b_i} = \sum_{m=0} B_m \cdot (2\theta)^m \quad [2.8]$$

Los coeficientes B_m se determinan a partir del difractograma experimental. El grado del polinomio utilizado es de veinticinco para el programa Material Studio.

Hay que tener en cuenta la forma de los picos de difracción se puede describir mediante la función matemática Pseudo-Voigt (PV), que es una media ponderada de las funciones de Lorentziana (L) y Gaussiana (G):

$$PV = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G \quad [2.9]$$

Así pues, hay dos variables para refinar en el difractograma experimental, el coeficiente de η que expresa la importancia relativa de las funciones Lorentziana y Gaussiana, y el ancho a mitad de la altura H . El parámetro η varía linealmente con el ángulo de difracción ya que las reflexiones a ángulos pequeños tienen una forma gaussiana, mientras que a ángulos altos es lorentziana.

$$\eta(\theta) = N_A + N_B \cdot 2\theta \quad [2.10]$$

NA y NB son los parámetros a afinar. La anchura de los picos (H) es modelizada por la ecuación de Caglioti *et al.* ^[16] que refleja la amplitud de la reflexión de difracción debido a factores instrumentales.

$$H = \sqrt{U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W} \quad [2.11]$$

Los parámetros U, V y W son afinados a partir de las reflexiones del difractograma experimental. La asimetría de los picos y la diferencia respecto al cero del difractograma es corregida durante el afinamiento. La función utilizada para dar cuenta de la asimetría (más pronunciada a ángulos bajos) es la función de Finger-Cox-Jephcoat ^[17], incorporada en Materials Studio, con dos parámetros a afinar, H/L y S/L que son la relación entre la mitad de la altura (H) del detector y la distancia (L) entre la muestra y el detector, y la relación de la mitad de la altura (S) de la muestra y la distancia L. Esta función describe la asimetría debido a la divergencia axial en términos de elementos finitos y el tamaño del detector.

2.5.2. Solución estructural

a) Determinación de la estructura cristalina de las fases sólidas

Incluso si hay un buen acuerdo después de un afinamiento Pawley, la solución que tiene los parámetros de red y el grupo espacial es validada mediante la resolución de la estructura de fase cristalina considerada. En este trabajo, se han resuelto todas las estructuras cristalinas a partir de los difractogramas de polvo de rayos X obtenidos en los difractómetros Panalytical e Inel, utilizando el modulo Powder SOLVE del programa Material Studio.

b) Descripción de la metodología de trabajo

La molécula en estudio es inicialmente dibujada en el espacio teniendo unas distancias y ángulos atómicos aproximados. Posteriormente la geometría de la molécula es optimizada reduciendo al mínimo su energía potencial utilizando el módulo FORCITE (incluido en Materials Studio) utilizando un campo vectorial de fuerzas COMPASS, para obtener una molécula con distancias y ángulos atómicos correctos. Este campo de fuerzas fue desarrollado por H. Sun ^[18] y validado en los derivados del benceno y alcanos. Este campo de fuerzas tiene una energía total que se describe la expresión [2.12]

$$\begin{aligned}
 E_{total} = & \sum_b K_2 \cdot (b - b_0)^2 + K_3 \cdot (b - b_0)^3 + K_4 \cdot (b - b_0)^4 \\
 & + \sum_{\theta} H_2 \cdot (\theta - \theta_0)^2 + H_3 \cdot (\theta - \theta_0)^3 + H_4 \cdot (\theta - \theta_0)^4 \\
 & + \sum_{\phi} V_1 \cdot [1 - \cos(\phi - \phi_0^1)] + V_2 \cdot [1 - \cos(2\phi - \phi_2^0)] + V_3 \cdot [1 - \cos(3\phi - \phi_3^0)] \\
 & + \sum_{\chi} K_{\chi} \cdot \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} \cdot (b - b_0) \cdot (b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} \cdot (\theta - \theta_0) \cdot (\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} \cdot (b - b_0) \cdot (\theta - \theta_0) + \sum_b \sum_{\phi} (b - b_0) \cdot (V_1 \cdot \cos \phi + V_2 \cdot \cos 2\phi + V_3 \cdot \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{b'} \sum_{\phi} (b' - b'_0) \cdot (V_1 \cdot \cos \phi + V_2 \cdot \cos 2\phi + V_3 \cdot \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{\theta} \sum_{\phi} (\theta - \theta_0) \cdot (V_1 \cdot \cos \phi + V_2 \cdot \cos 2\phi + V_3 \cdot \cos 3\phi) \\
 & + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} \sum_{\phi} K_{\theta\theta'\phi} \cdot (\theta - \theta_0) \cdot (\theta' - \theta'_0) \cdot \cos \phi + \sum_{i>j} \frac{q_i \cdot q_j}{\epsilon \cdot r_{ij}} + \sum_{i>j} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right)
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Los tres primeros términos son los que representan la energía potencial de valencia debido al desplazamiento del equilibrio de la distancia de enlace llamado b , θ son los ángulos de enlace y ϕ las torsiones. El cuarto término del sumatorio describe la contribución a la energía potencial de desplazamientos de los enlaces fuera del plano. Es insignificante en el caso de los ácidos dicarboxílicos ya que son cadenas lineales. Los siguientes

seis sumatorios dobles y triples, constituyen los términos cruzados de la energía potencial de valencia, del acoplamiento entre las distancias de enlace, los ángulos de enlace y las torsiones.

Los dos últimos términos de energía representan el potencial total de las interacciones intermoleculares: las interacciones electrostáticas modelizadas por un potencial coulombiano y las fuerzas de Van der Waals regidas por un potencial de Lennard-Jones del tipo de la ecuación [2.13].

$$V(r) = 4 \varepsilon [(\sigma/r)^9 - (\sigma/r)^6] \quad [2.13]$$

Estas dos últimas contribuciones lógicamente no se tienen en cuenta en el caso de la molécula aislada.

En definitiva la molécula se considera como un bloque rígido, se afina el ángulo de torsión entre el grupo carboxilo y la cadena para cada extremo de la cadena. En el caso en que la molécula no sea centrosimétrica se afinaran dos ángulos de torsión. Ese ángulo de torsión será determinante para la correcta unión de los enlaces de hidrogeno entre los grupos carboxilos que se encuentran cara a cara entre las distintas cadenas.

El bloque rígido tiene ocho grados de libertad, tres traslaciones y tres rotaciones y dos ángulos de torsión. En el caso de moléculas centrosimétricas serán siete.

Posteriormente el bloque rígido se inserta en la celda cuyas dimensiones se han determinado previamente, y debido a los elementos de simetría del grupo espacial, los bloques rígidos simétricos se colocan automáticamente en la celda. A continuación el bloque rígido y sus simétricos se mueven dentro de la celda mediante la variación de los ocho grados de libertad con una simulación de Monte Carlo durante varios ciclos.

La intensidad calculada a partir de posiciones atómicas en cada paso del cálculo, se compara con las intensidades del difractograma experimental. Al final de cada ciclo se selecciona la solución que posee mejor acuerdo. Una buena estructura se puede encontrar en casi todos los finales de ciclo.

2.5.3. Afinamiento estructural combinado con una minimización energética

La estructura de la solución encontrada es afinada por el método de Rietveld ^[19]. El afinamiento Rietveld consiste en maximizar el acuerdo entre el difractograma calculado y el medido, teniendo en cuenta las intensidades de las reflexiones de Bragg. Estas intensidades, por definición, están relacionadas con la estructura y las posiciones atómicas en la red, pero también dependen de factores experimentales como la agitación térmica y la orientación preferencial. La orientación preferencial ha sido un parámetro relevante en los afinamientos de los ácidos dicarboxílicos y se tratará posteriormente. La agitación térmica se modeliza mediante un factor de temperatura isotrópico global U_{iso} .

Así, el afinamiento Rietveld se inicia con los parámetros de entrada del afinamiento Pawley, y se afinan las 3 traslaciones y 3 rotaciones del bloque rígido, las dos torsiones de los grupos carboxilos, el factor de la temperatura global y la orientación preferencial. En general, los parámetros de red en el afinamiento Rietveld, ya no varían significativamente una vez que la estructura ha sido determinada ^[20].

A continuación, se realiza una nueva minimización de la energía utilizando el campo de fuerzas COMPASS, como en el caso de la molécula aislada, pero esta vez teniendo en cuenta las interacciones intermoleculares. Cabe señalar que desde el punto de vista de la minimización de la energía, las distintas moléculas de la celda ya no se consideran como bloques rígidos a diferencia del afinamiento Rietveld, ya que también se consideran los átomos constituyentes, de tal forma que se aprovechan al máximo las interacciones inter e intra moleculares, con el fin de conseguir la configuración energética más favorable.

Estos dos métodos son complementarios, de hecho el afinamiento Rietveld ^[19] se diseñó para reducir al mínimo los factores de acuerdo, pero sin tener en cuenta las interacciones moleculares; en cambio al reducir al mínimo la energía se mejora la posición de las moléculas y las interacciones moleculares pero a expensas del acuerdo entre el difractograma calculado y el observado. Por tanto hay que buscar un compromiso entre ambos. Se han utilizado de forma alternada, es decir un cálculo Rietveld y a continuación una minimización energética y así sucesivamente.

Por lo tanto, el afinamiento Rietveld y la minimización de la energía son alternados varias veces hasta que los factores de acuerdo y la energía potencial total converjan a un mínimo. En la mayoría de las estructuras que se resolvieron se ha observado esta convergencia. Sin embargo, en caso de conflicto, el mejor acuerdo entre los difractogramas de difracción de rayos X experimental y teórico fue el factor decisivo para la determinación estructural.

La energía total determinada para la estructura estudiada después de minimización, es la suma de las interacciones inter- e intramoleculares para las Z moléculas de la red cristalina. En este trabajo, los datos de energía se reducirán a una molécula para ser comparados entre las diferentes estructuras determinadas. A partir de estos valores, es posible calcular la energía reticular de la forma cristalina, eliminando la contribución energética, y compararla con la entalpía de sublimación determinada a temperatura ambiente.

2.6. Consideraciones en la resolución de las estructuras de polvo

A pesar de que obtener un difractograma de rayos X por el método de polvo de buena calidad es relativamente sencillo, se han encontrado diferentes problemas en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono que enunciamos a continuación.

a) Formas polimórficas únicas

Obtener formas polimórficas únicas para ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, no es evidente. Normalmente suele obtenerse una mezcla de formas con una de ellas mayoritaria y otra minoritaria. Después de probar con múltiples disolventes, como se describirá en el capítulo 3, se concluye que es muy difícil conseguir fases polimórficas únicas. En la tabla 2.2 se presenta el resumen de como se han tratado las muestras en polvo de ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono para posteriormente utilizarlas en la difracción de rayos X en polvo y resolver su estructura.

ÁCIDOS	Método	Forma	Método	Forma	Método	Forma
$C_{11}H_{20}O_4$	producto comercial	β	fusión y templado	α	-	-
$C_{13}H_{24}O_4$	producto comercial	β	fusión y templado	α	-	-
$C_{15}H_{28}O_4$	tratamiento térmico	β	producto comercial	α	tratamiento térmico	γ

Tabla 2.2. Métodos utilizados para obtener fases únicas o mayoritarias para posteriormente realizar la difracción de rayos X en polvo.

b) Solapamiento de picos

A pesar de intentar conseguir formas polimórficas únicas en algunos casos no ha sido posible, y obtenemos una forma polimórfica mayoritaria y otra minoritaria. En este caso se excluyen las reflexiones de la minoritaria y se realiza la determinación estructural solo con la fase mayoritaria. Estas exclusiones han sido posibles ya que se conocen muy bien las posiciones de las reflexiones de las dos fases que entran en juego y además las reflexiones principales de las dos fases no se solapan. Las zonas excluidas se observarán en algunas figuras del capítulo 4 (ver figura 4.20) donde se muestran los difractogramas de polvo.

En el caso excepcional en que alguna reflexión de la fase α y β se solapen no se puede distinguir a que fase pertenece y por tanto se deja esa reflexión sin excluir.

c) Impurezas

Todas las muestras utilizadas para realizar la difracción de rayos X en polvo tienen una gran pureza tal como se ha descrito en este capítulo, pero a pesar de todo, como en ningún caso la pureza de las muestras utilizadas es del 100% es posible que exista alguna reflexión debido a alguna impureza como por ejemplo la que surge entorno a 4° en theta para el $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$.

d) Orientación preferencial

Hay que recordar que debido a las condiciones experimentales de medida es decir geometría Debye –Sherrer, y utilizando un capilar que gira de forma constante ya de entrada, se minimizan muchísimo los efectos de orientación preferencial pero a pesar de todo se deben tener en cuenta en el afinamiento.

En el momento de realizar los afinamientos Rietveld combinados con la minimización energética, la orientación preferencial ha resultado el parámetro más crítico a tratar, ya que pequeñas variaciones en la orientación preferencial repercutían mucho en el resultado final del afinamiento. Sí se escogía una orientación preferencial inadecuada el valor de R_{wp} aumentaba y además influía mucho en parámetros geométricos de las cadenas como los ángulos de torsión en los extremos de la misma.

La orientación preferencial surge cuando hay una tendencia en los *crystalitos* de la muestra en polvo a orientarse en una dirección dada. Por lo tanto, la intensidad de algunas reflexiones de Bragg es mayor, mientras que la de los demás se reduce ^[21].

Para modelizar los efectos producidos por la orientación preferencial, las intensidades de las reflexiones individuales son multiplicadas por un factor que P_K que depende de la dirección de los planos K que producen la reflexión y de la dirección de orientación preferente de los *crystalitos*.

La orientación preferencial en la fase SOLVE de la resolución estructural viene modelizada por la Ecuación de March-Dollase ^[22] y en la etapa de afinamiento Rietveld por la de Rietveld-Toraya ^[19-23], ecuaciones [2.14] y [2.15] respectivamente.

$$P_k = [R_0 \cos \alpha + \sin^2 \alpha / R_0]^{-3/2} \quad [2.14]$$

$$P_k = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha^2) \quad [2.15]$$

siendo α el ángulo en radianes entre la reflexión de Bragg k y la dirección de orientación preferencial. En las dos ecuaciones hay unos parámetros de orientación preferencial a^* , b^* y c^* que definen la orientación preferencial expresada en coordenadas fraccionarias respecto a la red recíproca, además de R_0 , G_1 y G_2 que son parámetros ajustables. Los parámetros R_0 , G_1 y G_2 normalizados entre cero y uno que dan una idea del porcentaje de *crystalitos* orientados preferencialmente.

La metodología de trabajo ha consistido en realizar el SOLVE donde se utiliza la modelización de la orientación preferencial por medio de la ecuación de March-Dollase. En la siguiente etapa que es el afinamiento Rietveld, los primeros parámetros a afinar y únicos han sido los de la orientación preferencial junto con el factor de agitación térmica isotrópico.

Empezamos dando valores iniciales de orientación bajos del tipo: $a^*=1$, $b^*=1$, $c^*=0$, $G_1=0$ y $G_2=1$; y así sucesivas combinaciones hasta conseguir minimizar Rwp al máximo. Después de muchos intentos, una vez que se ha obtenido un ajuste razonable, se fijan todos los parámetros referentes a la orientación preferencial y el factor de temperatura, y progresivamente se afina el resto de parámetros. En el último estadio se afinan todos los parámetros simultáneamente.

2.7. Técnicas espectroscópicas

La espectroscopía consiste en el estudio detallado de la interacción de la luz con la materia y actualmente se ha convertido en una herramienta muy importante para la caracterización de materiales.

Las espectroscopías de Infrarrojo y Raman permiten el estudio de conformaciones y defectos moleculares. Son técnicas complementarias ya que las vibraciones inactivas en una de ellas son activas en la otra. Un modo de vibración es activo en Infrarrojo cuando hay un cambio en el momento bipolar durante la vibración de la molécula, mientras que un modo de vibración es activo en Raman cuando hay un cambio de polarización de la molécula.

Las moléculas poseen vibraciones del orden de 10^{14} s^{-1} , utilizando la relación $\lambda\nu = c$, encontramos que la longitud de onda es aproximadamente $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Si observamos el espectro electromagnético, la región en la cual aparece esta longitud de onda es la infrarroja. La absorción de la radiación infrarroja por una molécula orgánica típica da lugar a la excitación de modos vibracionales, rotacionales y de flexiones, provocando cambios en los niveles energéticos.

El grado en que la radiación es absorbida al pasar a través de un medio homogéneo se expresa en términos de absorbancia, que se expresa en términos del cociente entre la intensidad de la radiación incidente y la absorbida. Además se rige por la ley de Lambert-Beer.

Un interferómetro de Michelson es el corazón de los espectrómetros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), el cual está constituido esencialmente por un divisor de haz (*beamsplitter*), un espejo fijo y un espejo móvil. La señal que recibe el detector en el interferómetro de Michelson corresponde a la transformada de Fourier de la distribución espectral de la fuente infrarroja en estudio. Esta señal recibe el nombre de *interferograma* que se obtiene midiendo la señal del detector en función de la diferencia de camino óptico entre los dos haces del interferómetro.

Un equipo estándar consta de dos fuentes de radiación electromagnética, un láser monocromático y la fuente de I.R., tal como se observa en la figura 2.5.

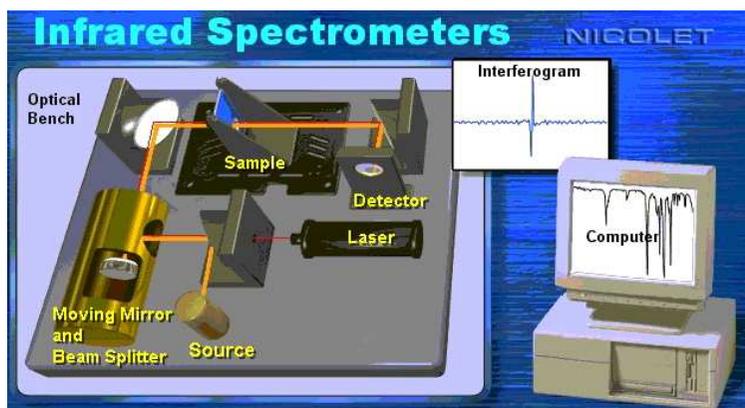


Figura 2.5. Esquema de un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier.

Nuestras medidas experimentales se han realizado en los SCT-UB utilizando un espectrómetro de FTIR Bomem DA3. Todas las muestras utilizadas fueron en polvo y las medidas se realizaron a temperatura ambiente. El rango de análisis ha comprendido entre 4000 y 450 cm^{-1} , siendo la resolución de 4 cm^{-1} .

Todas las medidas se han realizado usando un accesorio de reflexión difusa (DRIFT) y se ha hecho en vacío. El detector empleado fue un MCT y cada espectro se obtuvo con un promedio de 100 *scans*.

La espectroscopia Raman se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir luz monocromática sobre él, una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material utilizado e independientes de la luz incidente. En la difusión Raman los fotones cambian de dirección y de frecuencia por eso es una dispersión inelástica. Los cambios de frecuencia observados en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a variaciones de energía que se traducen en cambios de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula.

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva y además no requiere ninguna preparación adicional de la muestra y es complementaria a FTIR.

El equipo utilizado fue un Espectrómetro Raman por transformada de Fourier Bruker RFS 100/S disponible en la Universidad de Jaén que se utilizó de forma puntual durante la estancia en el LEC.

2.8. Referencias

1. R. Courchinoux, N.B. Chanh, Y. Haget, T. Calvet, E. Estop, M.A. Cuevas- Diarte, *J.Chim. Phys.* 1989, 86 (3), 561.G.M. Sheldrick, sadabs, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany (1997).
2. G.M. Sheldrick, shelxl-97. Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany (1997).
3. A.L. Spek, platon. A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands (2003).
4. *Mercury 2.2 software* de Cambridge database, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>.
5. Xavier Alcobé, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona , 2007.
6. M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec, *J. Appl. Cryst.* 26, 563 (1993).
7. T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton, Y. Wu, *J. Appl. Cryst.* 26 (1993), 180-184.
8. *Win_CRISDR software*, http://fazil.rajabalee.free.fr/delphi_an.htm.
9. *Win_CELREF software*, http://fazil.rajabalee.free.fr/delphi_an.htm.
10. DICVOL modulo software A. Boulfif, 1991.
11. X-CELL modulo software Neumann, 2003.
12. *Materials studio 4.0*, de Accelrys 2005, <http://accelrys.com/products/materials-studio/>
13. G.S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* 1981, 4, 357-361.
14. FULLPROF *software*, J. Rodríguez-Carvajal, 1990.
15. G.Caglioti, A.Paoletti and F. P. Ricci, 1958. Nuclear Instruments, 3, 223.
16. L. W. Finger, D. E. Cox & A. P. Jephcoat (1994). *J. Appl. Cryst.* 27, 892-900.
17. H. Sun , *J. Phys. Chem. B*, 102, 7338 (1998).

18. H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71 (1969).
19. B.L. McCusker, R. B.Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* (1999).32,36-50.
20. R.A.Young, *The Rietveld Method* , IUCr Monographies of Crystallography **5**, Oxford University Press, Oxford (1993).
21. W.A. Dollase, *J. Appl. Cryst.*, 19, 267-272 (1986).
22. H.Toraya and F Marumo. *Mineral. J.*, 10, 211 (1981).
23. S. Kirkpatrick and C. D. Gelatt and M. P. Vecchi, Vol 220, Number. 4598,671-680, 1983.

Capítulo 3

POLIMORFISMO DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

3.1. Introducción

Un polimorfo se ha definido como “una fase sólida cristalina de un compuesto dado que resulta de la posibilidad de por lo menos dos ordenamientos cristalinos de las moléculas que componen dicho compuesto en el estado sólido” [1].

Polimorfos diferentes tienen estructuras diferentes y, por tanto, cada uno es un único material con sus propiedades físicas y químicas. En un sistema polimórfico, la cristalización puede dar lugar a una mezcla de formas cristalinas, por lo que el conocimiento de los procesos que gobiernan la nucleación, crecimiento de cristales, y su transformación es esencial.

El polimorfismo es común en compuestos orgánicos como son los ácidos dicarboxílicos. Y el polimorfismo de los ácidos dicarboxílicos de cadena corta ha sido ampliamente estudiado, no sucede lo mismo en el caso de cadenas más largas.

De forma general podemos decir que la bibliografía muestra que a partir del $C_7H_{12}O_4$ los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono son monoclinicos con dos formas polimórficas, una forma β de grupo espacial C_2/c y otra forma α de grupo espacial $P2_1/c$. A partir del $C_8H_{14}O_4$ los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono son monoclinicos con una única forma polimórfica α de grupo espacial $P2_1/c$ [2-3-4].

3.2. Métodos de cristalización

Algunos autores como Housty *et al.* (1964) [5] utilizaron el método Bridgman para cristalizar ácidos dicarboxílicos pero sobre todo de cadenas cortas. En un crisol de forma cilindro-cónica se introduce la muestra y se hace deslizar lentamente por el interior del eje de un horno vertical en el que se establece un gradiente de temperatura, levemente por encima y por debajo del punto de fusión de la muestra a fundir. El proceso

consiste en provocar la fusión de la muestra y posteriormente una cristalización muy lenta de la misma.

También en trabajos previos ^[5-6-7-8-9-10-11] se realizaron cristalizaciones de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados de cadena larga por el método de evaporación con diferentes solventes, fundamentalmente: acetato de etilo, ácido acético, acetona y metanol.

Después de analizar los trabajos previos sobre cristalización de ácidos dicarboxílicos y realizar múltiples experimentos, se optó por efectuar un estudio sistemático de métodos de cristalización de ácidos dicarboxílicos de cadena larga, ya que resultó muy difícil obtener monocristales de estos compuestos. Este estudio comprende dos objetivos. En primer lugar, analizar la influencia del método de cristalización en el polimorfismo de esta familia. En segundo lugar, obtener monocristales de suficiente tamaño para la resolución estructural ya que esta no es conocida para los ácidos con número par de átomos de carbono superior a doce, a excepción de la del ácido octadecanóico. Esta parte del trabajo se realizó fundamentalmente durante una estancia en el Laboratorio de Estudios Cristalográficos (LEC) de Granada con la ayuda y supervisión del Dr. Duane Choquesillo al que estamos muy agradecidos.

Todos los métodos de cristalización utilizados, a excepción del método hidrotermal están basados en la reducción de solubilidad. Esencialmente se han utilizado cuatro métodos de cristalización que son: 1) Evaporación de solventes a distintas temperaturas, 2) Cristalización por difusión de vapor, 3) Mezcla líquido – líquido y 4) Método hidrotermal.

Para llevar a cabo este estudio, previamente se realizó un estudio cualitativo de la solubilidad de los ácidos estudiados.

3.2.1. Estudio de la solubilidad

Se han realizado experimentos de solubilidad con el fin de conocer los disolventes más favorables para los ácidos dicarboxílicos ^[12,13].

Se han escogido dos ácidos dicarboxílicos, el $C_{13}H_{24}O_4$ y el $C_{20}H_{38}O_4$, uno con número par y otro impar de átomos de carbono, uno de cadena más corta y otro más larga. Se utilizaron unos viales de 2 ml en los que se incorporó un alícuota del ácido dicarboxílico aunque esa cantidad no se pesó. A continuación se agregó el disolvente en cantidades de 50 μ l en 50 μ l hasta 400 μ l aproximadamente, y se agitó manualmente con el fin de disolver la muestra. Esta experiencia de disolución se realizó a temperatura ambiente. A continuación se presenta la tabla 3.1 con los resultados obtenidos.

Disolvente	Acrónimo	Punto de ebullición(°C)	$C_{13}H_{24}O_4$	$C_{20}H_{38}O_4$
Éter	DET	35	Soluble	Soluble
Pentano	PEN	36	No Soluble	No Soluble
Diclorometano	DCM	41	No soluble	No soluble
Acetona	ACE	56	Soluble	No Soluble
Metil Acetato	MAC	58	No Soluble	No Soluble
Cloroformo	CLF	61	Soluble	Soluble
Metanol	MET	65	Soluble	Soluble
Tetrahidrofurfano	THF	65	Soluble	Soluble
Diisopropil eter	DIE	68	Soluble	No Soluble
Hexano	HEX	69	No Soluble	No Soluble
Acetato de Etilo	ETA	77	No Soluble	No Soluble
Etanol	EOH	78	Soluble	No Soluble
Benceno	BZN	80	No Soluble	No Soluble
Butanona	BNA	80	Soluble	No Soluble
Isopropanol	ISP	82	Soluble	No Soluble
Acetonitrilo	ACN	82	No Soluble	No Soluble
1,2 Dicloroetano	DCE	84	No Soluble	No Soluble
1-Propanol	1PR	97	Soluble	No Soluble
Heptano	HEP	98	No Soluble	No Soluble
Isooctano	ISO	99.9	No Soluble	No Soluble
Agua	H ₂ O	100	No soluble	No Soluble
Nitrometano	NME	101	No Soluble	No Soluble
Tolueno	TOL	111	No Soluble	No Soluble
Ácido acético	ACT	118	Soluble	No Soluble
n-Butanol	BUT	125	Soluble	No Soluble
Octano	OCT	125	No Soluble	No Soluble
Clorobenceno	CLB	132	No Soluble	No Soluble

Tabla 3.1. Solubilidad cualitativa para los ácidos dicarboxílicos $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$ en disolventes ordenados de menor a mayor punto de ebullición.

También se realizó el mismo tipo de experimento de disolución calentando a diferentes temperaturas cuando la muestra no fuera soluble en algún disolvente a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la tabla 3.2.

Disolvente	Acrónimo	Punto de ebullición (°C)	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	C ₂₀ H ₃₈ O ₄
Metil Acetato	MAC	58	Soluble a 50°C	Soluble a 50°C
Acetato de Etilo	ETA	77	Soluble a 50°C	Soluble 70°C
Etanol	EOH	78	Soluble	Soluble a 50°C
Butanona	BNA	80	Soluble	Soluble a 50°C
Acetonitrilo	ACN	82	Soluble a 50°C	Soluble a 80°C
Isopropanol	ISP	82	Soluble	Soluble a 50°C
1,2 Dicloroetano	DCE	84	Soluble a 60°C	No Soluble
1-Propanol	1PR	97	Soluble	Soluble a 50°C
Nitrometano	NME	101	Soluble a 80°C	No Soluble
Tolueno	TOL	111	Soluble a 80°C	Soluble a 80°C

Tabla 3.2. Solubilidad cualitativa para los ácidos dicarboxílicos C₁₃H₂₄O₄ y C₂₀H₃₈O₄ aumentando la temperatura progresivamente desde 30°C hasta 80°C.

Los solventes que no aparecen en la tabla 3.2 corresponden al caso en que alguno de los dos ácidos era insoluble en dicho solvente o en el caso en que se calentaron por debajo del punto de ebullición del solvente y aún así no se disolvió la muestra.

3.2.2. Cristalización por evaporación de solventes

Todos los viales utilizados para el estudio de la solubilidad se dejaron evaporar a temperatura ambiente durante un día y posteriormente se mantuvieron a una temperatura constante de 5°C. Después de transcurridos dos días y con una velocidad de evaporación rápida, ya que los tapones no estaban cerrados herméticamente, se obtuvieron algunos cristales con morfología en forma de láminas.

A partir de ahora por simplicidad denotamos C11, C13, C15, C16, C18 y C20 para los ácidos $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$, $C_{15}H_{28}O_4$, $C_{16}H_{30}O_4$, $C_{18}H_{34}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$ respectivamente. A esta notación le añadimos el acrónimo del disolvente para establecer una referencia. Así C13ACE denota el ácido C13 con acetona como disolvente.

En las muestras C13ACE, C13ACN, C13MET y C20DET se obtuvieron cristales y se realizaron unas fotografías con la lupa que se muestran en las figuras 3.1.a), b), c) y d).

Las fotografías se hicieron con los aumentos $2\times 3z$ y $2\times 5z$, también se realizó una equivalencia de los aumentos a área en nanómetros de un cristal representativo.

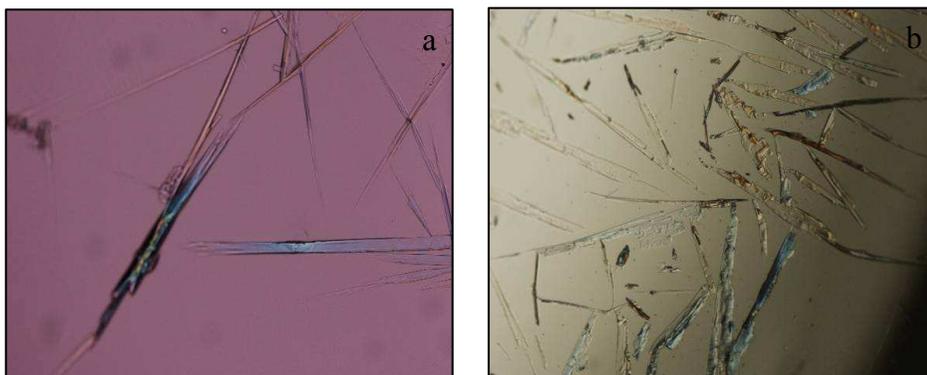


Figura 3.1. (a) C13ACE $2\times 3z$ ($16\times 132\text{ nm}^2$) (b) C13ACN $2\times 3z$ ($15\times 60\text{ nm}^2$)

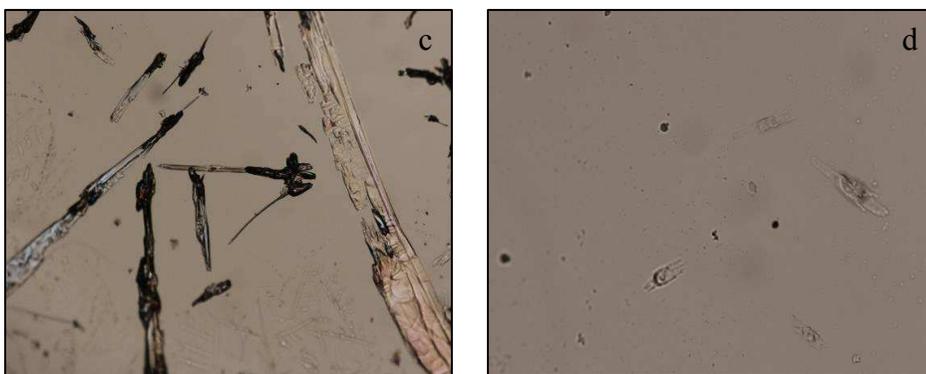


Figura 3.1. (c) C13MET $2\times 3z$ ($44\times 126\text{ nm}^2$) (d) C20DET $2\times 5z$ ($13\times 32\text{ nm}^2$)

En las tres primeras fotografías obtenemos unas láminas muy finas. En la cuarta los cristales son de muy baja calidad. El tamaño de los cristales obtenidos no fue suficiente para tomar datos en el difractómetro.

En algunos casos el disolvente se evaporó totalmente antes de obtener cristales como en los casos: C13DCM, C13CLF, C13THF, C13BNA, C13EOH, C13ACE, C13DET, C20DCM, C20DCE, C20PEN, C20THF, C20DET, C20CLF y C20HEX.

3.2.2.1. Cristalización por evaporación de solventes a diferentes temperaturas

En este método de cristalización se utilizaron cuatro procedimientos diferentes, que describiremos a continuación.

En viales de 2 ml se añadió una alícuota de ácido dicarboxílico y se disolvió manualmente. Se utilizaron 27 disolventes diferentes, los mencionados en la tabla 3.1. Se dejaron evaporar lentamente a una temperatura de 5°C y a temperatura ambiente. Debido a que se probó con diferentes ácidos dicarboxílicos el número de experimentos fue alto, más de cien.

Los mejores cristales se obtuvieron en el caso del C11 utilizando como disolvente el ácido fórmico a temperatura ambiente. Se obtuvo la forma β . El C13 se disolvió en benceno evaporándose a 5°C y también cristalizó la forma β , al igual que a partir de la disolución en isopropanol a 5°C y por disolución en ácido acético a temperatura ambiente. En todos los casos el tiempo de evaporación ha sido de varios días. Un ejemplo durante el proceso de disolución- evaporación para el C13 se muestra en la figura 3.2. Todos los cristales obtenidos por este método corresponden a la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono. En ningún caso se han obtenido de la forma α .



Figura 3.2. Imagen de los experimento de disolución- evaporación para el C13.

Otro tipo de experiencia consistió en disolver C13 en un volumen determinado de nitrometano a 80°C. Parte de esta disolución se diluyó al 50% con el mismo disolvente y se vertieron diferentes volúmenes de las dos disoluciones (la diluida y la sin diluir) en un portamuestras del tipo “limbro plate” tal como se muestra en la figura 3.3, añadiendo aproximadamente 1ml de aceite mineral y manteniéndola en una cámara fría a 5°C aproximadamente. También se realizó el mismo experimento pero en dos viales de 2ml a temperatura ambiente. El objetivo era conseguir que la evaporación fuera todavía más lenta. Esta técnica no dio ningún resultado destacable.



Figura.3.3. Dispositivo de cristalización por disolución-evaporación del $C_{13}H_{24}O_4$ utilizando aceite mineral.

La misma técnica de cristalización por evaporación se realizó usando capilares de diámetros 0,7 mm y 1,2 mm. El objetivo era realizar la evaporación todavía más lentamente. Se disolvió la muestra y después se

introdujo en un capilar por capilaridad. Se cerró uno de los extremos y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente y a 5°C. La evaporación se mantuvo durante varios días.

En general, utilizando capilares los resultados no ha sido buenos aunque en algún caso se obtuvo alguna lamina muy delgada tal como se observa en las figuras 3.4.a) y b) donde se muestran capilares con cristales de C13.

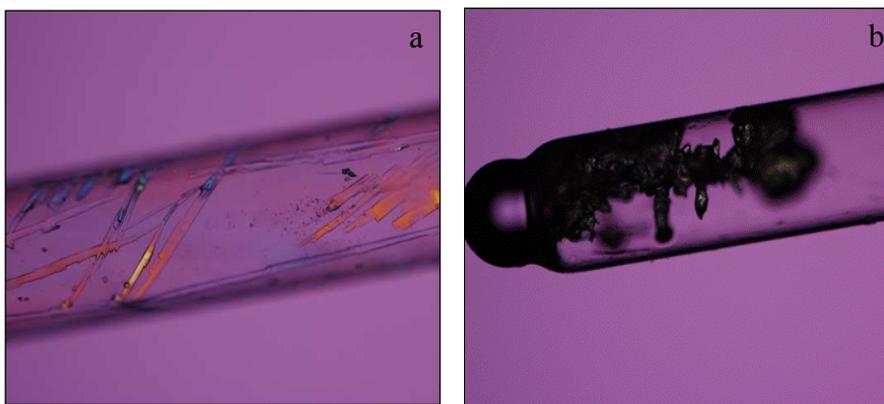


Figura 3.4. (a) Cristales de C13ACE (3z2x) (b) Cristales de C13ETA (3z2x).

Alternativamente se optó por diluir la disolución para disminuir los núcleos de cristalización o que el proceso de cristalización fuera más lento [12].

Para ello se trabajó con cuatro concentraciones de disolución diluida al 100%, 75%, 50% y 25%. Se aplicó la relación $V_c \cdot C_c = V_d \cdot C_d$, siendo V_c el volumen de disolución concentrada, C_c la concentración de disolución concentrada, V_d el volumen disolución diluida y C_d la concentración de disolución diluida.

Se realizaron experimentos con las muestras siguientes: C13ISP, C13BNA, C131PR, C13EOH y C13DCE para el C13 y C20DCE, C20EOH, C20ISP y C201PR para el C20.

Todas las disoluciones se introdujeron en unos viales de 2ml tapadas y se mantuvieron a 5°C durante varios días. Mediante esta técnica no se ha obtenido ningún cristal de buena calidad.

3.2.3. Cristalización por difusión de vapor

La cristalización por difusión de vapor se realizó utilizando dos métodos diferentes: 1) Seta de cristalización y 2) Técnica de “insertos”.

3.2.3.1. Seta de cristalización

Existen diferentes métodos de cristalización por difusión de vapor que pretenden una precipitación lenta a partir de una disolución [14,32]. Cuatro de los más usados se esquematizan en la figura 3.5.

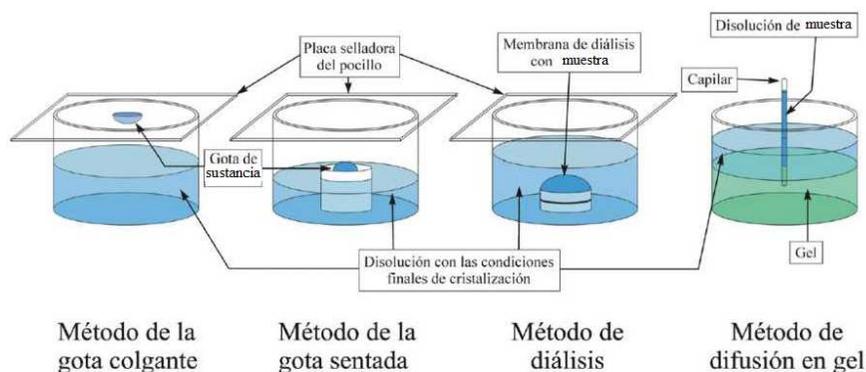


Figura 3.5. Esquema de diferentes métodos de cristalización por difusión de vapor [36].

Uno de los métodos más comúnmente utilizados para realizar cristalizaciones por difusión de vapor, es el llamado “gota sentada” (sitting drop) que implica una gota que contiene la sustancia a cristalizar disuelta. Inicialmente, la gota de la disolución contiene una concentración

insuficiente para la cristalización, pero a medida que se evapora el antisolvente de la disolución del reservorio y se trasfiere a la gota aumenta la concentración del antisolvente en la gota llegando a un nivel óptimo para la cristalización. Dado que el sistema está en equilibrio, estas condiciones óptimas se mantienen hasta que la cristalización es completa.

En nuestro caso, hemos realizado experiencias de gota sentada pero utilizando un dispositivo de seta de cristalización de la casa comercial Triana ^[31]. Primero se efectuó el experimento con C13 y C20, y después con el resto de los ácidos. Antes de realizar el experimento hay que revisar bien en qué solventes son solubles los ácidos y en cuales no. Además hay que tener presente el punto de ebullición de los mismos. Debe escogerse un antisolvente con un punto de ebullición menor que el del solvente para que la evaporación del antisolvente sea más rápida que la del solvente y así se difunda lentamente el antisolvente en este último.

También es conveniente que el solvente sea miscible con el antisolvente para una correcta difusión de vapor del antisolvente en el solvente ^[14]. La seta de cristalización es un dispositivo que consta de una placa Petri con varios micropuentes (microbridges) tal como se observa en la figura 3.6, los cuales tienen un reservorio con un volumen de unos 40µl en los que se depositarán unas gotas sentadas y un recipiente (vaso de precipitados) donde estará el antisolvente.

Los micropuentes y el recipiente donde se coloca el antisolvente están unidos por un orificio por el que puede difundir lentamente el vapor hasta la gota sentada. Todo el dispositivo se tapa con una placa de vidrio que se sella con grasa de vacío.



Figura 3.6. Imagen de una seda de cristalización.

El diseño de la seda permite controlar la velocidad de sobresaturación de la gota variando la concentración del producto a cristalizar en el disolvente. Este método tiene varias ventajas, ya que es un sistema multigotas que permite probar varias condiciones en un solo experimento. Es reproducible y permite controlar parámetros como el número y tamaño de los cristales obtenidos. También permite realizar el seguimiento in situ con un microscopio óptico ^[14, 31,32].

A modo de ejemplo se describe el experimento para el diácido C13. Se utilizó una seda de 8 posiciones y se colocaron unos micropuntos adheridos con grasa de vacío al vaso de precipitados. En los micropuntos se colocó las gotas sentadas y el reservorio central de la seda se llenó de antisolvente que en este caso era 1ml de hexano.

Se prepararon previamente unas disoluciones con diferentes solventes, de las cuales posteriormente se extrajeron las gotas sentadas que se colocaron en los micropuntos. Para el C13 se usaron las siguientes: C13ACN, C13ISP, C131PR, C13BUT, C13BNA, C13EOH y C13ETA.

Se selló la seta herméticamente con grasa de vacío y se mantuvo a 10°C durante diez días aproximadamente. Cuando se evaporó todo el hexano se obtuvieron cristales para los casos siguientes: C13ETA, C13ISP, C13ACN y C131PR los cuales se muestran en la figura 3.7.

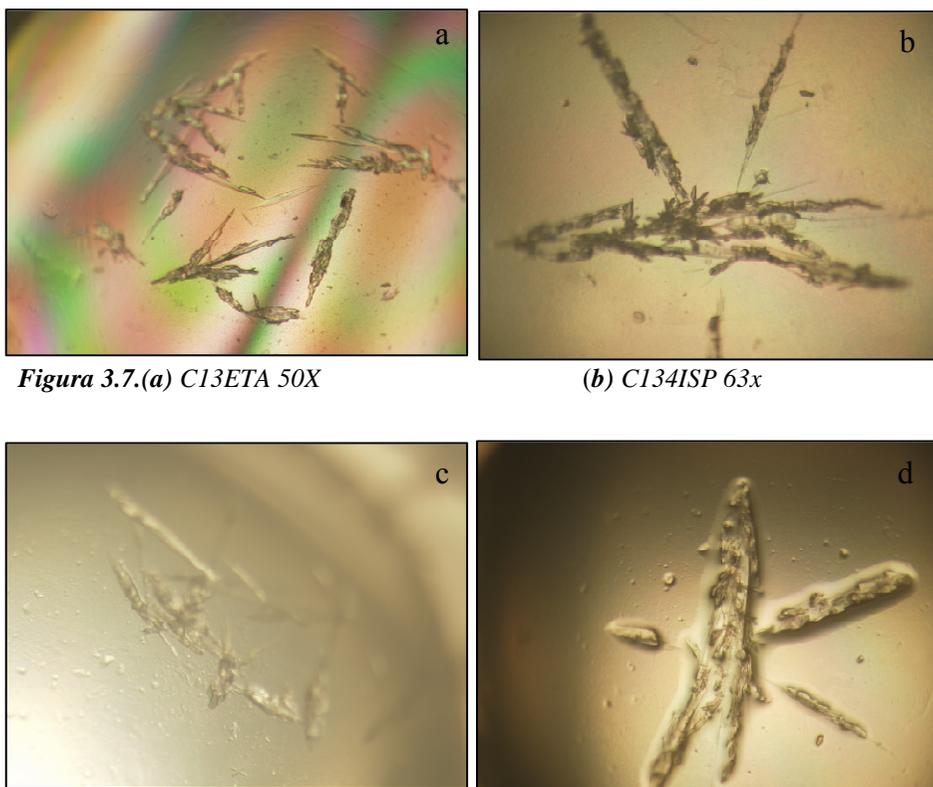


Figura 3.7.(a) C13ETA 50X

(b) C134ISP 63x

Figura 3.7. (c) C13ACN 63x

(d) C131PR 50x

El mismo experimento se realizó también con C20. El procedimiento fue totalmente análogo al anterior pero con distintos disolventes y antisolvente. Se montaron las gotas sentadas siguientes: C201PR, C20DCE, C20ISP, C20BNA, C20EOH, C20THF y C20MAC. Como antisolvente se utilizó 1ml de disiopropil eter. De forma análoga con setas de cristalización se trabajó con C11, C15, C16 y C18.

En general todas las setas de cristalización se dejaron evaporar hasta que acabó totalmente la cantidad de antisolvente, lo que sucede normalmente entre una semana y quince días.

Para el C13 con difusión de pentano en disolución de butanol se han obtenido cristales de buena calidad y para el C15 con difusión de hexano en disolución de metanol se obtuvo la forma α , aunque en este último caso los cristales no fueron de suficiente calidad para resolver su estructura.

Debemos destacar que a diferencia de lo que sucedía en el método de disolución –evaporación a diferentes temperaturas donde se favorecía la formación de la forma β , con la seta de cristalización se favorece la formación de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

En este trabajo se introduce la “novedad” de utilizar esta técnica de forma diferente a la “convencional” obteniendo un buen resultado, ya que se utilizan diferentes disolventes en una misma seta de cristalización, no un único disolvente con diferentes concentraciones que es lo habitual. La clave es utilizar disolventes con propiedades físico-químicas similares y de tal forma que no interactúen demasiado entre si durante su evaporación.

Además debe tomarse la precaución de que sean miscibles con el antivolvente que se difunde lentamente en forma de vapor. De esta forma, en un mismo experimento de cristalización se prueban simultáneamente distintas condiciones.

En general la seta de cristalización ha sido una técnica a través de la cual se han obtenido resultados satisfactorios.

3.2.3.2. Técnicas de “insertos”

En este caso se utilizaron unos viales de 4 ml con tapa colocando en su interior unos “insertos” que son similares a una punta de capilar de vidrio abierta por un extremo. La experiencia consistió en disolver la muestra en un disolvente y colocarla en el “inserto” y a su vez el inserto introducirlo

dentro del vial de 4 ml y cerrar el vial con la tapa. En el fondo del vial de 4 ml se sitúa un antisolvente que se evapora más fácilmente que el solvente del inserto y por tanto se va difundiendo lentamente el vapor dentro del inserto hasta crear una solución sobresaturada de forma que se favorezca la nucleación, tal como se observa en la figura 3.8.



Figura 3.8. Imagen del dispositivo de cristalización con “inserto”.

Para el caso del C13 utilizamos como antisolvente el pentano que tiene un punto de ebullición bajo, de 36°C. Como solventes se han probado ACE, ETA, ACN, BNA, CLF, DIE, DCM, EOH, MET, MAC, THF y ACT. Se introdujeron 200µl de disolución del C13 en el inserto y 400µl de pentano como antisolvente en el vial.

Se procedió de forma análoga para el C20. En este caso se utilizó como antisolvente la acetona con punto de ebullición de 56°C y el C20 se disolvió en CLF, DCM, MET, THF, EOH, ISP, MAC, 1PR, BNA y DCE. Para el C20 se utilizaron 100µl de disolución en el inserto y 200µl de acetona como antisolvente. Todos los viales se mantuvieron a 5°C durante quince días aproximadamente.

También se realizaron varios experimentos similares con el C11, C15 y C16. En algunos casos se probó la cristalización a temperatura ambiente. Este método ha resultado razonablemente eficaz y el mejor resultado se ha

obtenido con el C13 por difusión de diclorometano en disolución de metanol. De esta forma se obtuvieron cristales de la forma α .

De forma similar se utilizaron insertos con disoluciones en caliente, ya que se necesitó calentar para disolver totalmente el ácido dicarboxílico. En este caso se utilizó éter como antisolvente. Estas experiencias se mantuvieron a temperatura ambiente pero no se obtuvo ningún cristal adecuado.

Pero hay una consideración muy importante que hay que tener en cuenta. En realidad el éter no es un antisolvente para los ácidos dicarboxílicos. Eso quiere decir que los experimentos con éter no son de difusión de vapor de un antisolvente en un solvente. Se trata más bien de la difusión lenta de vapor de un solvente en otro solvente en el que para disolver los ácidos dicarboxílicos habitualmente hay que calentar.

3.2.4. Cristalización por difusión líquido – líquido

Se trata aquí de producir la difusión de un antisolvente líquido en una solución del ácido a cristalizar. Primero se disolvió la muestra en un disolvente dado y después se agregaron a esta disolución unas gotas de antisolvente. Las gotas se agregaron lentamente hasta que se observó turbidez en la solución. A partir de ese momento se deja de añadir antisolvente. Es fundamental que el disolvente y el antisolvente sean miscibles para crear la solución sobresaturada que favorezca la nucleación.

Después se tapó herméticamente la mezcla y se mantuvo a 5°C durante tres semanas aproximadamente y se esperó a que se evaporase el antisolvente, el cual debe tener un punto de ebullición mayor que el solvente de tal forma que el solvente se evapore más rápido que el antisolvente. Para el C13 y C20 se han utilizado las combinaciones que figuran en la tabla 3.3.

Este método de cristalización se probó de forma análoga para el C16 y C18, utilizando combinaciones de solventes y antisolventes similares a las del C13 y C20.

C13	Solventes	Antisolventes	C20	Solventes	Antisolventes
	ACT	TOL		DCE	ISO
	ACE	BZN		ISP	ACN
	THF	HEX		CLF	BZN
	MET	ISO		1PR	OCT
	MAC	BZN		MET	ISO
	DIE	ISO		THF	BZN
	BNA	TOL		DCM	HEX
	CLF	BZN		EOH	TOL

Tabla 3.3. *Combinación de solventes y antisolventes utilizados para el C13 y C20 respectivamente en cristalización por difusión líquido - líquido.*

Por este método de mezcla de solventes para los ácidos dicarboxílicos probados no se han obtenido buenos cristales a excepción del C18 con una disolución de tetrahidrofuran y utilizando como antisolvente pentano.

3.2.5. Método hidrotermal

En este método se introduce una cantidad determinada de ácido dicarboxílico en un tubo de ensayo, se añade agua destilada a la muestra, en la que es insoluble y se cierra el tubo de ensayo con un tapón de rosca. Se introducen 4 o 5 de estos tubos de ensayo simultáneamente con distintos ácidos en un recipiente cilíndrico hermético de acero, donde se puede controlar la presión y temperatura tal como se muestra en la figura 3.9.



Figura 3.9. Imagen del dispositivo de crecimiento hidrotermal.

La presión ejercida es proporcional a la cantidad de agua introducida en el recipiente, es decir, a más agua más presión. Se calienta el recipiente por encima de la temperatura de fusión de los ácidos dicarboxílicos introducidos y se va enfriando lentamente hasta temperatura ambiente. Al cabo de dos días aproximadamente se retiran los tubos y se recoge la muestra después de un filtrado.

Se ha utilizado este método para todas las muestras de ácidos dicarboxílicos estudiadas. Ha sido uno de los métodos en los que hemos obtenido mejores resultados y más rápidos, sobre todo para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

Los cristales son de buena calidad y se han podido obtener datos que permitieron resolver su estructura a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal para el C11 forma α , C13 forma α , C16 , C18 y C20 .

Por otro lado y de forma puntual se probó a hacer algún “seeding” (utilizando un cristal como germen o semilla) pero no se han obtenido buenos resultados, ya que no disponemos de medidas de solubilidad cuantitativas lo que dificulta escoger la concentración apropiada de la solución.

En la tabla 3.4 se resumen las muestras en las que se han obtenido cristales de buena calidad ya que se ha podido identificar la forma polimórfica por difracción de rayos X y en algunos casos resolver su estructura a partir de datos de monocristal.

Forma	Muestra	Método de cristalización	Disolvente/Antisolvente
β	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	Evaporación	Ácido fórmico/-
β	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	Difusión de vapor ^(c)	Acetato de etilo/éter
α	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	Hidrotermal	-
α	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	Evaporación	Acetato de etilo/-
β	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	Evaporación	Benceno/-
β	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	Evaporación	Ácido acético/-
β	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	Evaporación	Isopropanol/-
α	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	Hidrotermal	-
α	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	Difusión de vapor ^(b)	Metanol/Diclorometano
α	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	Difusión de vapor ^(a)	Butanol/Pentano
α	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	Difusión de vapor ^(c)	Metanol/éter
β	C ₁₅ H ₂₈ O ₄	Difusión de vapor ^(c)	Acetato de etilo/éter
α	C ₁₅ H ₂₈ O ₄	Difusión liquido-liquido	Metanol /Hexano
α	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	Hidrotermal	-
α	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	Difusión liquido-liquido	THF /Pentano
α	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	Hidrotermal	-
α	C ₂₀ H ₃₈ O ₄	Hidrotermal	-

Tabla 3.4. Resumen de las muestras en las que se han obtenido cristales de buena calidad y se ha realizado la medida de datos de difracción de rayos X de monocristal. Con respecto a la difusión de vapor (a) se utilizó la seta de cristalización (b) se utilizó la técnica de los “insertos” y (c) se utilizó difusión de vapor de solventes.

La figura 3.10 muestra como ejemplo un cristal de la forma α del C11 obtenido por el método hidrotermal con el que ha sido posible resolver su estructura a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal.

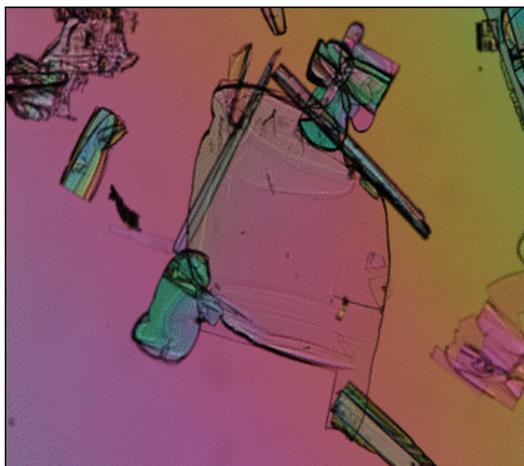


Figura 3.10. Cristales de la forma α del C11 obtenidos por el método hidrotermal. La lámina que se utilizó para resolver la estructura tiene unas dimensiones de 650 x 993 nm.

3.2.6. Consideraciones finales sobre la cristalización

Durante todo el estudio de la cristalización de los ácidos dicarboxílicos se han realizado un gran número de experimentos, aproximadamente unos doscientos y la morfología encontrada ha sido muy variada, con diferentes tipos de agregados cristalinos, laminas, agujas etc. La figura 3.11 resume una muestra representativa de las diferentes morfologías encontradas, donde las dos primeras figuras corresponden a experimentos de seta de cristalización (reseñando a pie de figura el solvente y antisolvente utilizado) y las dos ultimas corresponden a cristalizaciones por evaporación. En la figura 3.11.a) se pueden observar unos agregados dendríticos, en la figura 3.11.b) un gran número de agujas, en la figura 3.11.c) se observan unas laminas de diferentes tamaños que cristalizan a partir de un núcleo central y en la figura 3.11.d) unos agregados cristalinos con forma irregular.

En general los ácidos dicarboxílicos de cadena larga que han cristalizado, lo hacen con una morfología de agujas y láminas. Y los cristales de mejor calidad que se han utilizado para obtener datos de difracción de rayos X de monocristal todos tenían forma de lámina.



Figura 3.11.(a) C18 BNA, PEN



(b) C11 IPR, DCM

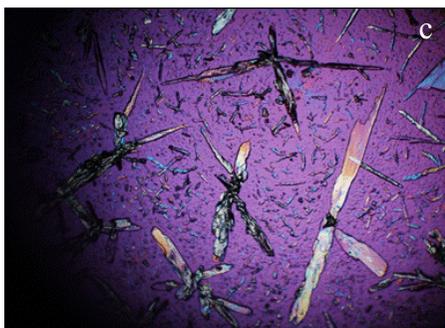
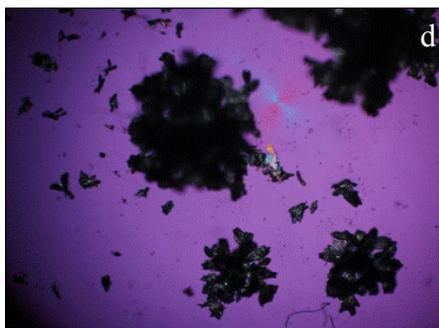


Figura 3.11(c) C11 THF



(d) C15 ETA

Después del análisis de los cristales obtenidos, no se puede afirmar que domine una morfología cuando se utiliza unos disolventes determinados o un método de cristalización en particular. No obstante se observa que en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, el método de evaporación de disolventes favorece la formación de la forma β , mientras que con la difusión de vapor y el método hidrotérmal se favorece la formación de la forma α , a excepción de cuando se utiliza éter en la difusión de vapor donde también se obtienen formas β .

3.3. Polimorfismo de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

Como se deduce en trabajos previos como el de Thalladi *et al.* (2000) ^[2], los ácidos dicarboxílicos de cadena corta con número par de átomos de carbono cristalizan, a partir del $C_4H_6O_4$, en una sola forma polimórfica reseñada bibliográficamente a temperatura ambiente. Esta forma polimórfica es llamada α y cristaliza en el grupo espacial $P2_1/c$. En este trabajo se ha constatado que para los ácidos dicarboxílicos de cadena larga con número par de átomos de carbono, desde el de diez al de veinte átomos de carbono, que existe únicamente la forma polimórfica α de grupo espacial $P2_1/c$.

Se han realizado múltiples experimentos de “fusión-templado” y de disolución evaporación con diferentes solventes, y se han caracterizado los productos resultantes por difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La conclusión es que la única forma polimórfica entre la temperatura ambiente y la fusión es la forma α . También se ha realizado algún DSC hasta 203K y no se ha observado ninguna forma polimórfica nueva.

Queda por comprobar si se obtiene algún polimorfo a más bajas temperaturas de igual modo que H.F. Fun *et al.* (2009) ^[15] obtuvieron una forma triclinica para el $C_6H_{10}O_4$.

Por otro lado, a partir de datos de espectroscopía infrarroja, Kaneko *et al.* (2003) ^[10] observaron cuatro formas polimórficas distintas en el $C_{20}H_{38}O_4$ denominadas A,B,C,y E por similitud con los ácidos carboxílicos. Sin embargo los polimorfos C y E podrían ser equivalentes a la forma β . Una transformación matricial permite obtener el grupo espacial $P2_1/a$ a partir del grupo $P2_1/c$ que estos autores proponen. No se ha encontrado ningún polimorfo con conformación *gauche* como el descrito por los autores citados como B, ni tampoco la forma A con subcelda $T\parallel$, que tiene una

cierta equivalencia con la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

3.3.1. Caracterización termodinámica

La calorimetría diferencial de barrido ha permitido estudiar y caracterizar las transformaciones existentes.

Para las muestras estudiadas, no se ha observado ninguna transición sólido– sólido en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

Aunque Asahi *et al.* (1984) ^[16] señalaron la existencia de polimorfismo a bajas temperaturas para el $C_{20}H_{38}O_4$ en este trabajo no se han observado nuevas formas polimórficas.

Para todas las muestras estudiadas se ha realizado un programa que comporta la fusión-cristalización-segunda fusión del material con el fin de determinar la potencial existencia de diferentes formas polimórficas, incluidas las metaestables.

La figura 3.12 muestra la primera y segunda fusión en el caso del $C_{20}H_{38}O_4$ que prácticamente coinciden y sin observar ninguna señal extra. Esta fusión corresponde a la fusión de la forma α .

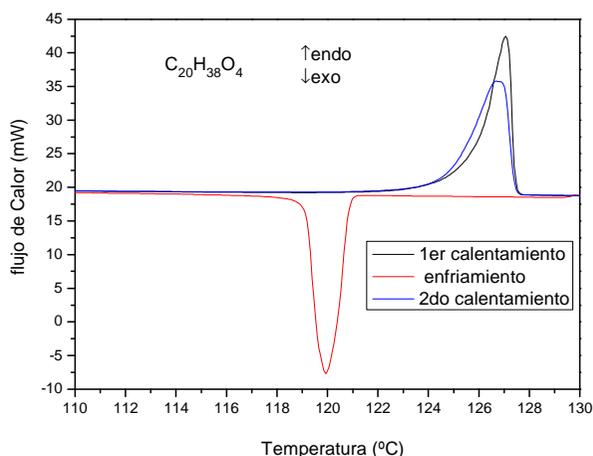


Figura 3.12. Diagrama de DSC del $C_{20}H_{38}O_4$ a 2K/min.

Los datos de temperaturas y entalpías de fusión encontrados en la literatura a veces son confusos, y las diferencias pueden ser atribuidas a muchos factores como la pureza de las muestras, el método de obtención de las muestras, etc. La tabla 3.5 muestra las temperaturas y entalpías de fusión de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono obtenidas en este trabajo, comparadas con las existentes en trabajos anteriores.

Fusión fase α			
	T(K)	$\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Referencia
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	405.7 \pm 0.4	46.9 \pm 1.2	[18]
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$	401.6 \pm 0.3	52.5 \pm 1.2	[18]
$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$	397.5 \pm 0.3	56.9 \pm 2.0	[17]
$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$	397.3 \pm 0.2	56.5 \pm 1.6	[19]
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	395.9 \pm 0.3	60.1 \pm 2.0	[17]
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	395.4 \pm 0.6	52.2 \pm 0.2	[19]
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$	398.1		[20]
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$	397.8 \pm 0.7	70.0 \pm 3.0	Este trabajo
$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$	396.2		[21]
$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$	398.9 \pm 0.4	79.9 \pm 2.7	Este trabajo

Tabla 3.5. Temperaturas y entalpías de fusión para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

Como se observa en la tabla 3.5, y como será discutido posteriormente, la temperatura de fusión disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena, volviendo a aumentar en el $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$ y $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$.

Hasta ahora, este cambio en la tendencia en la temperatura de fusión no ha sido descrito en la literatura. Este cambio de tendencia conlleva una correlación inversa entre la densidad y el punto de fusión igual a la que se observa en la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono. Las razones por las que se produce este cambio de tendencia no son claras, pero las diferencias deben asociarse a la fase líquida, ya que como se describirá posteriormente estos compuestos

constituyen una subfamilia isoestructural. Este efecto puede estar relacionado con que algunos puentes de hidrogeno no se destruyen en el estado liquido donde pueden persistir fragmentos más o menos largos de cadenas ^[35].

En trabajos anteriores como Roux *et al.* ^[19] (2004), se ha descrito una posible ciclización de la cadena en fase gaseosa en los ácidos dicarboxílicos $C_{16}H_{30}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$. Estos autores observaron un comportamiento anómalo en la entalpía de sublimación; ya que entorno al $C_{16}H_{30}O_4$ se produce un mínimo seguido de un incremento gradual de esta magnitud con la longitud de la cadena.

La entalpía de fusión, por su parte, aumenta lógicamente a medida que aumenta la longitud de la cadena.

3.3.2. Caracterización cristalográfica

Para la realización de la caracterización de las muestras se utilizó la difracción de rayos X (DRX) con muestra policristalina y con monocristal. En todas las difracciones de rayos X de polvo de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono estudiados, sólo se ha observado una única forma polimórfica α estable entre temperatura ambiente y la fusión.

Como veremos en le capitulo 4, todas las estructuras de ácidos dicarboxílicos pares estudiadas son monoclinicas, tienen grupo espacial convencional $P2_1/c$ y dos moléculas por celda elemental ($Z=2$). La unidad asimétrica es media molécula respecto al enlace central.

En las tablas 3.6 y 3.7 se presentan los resultados de los parámetros de celda obtenidos a partir de resultados de difracción de rayos X de monocristal y de polvo.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	D _{calc} (g/cm ³)	T(K)
*C ₁₀ H ₁₈ O ₄	15.604 (10)	4.9858(5)	10.140(10)	133.138(10)	555.75(9)	1.209	298
**C ₁₂ H ₂₂ O ₄	17.601(7)	4.921(2)	10.183(3)	132.410(3)	651.23 (3)	1.174	298
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	17.585(15)	4.834(6)	10.246(15)	133.217(9)	634.85(14)	1.205	183
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	20.177 (13)	4.964(4)	9.846(11)	130.93(5)	745.1(12)	1.151	298
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	22.443(15)	4.985(3)	9.579(8)	130.25(3)	818.1(11)	1.163	293
C ₁₈ H ₃₄ O ₄	25.310(15)	4.9974(4)	9.6235(7)	129.819(4)	934.91(12)	1.117	293
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	27.562(14)	4.958(3)	9.500(6)	129.351(3)	1004.9(11)	1.132	293

Tabla 3.6. Datos cristalográficos para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono con la misma representación obtenidos en este trabajo a partir de difracción de rayos X de monocristal.* Valores obtenidos de la literatura de Thalladi et al. (2000) ^[2] y ** valores de Vanier et al. (1982) ^[3].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	D _{calc} (g/cm ³)	T(K)
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	15.052(1)	4.988(1)	10.140 (1)	133.130(3)	556(2)	1.209	298
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	17.591(1)	4.934(1)	10.185(1)	132.348(3)	653(2)	1.171	298
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	20.166(3)	4.971(1)	9.885(1)	130.93(1)	749(2)	1.146	298
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	22.711(9)	4.987(2)	9.745(5)	130.13(2)	844(15)	1.127	298
C ₁₈ H ₃₄ O ₄	25.279(6)	4.993(1)	9.633(1)	129.749(9)	935(8)	1.117	298
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	27.813(3)	4.989(1)	9.561(1)	129.236(7)	1028(6)	1.107	298

Tabla 3.7. Datos cristalográficos para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono con la misma representación, obtenidos en este trabajo a partir de difracción de rayos X de polvo.

Las estructuras originales encontradas en la bibliografía tienen unos parámetros \vec{a} y β diferentes a los que se muestran en las tablas 3.6 y 3.7 por lo que se realizó una transformación matricial, de tal forma que todas las estructuras estén en la misma representación, y las cadenas moleculares sean prácticamente paralelas al parámetro de red mayor. Las matriz de transformación utilizada para el C₁₀H₁₈O₄, ha sido (101,010,001), para el

$C_{12}H_{22}O_4$ y $C_{14}H_{26}O_4$ ha sido (10-1,010,001) y para el $C_{16}H_{30}O_4$, $C_{18}H_{34}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$ fue (102,0-10,00-1). De esta manera resulta más sencillo comparar las estructuras entre sí y los valores de la literatura.

En las tablas 3.6 y 3.7 se observa que el parámetro de red \vec{a} , que está asociado a la dirección longitudinal de la cadena molecular, aumenta en 2.5 Å aproximadamente. Lógicamente dicho parámetro aumenta a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena. El parámetro \vec{b} se mantiene prácticamente constante en todos los ácidos dicarboxílicos y es independiente de la longitud de la cadena ya que está asociado a las interacciones laterales de Van der Waals. En cambio el parámetro \vec{c} disminuye ligeramente con la longitud de la cadena.

3.3.3. Caracterización espectroscópica

La espectroscopía infrarroja es una técnica de caracterización complementaria que ayuda a distinguir los polimorfos y se mostró muy útil en el caso de los ácidos carboxílicos^[33,34].

La asignación de modos de vibración de los espectros infrarrojos de los ácidos dicarboxílicos se estableció de acuerdo a los trabajos previos sobre n-alcenos^[25-26] y sobre ácidos dicarboxílicos^[10-22]. Los espectros infrarrojos de las distintas formas de estado sólido de los ácidos dicarboxílicos mostraron una similitud con los de los ácidos carboxílicos. Por ejemplo, los modos de vibración de baja frecuencia de los ácidos carboxílicos se ven fuertemente afectados por enlaces de hidrógeno, que hacen oscilar los sintones^[25-26]. Este hecho también se produce en los ácidos dicarboxílicos. Otro efecto previsible es una importante traslación de amortiguamiento de modos de vibración.

En la interpretación de los espectros se hará hincapié en la asignación de las bandas adecuadas para caracterizar el polimorfismo. El espectro infrarrojo de los ácidos dicarboxílicos muestra las bandas características de

los ácidos carboxílicos debido a la cadena, más las bandas adicionales debidas a la presencia del grupo funcional carboxilo y a la interacción entre ambos. Las vibraciones más importantes como consecuencia del grupo carboxilo se resumen en la tabla 3.8.

Las principales vibraciones las notaremos con el nombre en inglés, recordando que *stretching* (v) significa tensión o compresión que puede ser simétrica o asimétrica, *bending* (δ) es la tendencia a girar desde el extremo o doblar que puede ser simétrica o asimétrica, *rocking* (r) es una flexión simétrica de “balanceo” en el plano, *scissoring* (S) es una flexión asimétrica de “tijera” en el plano, *wagging* (w) es una flexión simétrica de “cabeceo” fuera del plano, y *twisting* (t) es una flexión asimétrica fuera del plano, es decir, una torsión.

Tipo de vibración	Numero de onda (cm ⁻¹)	Intensidad
OH stretching	≈ 3000	Ancha y fuerte
Superposición y combinación de bandas	2700-2500	Medio-débil
C=O stretching antisimétrico	1740-1660	Ancha y muy fuerte
C=O stretching simétrico	1687-1625	Débil
C-OH bending en el plano	1440-1395	Medio
C-O stretching	1315-1280	Fuerte
OH···O wagging fuera del plano	960-875	Medio
O-C=O bending en el plano	690-630	Fuerte

Tabla 3.8. Vibraciones más frecuentes del grupo funcional carboxilo que forma los sintones^[25-26].

En la figura 3.13 se muestra el espectro de infrarrojo de tres ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono (C₁₄H₂₆O₄, C₁₈H₃₄O₄ y C₂₀H₃₈O₄), incluyendo las principales frecuencias de los modos de vibración de infrarrojo de las mismas bandas para las tres muestras. No se incluyen los espectros de infrarrojo del C₁₀H₁₈O₄, C₁₂H₂₂O₄, C₁₄H₂₆O₄ y C₁₆H₃₀O₄ porque fueron estudiados en trabajos previos de nuestro grupo de investigación^[17-18].

Las bandas de *bending* de (OH) entre $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, muy anchas y fuertes, asociadas a los enlaces de hidrogeno presentes, se superponen con las bandas de *stretching* de (CH₂) antisimétrico situadas a 2918 cm^{-1} y 2848 cm^{-1} .

Las cadenas de los ácidos dicarboxílicos forman un sintón que tiene un centro de inversión formando dos enlaces de hidrogeno de la forma: O-H \cdots O=C. Cuando los dos monómeros que componen el enlace de hidrogeno vibran en fase, la vibración se activa sólo por espectroscopia Raman, y cuando vibran fuera de la fase, la vibración se activa sólo por espectroscopia infrarroja. La vibración más notable en el sintón corresponde al *stretching* del doble enlace de C=O, que en espectroscopia infrarroja corresponde a un *stretching* asimétrico de (C=O) observado en las tres muestras a 1714 cm^{-1} .

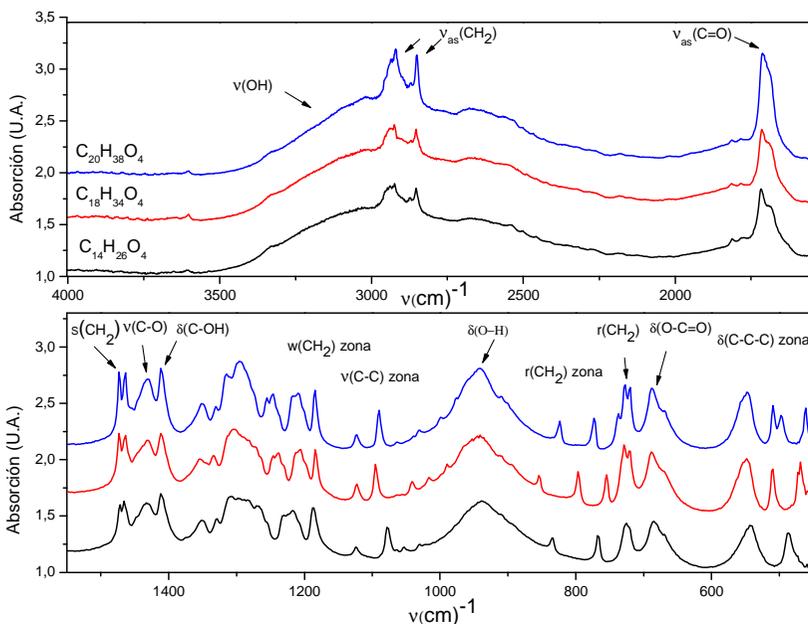


Figura 3.13. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier del $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$ y $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$, donde se señalan los principales modos de vibración.

También se han asociado dos bandas al *scissoring* de (CH₂) a 1472 cm⁻¹ y 1464 cm⁻¹. Por otro lado se identificó una banda a 1430 cm⁻¹ asociada al *stretching* de (C-O).

Igualmente se asoció un *bending* en el plano de (C-OH) a la banda que aparece alrededor de 1410 cm⁻¹ tal como se resumen en las bandas de la tabla 3.8.

Entre 1360 cm⁻¹ y 1160 cm⁻¹ se han asignado varias vibraciones de *wagging* de (CH₂) debido a la configuración regular en zig-zag de los CH₂ en la cadena. Estas bandas se incrementan cuando el número de átomos de carbono aumenta. Se puede realizar una correlación entre el número de bandas y el número de átomos de carbono en los ácidos.

Entre 1150 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹ se ha asignado el *bending* de los enlaces de los átomos de carbono (C-C).

El *bending* fuera del plano de (O=H) se sitúa alrededor de 940 cm⁻¹ asociado al enlace de hidrógeno, el cual muestra una gran intensidad en todas las muestras ^[9-24-25-26-27-28].

La vibración de *rocking* de (CH₂) corresponde a las bandas de 850 y 705 cm⁻¹, y se desdobra cerca de 730 cm⁻¹ y 720 cm⁻¹ y en el caso de C₁₄H₂₆O₄, no se observa ^[24-25].

El *bending* en el plano de (O-C=O) se sitúa a 689 cm⁻¹ y es una banda muy intensa ^[9-24].

En resumen, los tres espectros infrarrojos son muy similares. La diferencia más importante entre los tres espectros de infrarrojo es debida a la longitud de la cadena asociada al *bending* de los grupos (C-C-C). Para el C₁₄H₂₆O₄ se observaron dos bandas alrededor de 544cm⁻¹ y 485 cm⁻¹. Para el C₁₈H₃₄O₄ tres bandas entorno a 549 cm⁻¹, 511 cm⁻¹ y 468 cm⁻¹. En el caso de C₂₀H₃₈O₄ se observaron cuatro bandas en torno a 544 cm⁻¹, 509 cm⁻¹, 497 cm⁻¹ y 461 cm⁻¹. Todas estas bandas se asociaron a las vibraciones del esqueleto de la cadena.

3.4. Polimorfismo de ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono

Para los ácidos dicarboxílicos de cadena corta con número impar de átomos de carbono se han observado varias formas polimórficas reseñadas en la literatura ^[2]. El $C_3H_4O_4$ es triclinico con grupo espacial $P\bar{1}$ (forma β). El $C_5H_8O_4$ es monoclinico con grupo espacial $C2/c$ (forma β). A partir del $C_7H_{12}O_4$ todos son monoclinicos con dos formas polimórficas, una forma β con grupo espacial $C2/c$ y otra forma α con grupo espacial $P2_1/c$ a temperatura ambiente. Dupré de la Tour (1930) ^[6] llama a este fenómeno dimorfismo de ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono. Cabe mencionar que para el $C_5H_8O_4$ no se ha observado ninguna forma α con grupo espacial $P2_1/c$.

En este trabajo se ha estudiado el polimorfismo de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$. Se han observado las dos formas polimórficas monoclinicas mencionadas anteriormente a temperatura ambiente.

Las formas β tienen cuatro moléculas por celda y la unidad asimétrica es media molécula entorno al átomo central.

Las formas α tienen cuatro moléculas por celda elemental y la molécula se encuentra situada en una posición general, es decir no coincide con ningún elemento de simetría.

Las estructuras cristalinas de las formas β del $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$, así como la de la forma α del $C_{15}H_{28}O_4$ no han sido resueltas anteriormente en la literatura y se describirán en el capítulo 4.

Como ya se ha mencionado, se han realizado un gran número experimentos de disolución evaporación con diferentes disolventes con el fin de obtener nuevos polimorfos, y en la tabla 3.9 se muestran los

resultados de las formas observadas con los diferentes disolventes utilizados después de disolución-evaporación a temperatura ambiente.

Hay que mencionar, que en algunas muestras, además de las reflexiones asociadas a las fases α y β , se han observado otras que no se asocian a ninguna de las dos formas mencionadas. Estas reflexiones aparecen sobre todo a ángulos bajos en 2θ y que evidencian la presencia de otras posibles formas polimórficas pero que no han podido ser identificadas.

	Acetona	Etanol	Éter Dietílico	Acetato de etilo	Ácido fórmico	Dicloro- metano	Aceto- nitrilino	Tolueno	Ácido acético
$C_{11}H_{20}O_4$	$\alpha+\beta$	$\uparrow\beta+\alpha$	$\uparrow\beta+\alpha$	$\uparrow\beta+\alpha$	β	β	$\uparrow\beta+\alpha$	β	α
$C_{13}H_{24}O_4$	$\uparrow\beta+\alpha$	$\alpha+\beta$	$\uparrow\alpha+\beta$	$\uparrow\beta+\alpha$	$\uparrow\alpha+\beta$	$\uparrow\beta+\alpha$	α	-	-
$C_{15}H_{28}O_4$	$\uparrow\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	$\uparrow\alpha+\beta$	$\uparrow\beta+\alpha$	$\uparrow\alpha+\beta$	$\uparrow\alpha+\beta$	-	$\uparrow\beta+\alpha$	α

Tabla 3.9. Formas observadas por evaporación de diferentes solventes a diferentes temperaturas. El símbolo \uparrow denota que esa fase es mayoritaria.

De la tabla 3.9 se deduce que no es fácil obtener formas polimórficas únicas, ya que en muchos casos hay una fase mayoritaria y otra minoritaria. Esta dificultad de obtener formas polimórficas únicas fue un gran obstáculo en el trabajo y el tratamiento de las muestras policristalinas.

También se realizaron experimentos de “fusión-templado”, para los ácidos dicarboxílicos $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$. Después de realizar este proceso se obtuvieron, en ambos casos, mayoritariamente la forma α y un poco de forma β . Para el $C_{15}H_{28}O_4$ después de la fusión templado, se obtuvo una mezcla de las formas α y β con ninguna de ellas claramente mayoritaria.

En este trabajo no se han realizado experimentos de difracción de rayos X de muestra policristalina a bajas temperaturas, ya que en los experimentos previos de análisis térmico hasta -80°C , no se ha observado ninguna señal térmica correspondiente a una transición.

Otro método de búsqueda de nuevos polimorfos ha consistido en la realización de una molienda mecánica manual durante 10 minutos en un mortero de ágata, con fin de verificar si había algún cambio estructural. El experimento se realizó con la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$, y las formas β y α del $C_{13}H_{24}O_4$. En ningún caso se observó la presencia de un nuevo polimorfo.

3.4.1. Forma polimórfica beta

3.4.1.1. Caracterización termodinámica

Nuevamente la calorimetría diferencial de barrido ha permitido estudiar y caracterizar las formas β existentes para el $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$. Se ha demostrado a partir de experimentos de “slurry” que la forma β es la forma estable a temperatura ambiente y la forma α metaestable para los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono. Este aspecto se profundizará posteriormente en este capítulo.

En los diagramas de DSC donde la forma inicial es mayoritariamente la forma β , tanto si se realiza una medida de DSC lenta, por ejemplo a 0.5K/min, como a 2K/min obtenemos una única señal endotérmica para el $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$. Esta señal corresponde a la fusión de la forma β tal como se observa en la figura 3.14 para el $C_{11}H_{20}O_4$. El comportamiento del $C_{15}H_{28}O_4$ se describirá posteriormente, ya que es diferente.

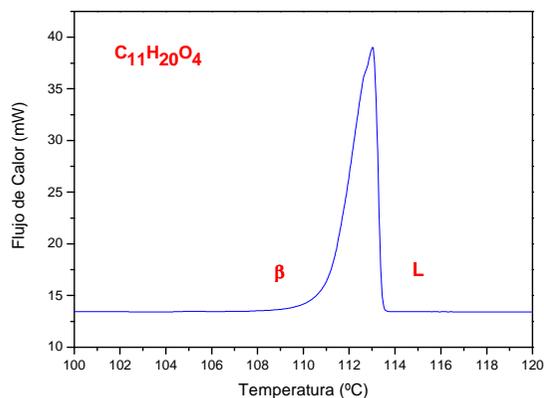


Figura 3.14. Diagrama de DSC de la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$ a una velocidad de calentamiento de $2K/min$.

Los valores de temperaturas y entalpías de fusión obtenidos de las medidas de DSC para la forma β se muestran en la tabla 3.10.

Fusión forma β			
	$T_{fus}(K)$	$\Delta H_{fus}(kJ.mol^{-1})$	Referencia
$C_{11}H_{20}O_4$	384.2 ± 0.3	51 ± 2	Este trabajo
$C_{11}H_{20}O_4$	380.1 ± 0.8	41.2 ± 1.6	[19]
$C_{11}H_{20}O_4$	385.0	39.7	[23]
$C_{11}H_{20}O_4$	385	39.7	[24]
$C_{13}H_{24}O_4$	385.5 ± 0.6	54 ± 2	Este trabajo
$C_{13}H_{24}O_4$	386.3 ± 1.4	49.4 ± 0.2	[19]
$C_{13}H_{24}O_4$	387.5	45.3	[23]
$C_{15}H_{28}O_4$	-	-	

Tabla 3.10. Temperaturas y entalpías de fusión para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

La forma β del $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ funde directamente. Por el contrario la forma β del $C_{15}H_{28}O_4$ antes de fundir transita a otra forma. En la tabla 3.10 no se reseñan los valores de temperatura y entalpía de fusión de esta forma β ya que no ha sido posible observarla; sin embargo realizando la adición de las entalpías de transición a esta nueva forma y su posterior

fusión podemos asignar un valor de 59 KJ/mol a la entalpía de fusión de la forma β para el $C_{15}H_{28}O_4$.

Se ha observado una variación entre las entalpías de fusión obtenidas en este trabajo y otros de la literatura que se adjuntan en la tabla 3.10. La razón fundamental puede ser que en este trabajo se garantiza que la temperatura de fusión y la entalpía corresponde a la forma polimórfica β , mientras que en los trabajos de la literatura citados no se hace mención a la forma polimórfica analizada, con lo que no se descarta una mezcla de formas dadas las dificultades encontradas para aislar una única forma polimórfica.

3.4.1.2. Caracterización cristalográfica

Para la realización de la caracterización estructural de las muestras se hicieron medidas de difracción de rayos X en polvo y en monocristal, tal como se describe en el capítulo 4.

Las formas β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono estudiadas son monoclinicas, con grupo espacial $C2/c$, y cuatro moléculas por celda ($Z=4$), y la unidad asimétrica es media molécula alrededor del átomo central.

En las tablas 3.11 y 3.12 se presentan los resultados de los parámetros de celda obtenidos a partir de resultados de difracción de rayos X de monocristal a dos temperaturas excepto en el $C_{15}H_{28}O_4$, y de polvo a temperatura ambiente respectivamente.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V(Å ³)	D _{cal} (g/cm ³)	T(K)
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	27.59(2)	4.769(3)	9.782(7)	112.85(4)	1186.1(15)	1.211	293
	27.599(5)	4.6860(10)	9.562(2)	113.72(3)	1132.1(4)	1.269	100
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	32.543(3)	4.7590(5)	9.8071(10)	114.757(8)	1379.2(2)	1.177	293
	32.604(5)	4.677(5)	9.556(5)	115.484(5)	1318.9(16)	1.230	100
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	37.63(2)	4.744(3)	9.798(4)	116.07(3)	1571.2(16)	1.151	298

Tabla 3.11. Parámetros de celda para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, en el mismo sistema de representación, obtenidas a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal a dos temperaturas.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V(Å ³)	D _{cal} (g/cm ³)	T(K)
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	27.536 (2)	4.770 (1)	9.816 (1)	112.825 (3)	1188(2)	1.209	298
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	32.525(4)	4.760 (1)	9.808 (1)	114.74 (5)	1379(32)	1.177	298
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	37.62(2)	4.762 (1)	9.841 (3)	116.11 (2)	1583(17)	1.143	298

Tabla 3.12. Parámetros de celda para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, en el mismo sistema de representación, obtenidas a partir de datos de difracción de rayos X de polvo.

Las estructuras originales encontradas en la bibliografía tienen unos parámetros \vec{a} y β diferentes a los que se muestran en las tablas 3.11 y 3.12. Se realizó una transformación matricial de tal forma que todas las estructuras estuvieran en la misma representación y que las cadenas moleculares fueran prácticamente paralelas al parámetro de red mayor. La matriz utilizada en todos ellos fue $(102,0 \bar{1} 0,00 \bar{1})$.

En las tablas 3.11 y 3.12 se observa que el parámetro de red \vec{a} aumenta en 5.0 Å aproximadamente que esta asociado a la dirección longitudinal de la cadena molecular. Lógicamente dicho parámetro aumenta a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena. El parámetro \vec{b} se mantiene prácticamente constante en todas las estructuras y es independiente de la longitud de la cadena ya que está asociado a las

interacciones laterales. En cambio el parámetro \bar{c} disminuye ligeramente con la longitud de la cadena.

Los parámetros de celda obtenidos a partir de DRX de polvo y monocristal son muy similares, y varían ligeramente cuando la temperatura de medida es menor. Como se verá en el capítulo 4, las estructuras de las formas β del $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$ son isoestructurales entre sí.

Se realizó también difracción de rayos X en función de la temperatura (DRXT) hasta la fusión y descendiendo “rápidamente” (durante 2 horas) hasta temperatura ambiente. En algunos casos se hizo alguna medida a temperaturas intermedias antes de llegar a temperatura ambiente. La velocidad de calentamiento fue de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 5 min de tiempo de estabilización a cada temperatura de medida y el tiempo de adquisición a cada temperatura fue de 30 minutos.

En el $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ se observó que funde la forma β y en el $C_{15}H_{28}O_4$ funde una nueva forma que se analizará en detalle posteriormente.

El $C_{11}H_{20}O_4$, después de la fusión, a temperatura ambiente cristaliza mayoritariamente la forma β y un poco de la forma α . En el $C_{13}H_{24}O_4$, por el contrario, se obtiene mayoritariamente la forma α y un poco de la forma β . En el $C_{15}H_{28}O_4$ se obtiene una mezcla de las formas α y β .

La figura 3.15 muestra los difractogramas de rayos X en función de la temperatura de la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$ donde se observa la fusión de la forma β y después de la fusión se obtiene nuevamente la forma β mayoritariamente y minoritariamente la forma α ya que se observan unas reflexiones de la misma.

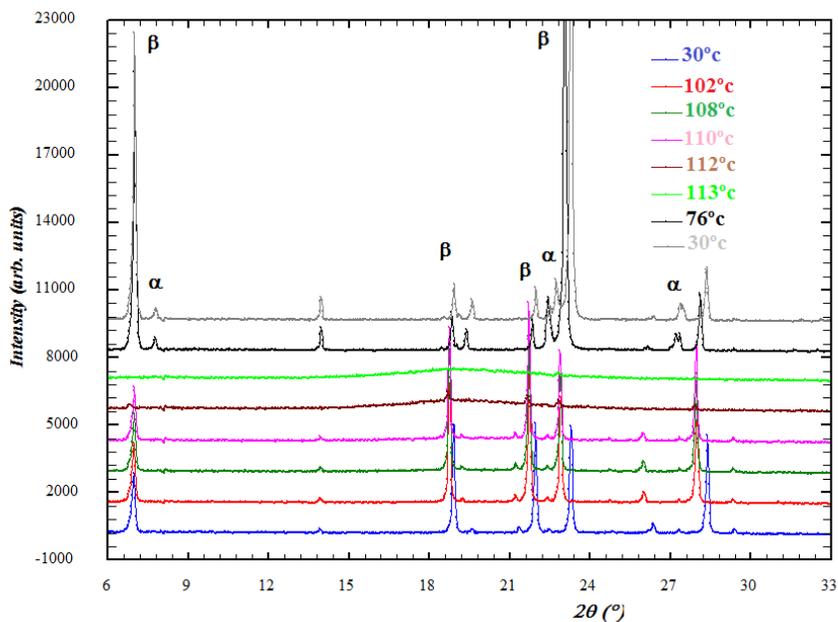


Figura 3.15. Difractogramas de difracción de rayos X en función de la temperatura del $C_{11}H_{20}O_4$ hasta la fusión y después de la fusión.

La caracterización espectroscopia de la forma β se describirá conjuntamente con la de la forma α .

3.4.2. Forma polimórfica alfa

3.4.2.1. Caracterización termodinámica

La calorimetría diferencial de barrido ha permitido estudiar y caracterizar las transformaciones de las formas α existentes en el $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$.

A partir de los experimentos de estabilidad se ha concluido que la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono es metaestable a temperatura ambiente tal como se explicará más en detalle posteriormente.

En la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, al aumentar la temperatura presentan una transición “melt-mediated” a la forma β o a la forma γ . Más específicamente, en los ácidos $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$, se produce la fusión de la forma α , unida a una cristalización de la forma β y posterior fusión de la misma. En el $C_{15}H_{28}O_4$ también se produce la fusión de la forma α unida a una cristalización, pero en este caso de una forma γ , y su fusión posterior. Estos fenómenos térmicos ocurren en un rango muy pequeño de temperaturas y sólo se observan claramente cuando se registran señales de DSC a velocidades lentas como a 0.5K/min, tal como se aprecia en la figura 3.16.

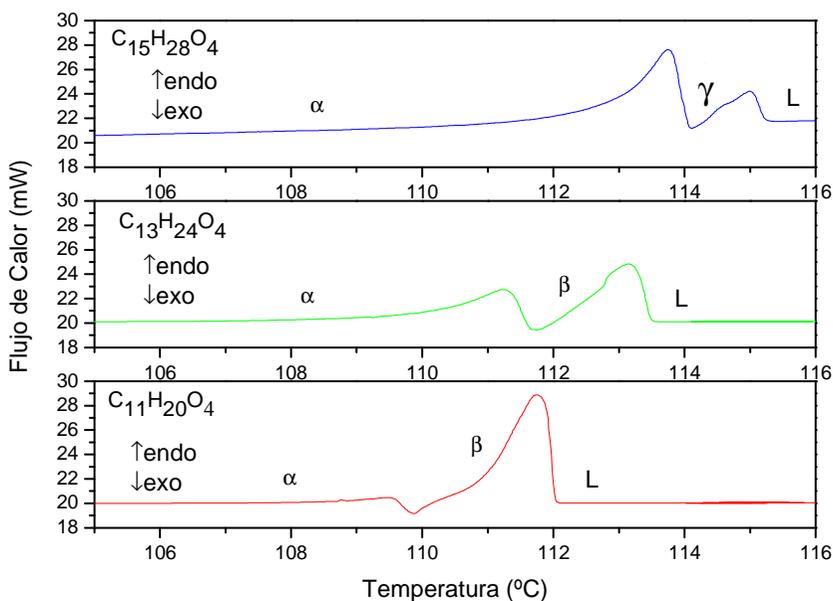


Figura 3.16. Diagramas de DSC para la forma α de los ácidos $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$ a una velocidad de calentamiento de 0.5 K/min.

Debido a que los procesos ocurren en un intervalo muy pequeño de temperaturas, se produce una competición entre la fusión de la forma α (señal endotérmica), cristalización de la forma β o de la forma γ (señal exotérmica) y la posterior fusión de la forma β o de la forma γ (señal endotérmica). Cabe destacar un buen acuerdo entre las señales de DSC y

las difracciones de rayos X en función de la temperatura que se describirán posteriormente.

Nuevamente aquí no existen datos bibliográficos sobre temperaturas de fusión y entalpías de transición de estas formas.

Los principales resultados de temperaturas de fusión y entalpías de transición obtenidos a partir de diagramas de DSC se muestran en la tabla 3.13.

Se ha observado que el método de obtención del polimorfo α influye ligeramente en la forma de las señales, por lo que las formas α se obtuvieron de manera sistemática e idéntica para todas las muestras, por fusión templado in situ, es decir, en la misma cápsula donde se realizó la medida y además ésta se hizo inmediatamente después de fabricar la forma α , para garantizar que no se producía ninguna posible transformación con el tiempo.

Las medidas del $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ para la forma α se realizaron a distintas velocidades. A 2K/min se pueden separar bien las señales asociadas a la forma α y a la forma β para el $C_{11}H_{20}O_4$, pero para el $C_{13}H_{24}O_4$ hay más solapamiento de picos tal como muestra la figura 3.17, por lo que fue necesario reducir la velocidad de calentamiento.

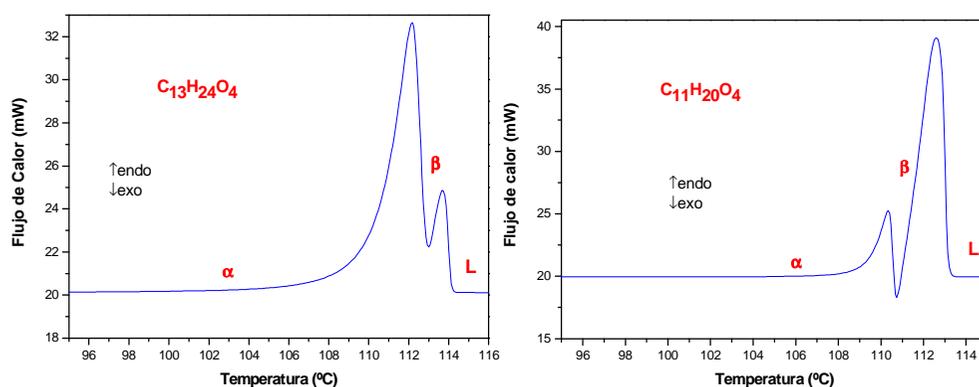


Figura 3.17. Diagramas de DSC del $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ a 2K/min.

En la tabla 3.13, se muestran los resultados de las temperaturas de fusión de la forma α , siendo la transición para el $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ de $\alpha \rightarrow \beta$ y para el $C_{15}H_{28}O_4$ de $\alpha \rightarrow \gamma$.

Fusión forma α		
	$T_{fus}(K)$	Referencia
$\alpha C_{11}H_{20}O_4$	382.6 \pm 0.3	Este trabajo
$\alpha C_{13}H_{24}O_4$	383.3 \pm 0.3	Este trabajo
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	385.9 \pm 0.7	Este trabajo

Tabla 3.13. Temperaturas de fusión de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono medidas a 2K/min.

La temperatura de fusión de la forma α del $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ son muy similares aunque ligeramente mayor la del $C_{13}H_{24}O_4$ y después la del $C_{15}H_{28}O_4$. Lógicamente a la misma velocidad de calentamiento a mayor número átomos de carbono en la cadena mayor temperatura y entalpía de fusión.

Para la forma α del $C_{11}H_{20}O_4$ los DSC a 10K/min muestran una señal endotérmica con dos hombros uno asociado a la forma α y otro a la forma β . En cambio a 2K/min se pueden separar las señales endotérmicas correspondientes a las formas α y β tal como se muestra en la figura 3.17. También se pueden separar las señales a 0.5K/min tal como se observa en la figura 3.16. En todos los casos resulta muy difícil medir la entalpía correspondiente y los resultados obtenidos están subestimados. Cuando se realiza una medida a 200K/min se obtiene una única señal muy ancha con una entalpía total similar a la suma de los fenómenos observados a velocidades menores, por lo que no se ha podido analizar la fusión aislada de la forma α .

Para la forma α del $C_{13}H_{24}O_4$ a la velocidad de calentamiento de 10K/min se observó una única señal endotérmica ancha. Cuando la velocidad de calentamiento es más lenta, a 2K/min, se observan dos señales *sin solución de continuidad*. Se asocia la primera señal a la forma α y la segunda a la forma β que es la que funde tal como se observa en la figura 3.17. La forma α del $C_{13}H_{24}O_4$ también se ha registrado a otras velocidades de calentamiento como a 0.5K/min, donde podemos separar bien las señales correspondiente a la forma α y a la forma β tal como se observaba en la figura 3.16. A velocidades más lentas de calentamiento el tiempo es suficiente para que el porcentaje de la forma α disminuya y aumente la de la forma β ya que es más estable. Nuevamente no es fácil obtener un resultado de entalpía de fusión. Al igual que en el caso anterior, utilizando velocidades superiores no se obtuvo la fusión aislada de esta forma.

Para la forma α del $C_{15}H_{28}O_4$ tanto a la velocidad de calentamiento de 2K/min como a 10K/min se observa que hay una única señal endotérmica mientras que al disminuir la velocidad de calentamiento a 0.5K/min se separan bien las señales correspondientes a la forma α y a la forma γ tal como se observaba en la figura 3.16. También se han realizado medidas a 0.1K/min y hay una ligera tendencia a que cuando se disminuye la velocidad de calentamiento aumente la entalpía de fusión de la forma α , siendo del orden en promedio de 38KJ/mol. Lógicamente el valor de la entalpía de fusión de la forma α del $C_{13}H_{24}O_4$ debe ser menor y el de la forma α del $C_{11}H_{20}O_4$ debería ser el menor de los tres.

Nuevamente, en las medidas de la forma α del $C_{15}H_{28}O_4$ a una velocidad de calentamiento de 200K/min se obtuvo una única señal muy ancha. En definitiva los factores cinéticos influyen en gran medida, en la proporción de área de la señal asociada a la forma α .

Un resumen cualitativo del polimorfismo de la forma α de los tres ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono es presentado en la figura 3.18.

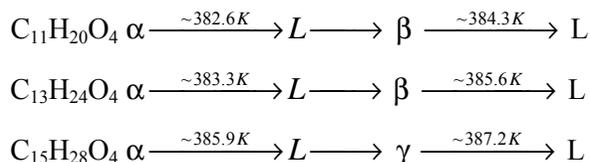


Figura 3.18. Esquema resumen del polimorfismo de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

También se ha estudiado la evolución de las muestras en función del tiempo (un día, cinco días, un mes y un año) para ver si había algún cambio de las formas. Se ha podido observar que no hay variaciones con el tiempo. La DRX al cabo de un año tampoco muestra cambios destacables.

Por otra parte, en los tres ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono se observa que a medida que se realizan ciclos de calentamiento y enfriamiento sucesivos, la temperatura de cristalización, T_{onset} va disminuyendo tal como se observa en la figura 3.19. Si este efecto está relacionado con que algunos puentes de hidrogeno no se destruyen en el estado líquido donde pueden persistir fragmentos más o menos largos de cadenas ^[35], o es debido a la cinética del proceso de fusión y cristalización requeriría un estudio más detallado.

Igualmente se ha observado en el $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ que la forma de la primera señal después de pasar por la fusión, cristalización y un segundo calentamiento, depende de la temperatura a la que haya llegado en el estado líquido (ver figura 3.19). Es decir, parece existir un efecto de la

historia térmica de la muestra. Por el contrario en el $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{11}H_{20}O_4$ este fenómeno no se ha observado.

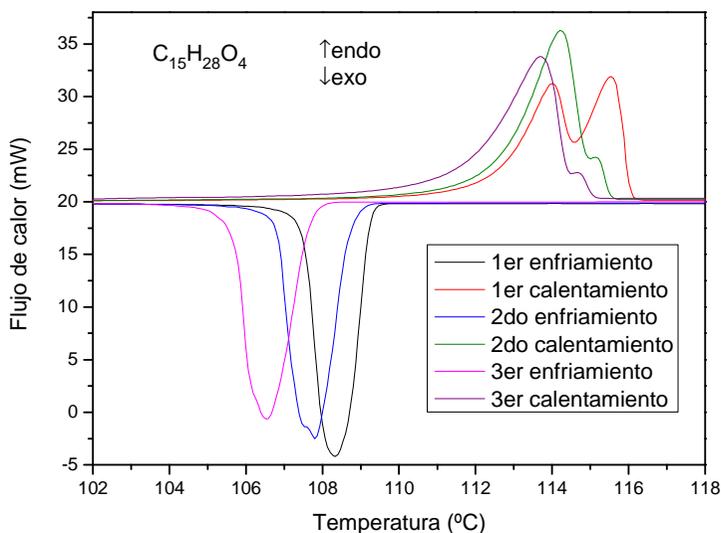


Figura 3.19. Diagramas de DSC del $C_{15}H_{28}O_4$ a 2K/min durante sucesivos ciclos de calentamiento y enfriamiento.

En el diagrama de DSC de la figura 3.19 del $C_{15}H_{28}O_4$ el análisis empieza desde el estado líquido a 120°C, se enfría hasta 100°C, después se calienta hasta 130°C, se enfría de nuevo hasta 100°C, se vuelve a calentar hasta 140°C, se enfría hasta 100°C y se calienta nuevamente. La señal del primer calentamiento es diferente a los posteriores. En cambio cuando se calienta y se enfría siempre hasta la misma temperatura y se hacen varios ciclos la forma de las señales es siempre la misma.

3.4.2.2. Caracterización cristalográfica

Las formas α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono estudiadas son monoclinicas, cristalizan en el grupo espacial $P2_1/c$, con cuatro moléculas por celda ($Z=4$), y las moléculas se encuentran en posición general.

En las tablas 3.14 y 3.15 se presentan los parámetros de celda obtenidos a partir de resultados de difracción de rayos X de monocristal y de polvo respectivamente. Los datos de la forma α del $C_{15}H_{28}O_4$ corresponden a difracción de rayos X de polvo ya que no ha sido posible obtener un monocristal.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V(Å ³)	D _{cal} (g/cm ³)	T(K)
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	5.5100(5)	9.4178(7)	32.6382(19)	136.416(5)	1167.65(17)	1.230	150
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	5.4780(10)	9.3310(10)	37.9874(14)	136.626(10)	1333.5(3)	1.217	100
α C ₁₅ H ₂₈ O ₄	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 3.14. Parámetros de celda de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono con la misma representación, determinados a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal. Para el $C_{15}H_{28}O_4$ no hay valores de monocristal.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V(Å ³)	D _{cal} (g/cm ³)	T(K)
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	5.599(1)	9.545(1)	32.471(3)	135.609(5)	1214(7)	1.183	298
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	5.595(1)	9.507(1)	37.545(6)	135.191(9)	1407(13)	1.153	298
α C ₁₅ H ₂₈ O ₄	5.590(1)	9.473(1)	42.683(3)	134.998(5)	1598(9)	1.132	298

Tabla 3.15. Parámetros de celda de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono con la misma representación, determinados a partir de datos de difracción de rayos X de polvo.

Los datos bibliográficos aportan unos parámetros \vec{c} y β menores a los presentados en las tablas 3.14 y 3.15, donde a partir de una transformación matricial todas las estructuras están en la misma representación. Se ha convertido el grupo P2₁/n a un grupo P2₁/c y la matriz utilizada para el C₁₁H₂₀O₄, ha sido (101,010,401), para el C₁₃H₂₄O₄ ha sido (101,010,501) y para el C₁₅H₂₈O₄, (-100,0-10,501).

En las tablas 3.14 y 3.15 se observa que el parámetro de celda \vec{c} , asociado a la dirección longitudinal de la cadena, aumenta en 5 Å aproximadamente a medida que aumenta la longitud de la misma, los parámetros \vec{a} y \vec{b} se mantiene prácticamente constantes con la longitud de la cadena.

A modo de ejemplo la figura 3.20 muestra la transición de la forma α a la forma β del $C_{13}H_{24}O_4$ que posteriormente funde. El $C_{11}H_{20}O_4$ presenta un comportamiento idéntico. Se observa que la reflexión 110 a 22.3° en 2θ va desapareciendo a medida que aumenta la temperatura y surgen dos nuevas reflexiones asociadas a la forma β del $C_{13}H_{24}O_4$ que están situadas a 21.6° y 22.7° en 2θ y que corresponden a las reflexiones 111 y 211.

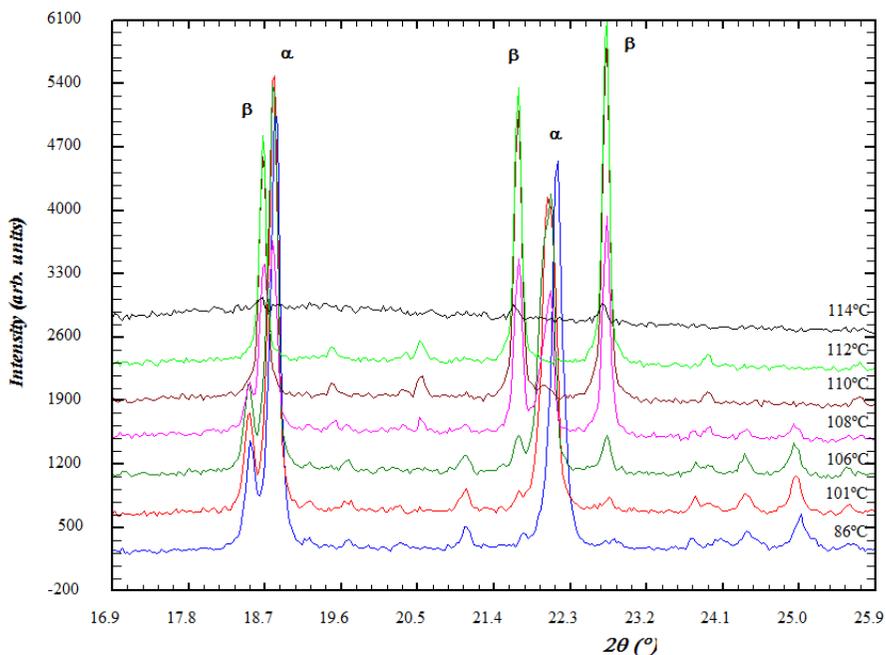


Figura 3.20. Difractogramas entre 19° y 24° en 2θ de la forma α del $C_{13}H_{24}O_4$ a $64^\circ C$, $86^\circ C$, $96^\circ C$, $108^\circ C$, $110^\circ C$ y $112^\circ C$.

3.4.2.3. Caracterización espectroscópica

Por medio de la espectroscopia infrarroja en muestras policristalinas se puede identificar las bandas producidas por las moléculas en conformaciones diferentes por tanto se puede diferenciar una forma polimórfica de otra a través de las diferencias en sus bandas infrarrojas. Se intentará diferenciar la forma β de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, ya que el ángulo que forma el

plano del grupo carboxílico con el plano medio de la cadena es diferente en ambas formas polimórficas.

La figura 3.21 muestra los espectros de infrarrojo de las formas α y β del $C_{11}H_{20}O_4$, y los principales modos de vibración para las dos formas polimórficas. Existen pequeñas diferencias entre ambos espectros que nos pueden ayudar a distinguir ambas formas.

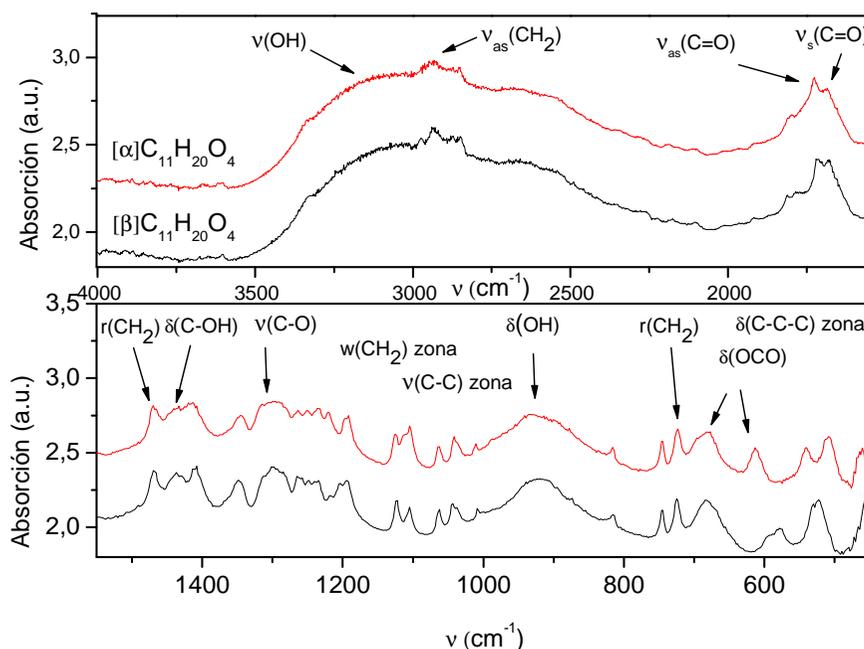


Figura 3.21. Espectros de FTIR de la formas α y β del $C_{11}H_{20}O_4$.

Las bandas de *bending* de (OH) comprendidas entre 3500 y 2500 cm^{-1} son muy anchas y fuertes debido al enlace de hidrógeno y a la superposición con las bandas de *stretching* de (CH_2) entre 2918 cm^{-1} y 2848 cm^{-1} .

En las dos formas polimórficas del $C_{11}H_{20}O_4$ aparecen dos bandas de *stretching* de $(C=O)$, una simétrica y otra asimétrica que están a 1690 cm^{-1} y 1731 cm^{-1} respectivamente.

También se observa en los dos espectros una vibración asociada a un *rocking* de (CH₂) a 1471cm⁻¹ y un *bending* en el plano de (C-OH) alrededor de 1340 cm⁻¹ asociado a las bandas del sintón ^[25-26].

Entre 1150 cm⁻¹ y 990 cm⁻¹ se han asignado varias vibraciones de *wagging* de (CH₂) debido al zig-zag de la cadena que prácticamente se solapan con bandas de *bending* de (C-C) entre 1150 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹. Lógicamente las bandas del *wagging* incrementan cuando el número de átomos de carbono crece.

También se ha asociado un *bending* intenso fuera del plano de (O-H) alrededor de 922 cm⁻¹ asociado al enlace de hidrógeno, que se encuentra en todos los ácidos dicarboxílicos estudiados ^[25-26]. La vibración de *rocking* de (CH₂) se desdobla a 745cm⁻¹ y a 723 cm⁻¹ aproximadamente ^[27-28] y se asignó un *bending* de (O-C=O) intenso fuera del plano a 682 cm⁻¹ ^[25-26-27-28-29].

La diferencia más importante entre los dos polimorfos reside en la banda que se observó para la forma α alrededor de 612 cm⁻¹, asociada a un *bending* de (O-C=O) y que en el polimorfo β no aparece. En la forma α el ángulo que forma el plano del grupo carboxilo con el plano medio de la cadena es diferente en cada extremo, en un extremo es próximo al plano medio de la cadena que genera un *bending* de (O-C=O) intenso fuera del plano que aparece a 612 cm⁻¹ y en el otro extremo forma un ángulo entorno a 50° que se pone de manifiesto con el *bending* de (O-C=O) 682 cm⁻¹. En cambio en la forma β el ángulo entre el plano medio de la cadena y el plano del grupo carboxilo es igual en ambos extremos, ya que la molécula es centrosimétrica y por tanto el *bending* de (O-C=O) a 612 cm⁻¹ no aparece en esta forma.

Además, las dos bandas de 540 cm^{-1} y 510 cm^{-1} asociadas al *bending* de los grupos C-C-C, es decir a las vibraciones del esqueleto de la cadena, en la forma β se sitúan alrededor de 525 cm^{-1} y 578 cm^{-1} . El que haya un ángulo del plano del grupo carboxilo en un extremo de la cadena diferente al del otro extremo afecta a las vibraciones del esqueleto de la cadena, de manera que las vibraciones asociadas a la misma no coinciden exactamente en la forma β con las de la forma α , a pesar de tener el mismo número de átomos de carbono en la cadena en ambos polimorfos.

De forma puntual se ha realizado una medida de espectroscopía Raman para el $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ con el fin de complementar los resultados obtenidos por infrarrojo (ver figura 3.22.)

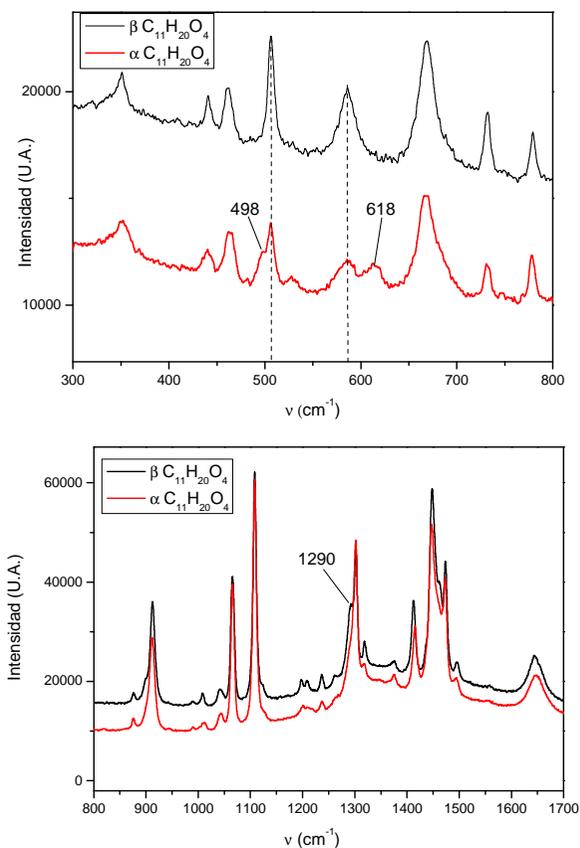


Figura 3.22. Espectros Raman de la formas α y β del $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$.

En el espectro Raman se asoció un stretching simétrico de (C=O) a 1644 cm^{-1} . También se asignó un modo *twisting* de (CH₂) en fase a 1300 cm^{-1} . Las bandas intensas a 1107 cm^{-1} y 1065 cm^{-1} se asociaron a vibraciones de la cadena, es decir al *bending* de los grupos C-C-C y son prácticamente iguales en ambos polimorfos. Las bandas a 911 cm^{-1} y la pequeña a 874 cm^{-1} también se asociaron a la misma vibración.

La banda a 351 cm^{-1} se asocia a un *bending* simétrico de (C-C) ^[24-25]. Las otras bandas no analizadas son análogas a las de infrarrojo para las formas α y β del C₁₁H₂₀O₄.

En la forma α se observa una banda a 618 cm^{-1} que en la forma β del C₁₁H₂₀O₄ no está presente. Esa banda también existía en infrarrojo a 612 cm^{-1} en la forma α y la asociamos nuevamente a un *bending* de (O-C=O) debido a que la molécula en esta forma polimórfica no es simétrica y el ángulo de inclinación del plano del grupo carboxilo de la cadena con el plano medio de la misma es diferente en cada extremo. Esta banda hace referencia al extremo que tiene un ángulo de inclinación menor, igual que ocurría en espectroscopía infrarroja.

También pueden observarse unos pequeños hombros a 498 cm^{-1} y 1290 cm^{-1} en la forma α que no se ven en la forma β , pero no han podido ser asignados a ninguna vibración de forma clara.

Los espectros de infrarrojo de las formas α y β del C₁₃H₂₄O₄ son análogos a los de las dos formas del C₁₁H₂₂O₄. La figura 3.23 muestra los espectros de infrarrojo de las formas α y β del C₁₃H₂₄O₄, junto con los principales modos de vibración.

De nuevo la principal diferencia entre ambos polimorfos reside en la banda situada alrededor de 615 cm^{-1} , asociada a un *bending* de (O-C=O) para la forma α que en polimorfo β no se observa. Existe una ligera diferencia asociada al *stretching* asimétrico y simétrico de (C=O) ya que en la forma α están presentes las bandas a 1751 y 1637 cm^{-1} mientras que en la forma β se sitúan a 1735 y 1697 cm^{-1} .

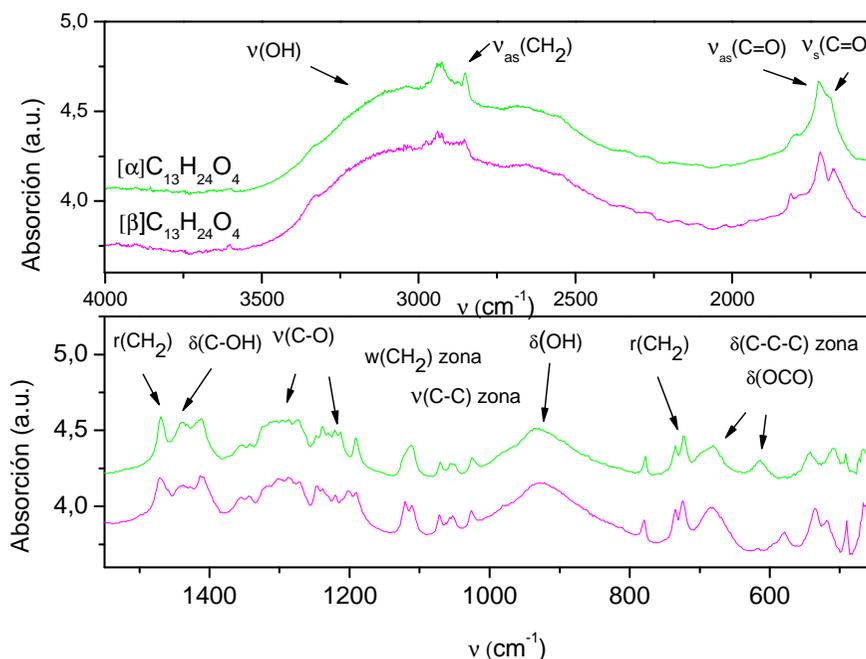


Figura 3.23. Espectros de FTIR de la formas α y β del $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$.

En la figura 3.24 se muestran los espectros de infrarrojo de la forma α y de una mezcla de las formas $\alpha+\beta$ del $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$, y los principales modos de vibración. Como resulta prácticamente imposible obtener la forma β mayoritaria se optó por realizar el infrarrojo de una muestra donde hay una mezcla de ambas fases.

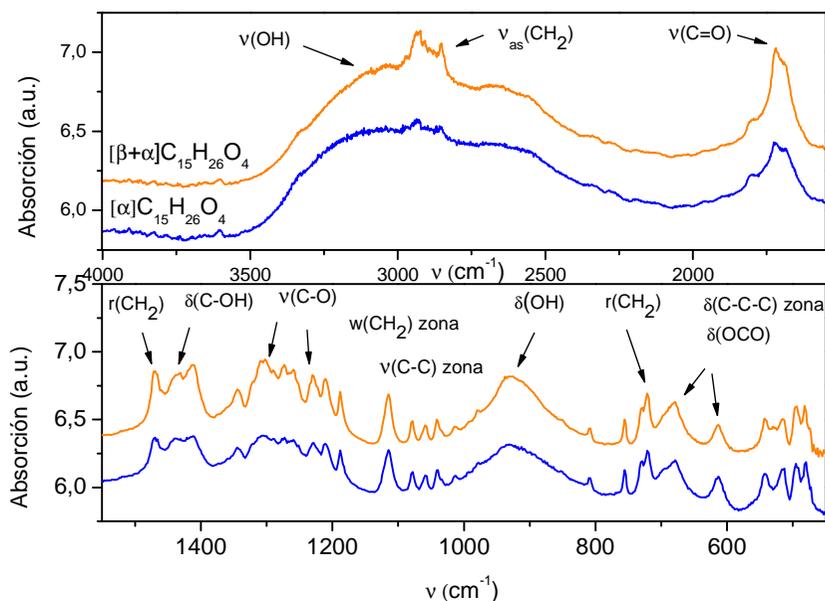


Figura 3.24. Espectros de FTIR de la formas α y $\alpha+\beta$ del $C_{15}H_{28}O_4$.

Como puede observarse en el $C_{15}H_{26}O_4$ aparecen las mismas bandas que presentan el $C_{11}H_{22}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$, así como la banda asociada a un *bending* de (O=C=O) que se sitúa a 615 cm^{-1} y que está presente en los dos espectros de infrarrojo, tanto en el de la forma α como en el de la mezcla de las formas $\alpha+\beta$ del $C_{15}H_{26}O_4$.

3.4.2.4. Caracterización termomicroscópica

La platina calentable o termomicroscopía es una técnica utilizada habitualmente para obtener información visual de los fenómenos que ocurren cuando se calienta o enfría un material. En el estudio del polimorfismo se utiliza para visualizar las transformaciones de fase y sobre todo las fusiones, como complemento al DSC.

Un ejemplo de la fusión de una muestra se observa en la figura 3.25 donde la primera imagen corresponde el estado original de la muestra que es la

forma α del $C_{11}H_{20}O_4$ obtenida por fusión templado, que se va calentando a una velocidad de 10K/min hasta 363K y después a 2K/min hasta 390K.

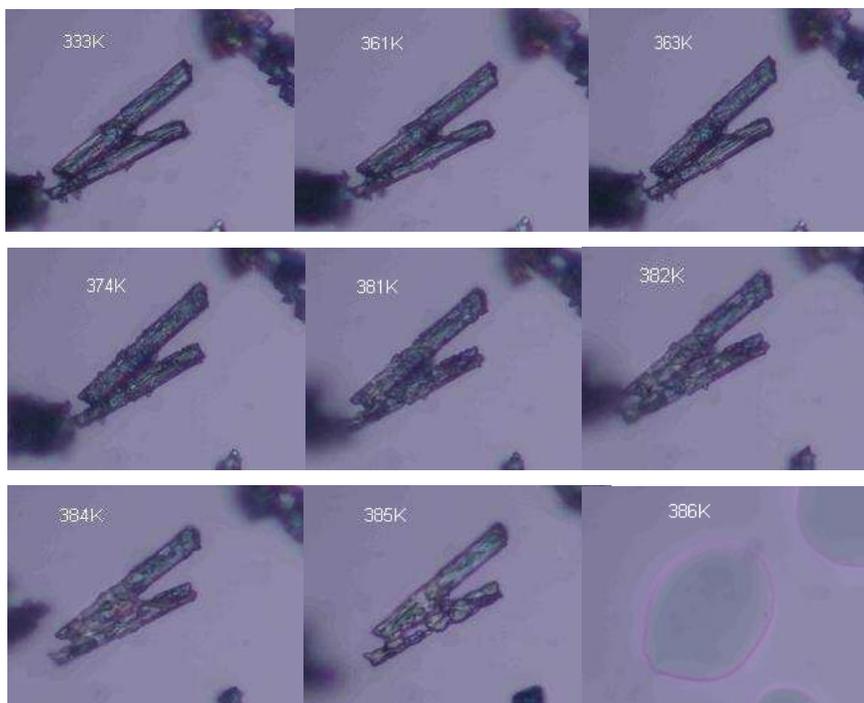


Figura 3.25. Fusión de la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$ observada mediante termomicroscopía a 50x.

Justo antes de la fusión se observa un ligero cambio interno en los cristales, que es difícil de apreciar en la figura 3.25, entre las imágenes a 381K y 382K pero la única corroboración clara es la fusión de la forma β que es la forma que funde.

3.4.3. Forma polimórfica gamma

En los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono además de las formas polimórficas α y β , como se ha mencionado anteriormente, también se ha observado una forma polimórfica de alta temperatura que no ha sido descrita hasta ahora en la literatura y que

llamaremos forma gamma (γ), pero que solo hemos podido identificar con claridad y resolver su estructura en el ácido pentadecanedióico ($C_{15}H_{28}O_4$) a $110^\circ C$. En los ácidos $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{11}H_{20}O_4$ no se han obtenido indicios claros que esta forma exista.

La forma γ se ha podido identificar claramente a través de la primera reflexión 200 del difractograma en temperatura del $C_{15}H_{28}O_4$ en el cual aparece a 5.6° en 2θ , mientras que en la forma α la primera reflexión se sitúa a 5.8° y a 5.2° en la forma β , tal como se muestra en la figura 3.26.

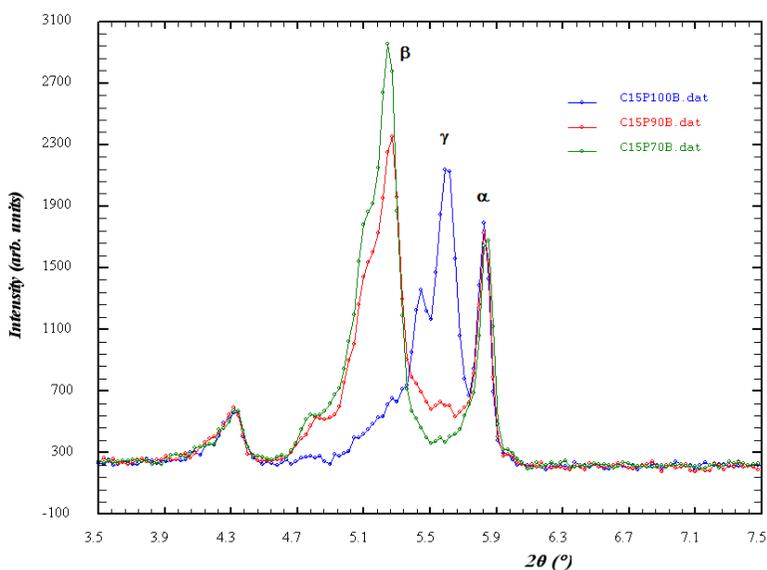


Figura 3.26. Difractogramas entre 3.5° y 7.5° en 2θ de un calentamiento de la forma α del $C_{15}H_{28}O_4$ a $70^\circ C$ (verde), $90^\circ C$ (rojo), y $100^\circ C$ (azul) donde se identifica claramente a $100^\circ C$ la reflexión a 5.6° asociada a γ .

Además hay otros picos y hombros que no hemos podido identificar ni asociar a una nueva forma claramente, y que pueden indicar que existen más formas polimórficas en estos compuestos. Un caso evidente es la reflexión a 4.4 grados en 2θ que se observa claramente en el ácido $C_{15}H_{28}O_4$.

3.4.3.1. Caracterización termodinámica

Los análisis por DSC muestran que de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono estudiados ($C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$) el único que muestra una transición sólido – sólido es el $C_{15}H_{28}O_4$. La transición se produce entre la forma γ y la forma β . Esta transición es reversible y de primer orden, y se ha confirmado por medio de DRX de muestra policristalina. No es fácil de observar. Hay que seguir un protocolo estricto.

Para identificar la transición, se ha realizado un calentamiento lento partiendo de la forma α del $C_{15}H_{28}O_4$, desde 109°C hasta 113.9°C a una velocidad de 0.1 K/min .

Después de la fusión de la forma α se produce inmediatamente la cristalización de la forma γ que se pone de manifiesto por una señal exotérmica.

Realizamos una isoterma de 10 minutos a la temperatura de 113.9°C y posteriormente se hace un enfriamiento a 0.1K/min de dos grados centígrados y se continua el enfriamiento más rápidamente a 5K/min hasta 95°C .

Entre 100°C y 95°C se observó una señal exotérmica asociada a la transición de la forma γ a la forma β .

Un posterior calentamiento hasta 120°C a 2K/min muestra una señal endotérmica alrededor de 109°C asociada a la transición de la forma β a la forma γ y otra señal posterior endotérmica más energética alrededor de 115°C , correspondiente a la fusión de la forma γ . Todo este camino térmico queda reflejado en la figura 3.27.

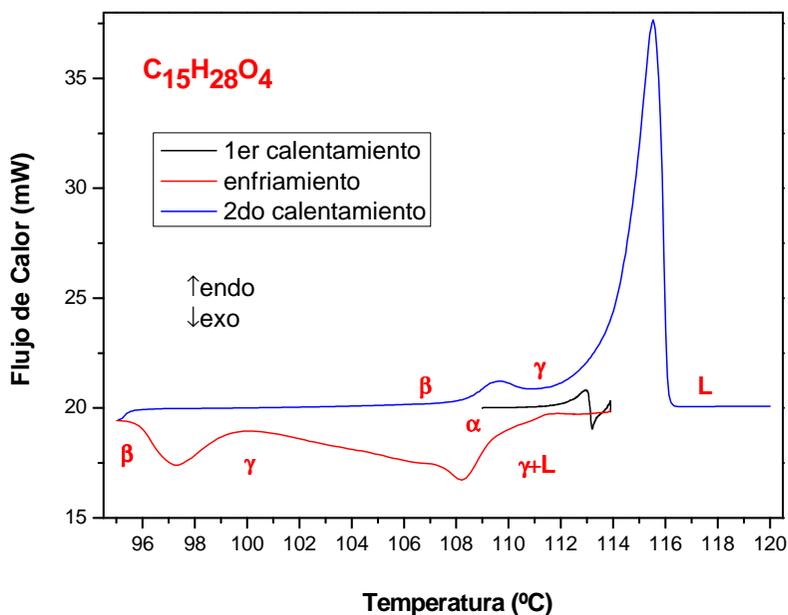


Figura 3.27. Diagrama de DSC del $C_{15}H_{28}O_4$ a distintas velocidades de calentamiento y enfriamiento.

También se han realizado medidas de DSC del $C_{15}H_{28}O_4$ después de disolverlo en acetato de etilo y evaporarlo lentamente ya que de esta forma habíamos obtenido mayoritariamente la forma β . Igualmente se observa una señal asociada a la transición de la forma β a la forma γ a la misma temperatura que se observa en la figura 3.27.

En la tabla 3.16 se reseñan los valores de la temperatura y entalpía de transición de la transición $\gamma - \beta$ y de la transición $\beta - \gamma$.

	Transición $\gamma \rightarrow \beta$		Transición $\beta \rightarrow \gamma$	
	$T_{\gamma \rightarrow \beta}$ (K)	$\Delta H_{\gamma \rightarrow \beta}$ (kJ.mol ⁻¹)	$T_{\beta \rightarrow \gamma}$ (K)	$\Delta H_{\beta \rightarrow \gamma}$ (kJ.mol ⁻¹)
$C_{15}H_{28}O_4$	372.6±0.4	-2.9 ± 0.5	381.5±0.2	3.9* ± 0.4

Tabla 3.16. Temperatura y entalpía de la transición $\gamma - \beta$ y de la transición $\beta - \gamma$.

*La entalpía de la transición $\beta - \gamma$ está sobreestimada.

En la tabla 3.17 se presenta la temperatura y entalpía de fusión de la forma γ .

Fusión fase γ		
	T(K)	$\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\gamma \text{ C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$	387.2±0.4	56±3

Tabla 3.17. Temperatura y entalpía de la fusión de la forma γ .

En resumen, el polimorfismo del ácido pentadecanoico puede ser representado con el esquema de la figura 3.28.

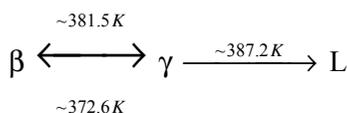


Figura 3.28. Esquema del polimorfismo de la forma β del $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$.

3.4.3.2. Caracterización cristalográfica

Para poder determinar las características cristalográficas de la forma γ del ácido $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ partimos de la forma α a temperatura ambiente y se aumentó lentamente la temperatura hasta estar cerca de la temperatura de fusión. A 110°C aparece la forma γ y se realizó una medida durante un tiempo suficientemente largo. Después se descendió directamente hasta la temperatura ambiente en aproximadamente 2 horas sin registrar ningún difractograma intermedio. Se observó la forma β mayoritariamente. Esta forma β se volvió a calentar lentamente y se fueron registrando diferentes difractogramas de difracción de rayos X en función de la temperatura, en los cuales se identificó la transición de la forma β a la forma γ , que se observa en la figura 3.29 (a), donde se muestra la región del difractograma entre 21° y 24° en 2θ . Se observa el paso del pico a 21.6° asociado a la reflexión 111 de la forma β al pico a 21.5° asociado a la reflexión $31\bar{1}$ de

la forma γ y del pico a 22.6° asociado a la reflexión 211 de la forma β al 22.8° asociado a la reflexión $60\bar{2}$ de la forma γ . Una vez obtenida la forma γ se llega a la fusión y se vuelve a descender lentamente en temperatura. Se observa la transición de la forma γ a la forma β que se muestra en la figura 3.29 (b), confirmando que la transición es reversible.

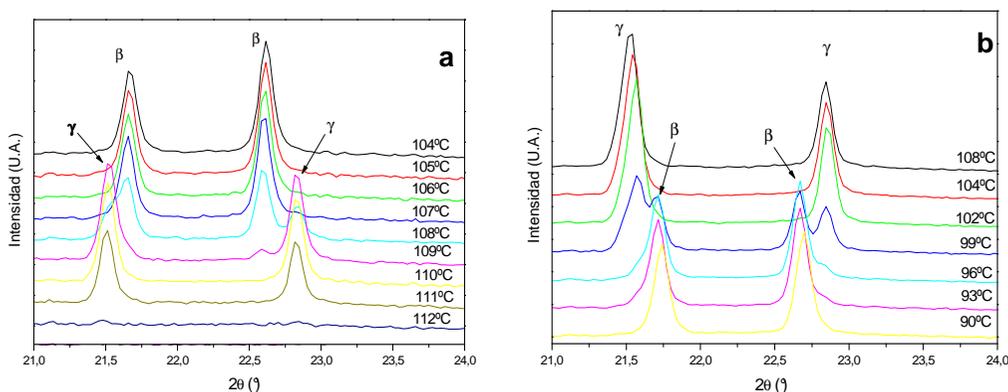


Figura 3.29. Difractogramas del $C_{15}H_{28}O_4$ entre 21° y 24° en 2θ . (a) calentamiento desde $104^\circ C$ hasta $112^\circ C$ donde se observa la transición de la forma β a la forma γ ; (b) enfriamiento desde $108^\circ C$ a $90^\circ C$ donde se observa la transición de la forma γ a la forma β .

Los experimentos de difracción de rayos X con muestra policristalina en función de la temperatura son totalmente coherentes con los resultados de DSC y confirman que se produce la transición reversible entre la forma γ y la forma β .

A partir de estos datos se ha podido determinar que la forma gamma del ácido pentadecanedióico es monoclinica, cristaliza en un grupo espacial $C2/c$, tiene cuatro moléculas por celda ($Z=4$) y la unidad asimétrica es media molécula entorno al átomo central.

En la tabla 3.18 se presentan los parámetros de celda obtenidos a partir de la difracción de rayos X de polvo a 110°C para la forma γ del $C_{15}H_{28}O_4$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V(Å ³)	D _{cal} (g/cm ³)
$\gamma C_{15}H_{28}O_4$	36.54(1)	4.875(2)	10.633(4)	120.52(2)	1632 (19)	1.109

Tabla 3.18. Parámetros de celda para la forma γ del ácido pentadecanedióico a partir de difracción de rayos X en polvo.

Se ha de mencionar que el volumen de la forma γ del ácido pentadecanedióico es mayor que el volumen de las formas α y β . Por consiguiente su densidad es menor que la de las otras dos formas. Y el ángulo β tiene un valor intermedio entre el de la forma α y el de la forma β . Estos aspectos se tratarán más en detalle en el capítulo 4.

Por medio de la técnica de DSC no hemos podido confirmar si en el ácido $C_{15}H_{28}O_4$ el proceso de fusión de la forma α , cristalización de la forma γ y fusión de esta última conlleva un paso intermedio por la forma β , ya que la fusión de la forma α esta unida a la cristalización de la forma γ en una región de temperatura muy pequeña (menos de 1°C) y por tanto hay una competición de fenómenos. Pero se han realizado difracciones de rayos X en función de la temperatura cada grado centígrado y cada medio grado centígrado partiendo de la forma α del $C_{15}H_{28}O_4$ tal como ilustra la figura 3.30 y en ningún caso se observan reflexiones de la forma β del $C_{15}H_{28}O_4$, por lo que podemos deducir que no hay necesariamente un paso previo por la forma β .

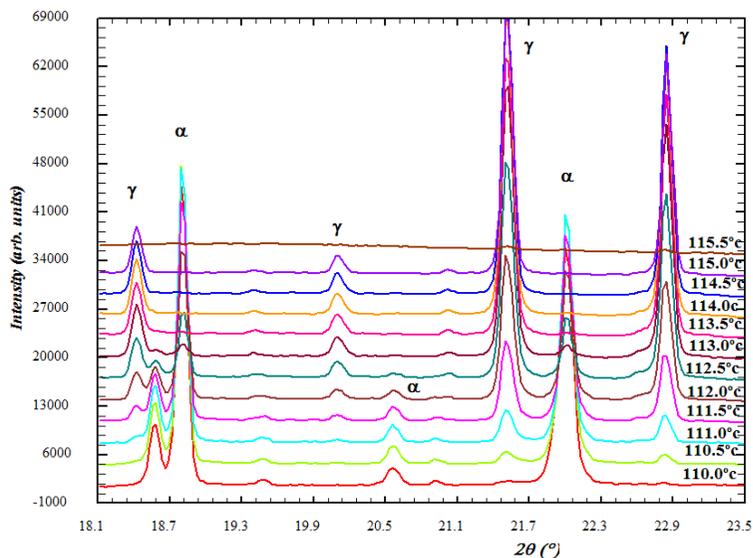


Figura 3.30. Difractogramas en función de la temperatura de la forma α del $C_{15}H_{28}O_4$ que pasa a la forma γ que es la que funde, entre 17.6° y 25.6° en 2θ donde no se observa ninguna reflexión de la forma β .

3.5. Estabilidad relativa de las diferentes formas cristalinas

3.5.1 Reglas de estabilidad relativa

Las relaciones de estabilidad cinéticas y termodinámicas entre los diferentes polimorfos de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono fueron estudiadas en base a las reglas empíricas de Burger y Rambeggt^[30]. Experimentalmente fueron comprobadas a través de los experimentos de “slurry”.

1) Regla de entalpía de fusión

Si la forma que funde a más alta temperatura tiene la menor entalpía de fusión las dos formas son probablemente *enantiotrópicas*, en caso contrario son *monotrópicas*. A pesar de no disponer de valores

experimentales precisos para las entalpías de fusión de la forma α , una estimación relativa de los picos de DSC, nos permite afirmar que la entalpía de fusión de esta forma es inferior a la de las otras formas. La relación de las temperaturas y entalpías de fusión se muestra en el esquema de la figura 3.31.

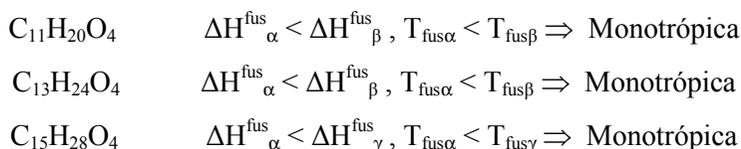


Figura 3.31. Esquema resumen comparativo de entalpías y temperaturas de fusión.

Por tanto en el $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ y $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$ las formas α y β son monotrópicas entre sí, mientras que en el $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ son las formas α y γ las que son monotrópicas entre sí.

2) Regla de entalpía de transición

Si se observa una *transición endotérmica* a una temperatura podemos asumir que existe una transición a una temperatura menor. Las dos formas están relacionadas *enantiotrópicamente*. Esto sucede en el $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ ya que hay una transición endotérmica entre las formas β y γ (ver figura 3.27 segundo calentamiento). Por tanto están relacionadas *enantiotrópicamente*.

3) Regla de densidad e infrarrojos

- a) Si una forma tiene mayor densidad que otra, se puede asumir que en el cero absoluto esta forma cristalina es más estable. Esta regla fue enunciada para sustancias en ausencia de enlaces dirigidos. Si

no es el caso, como sucede en los ácidos dicarboxílicos, podría no ser exacta.

Debido a que las densidades de algunas formas polimórficas calculadas a partir de datos de monocristal se refieren a datos obtenidos a diferentes temperaturas y de la forma α el $C_{15}H_{28}O_4$ no se dispone de datos de monocristal, se ha trabajado con las densidades calculadas a partir de datos de difracción de rayos X de polvo obtenidos a temperatura ambiente a excepción de la forma γ . En la figura 3.32 se presenta un esquema de la relación entre las densidades.

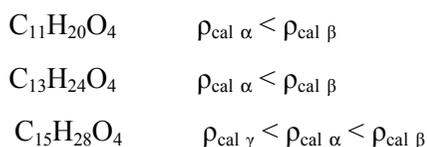


Figura 3.32. Esquema resumen de las densidades de los ácidos dicarboxílicos con número impares de átomos de carbono.

Por tanto se deduce que en el cero absoluto la forma β podría ser la forma más estable para los tres ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

b) Si la primera banda de absorción en el espectro infrarrojo de un cristal molecular con enlaces de hidrógeno es más alta para una forma que para otra, se puede asumir que esa forma tiene mayor entropía, sugiriendo que la forma que absorbe a mayores frecuencias sea la menos estable a 0K. En el caso particular de los ácidos dicarboxílicos de número impar de átomos de carbono, la primera banda de absorción más alta es muy similar para la forma α y la forma β por lo que no se puede extraer ninguna conclusión.

3.5.2. Experimentos de “slurry”

Se han realizado experimentos de transformación inducida con disolventes (slurry) con el $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$. Se introdujo una cantidad de muestra de cada ácido en un tubo de ensayo, se añadió un disolvente determinado y se mantuvo la muestra en suspensión en el disolvente agitando continuamente durante 15 días a temperatura ambiente. Esta experiencia se ha realizado utilizando cada ácido con forma α única, forma β única y mezcla de ambas en un 50% en peso y se han usado tres disolventes diferentes. Después se filtró y se analizó la muestra resultante por difracción de rayos X.

Con el $C_{11}H_{20}O_4$ se utilizaron como disolventes etanol, ácido fórmico y acetato de etilo. Con el $C_{13}H_{24}O_4$ tolueno, acetona y etanol. Finalmente, con el $C_{15}H_{28}O_4$ se usaron los mismos disolventes que para el $C_{13}H_{24}O_4$.

Analizando la muestra resultante después de 15 días se observó que la forma α inicial se transforma íntegramente a forma β en los tres ácidos estudiados, a excepción de la suspensión de $C_{15}H_{28}O_4$ en tolueno que aún mantiene un cierto porcentaje de forma α .

Por otra parte, una muestra con forma β inicial continúa como forma β en los tres ácidos dicarboxílicos.

Finalmente, una muestra con mezcla de formas α y β al 50% al cabo de 15 días se transforma totalmente en forma β para los tres ácidos dicarboxílicos, aunque en el caso del $C_{15}H_{28}O_4$ se puede observar alguna pequeña reflexión asociada a la forma α .

En definitiva todos los resultados encontrados apuntan a que la forma β es más estable a temperatura ambiente que la forma α en los tres ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, en consonancia con las reglas de Burger y Rambetberg ^[30].

3.5.3 Diagramas (G,T)

A partir de los resultados obtenidos se han realizado unos esquemas cualitativos de la variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para todas las formas polimórficas, que se muestran en las figuras 3.33 y 3.34.

Desde el punto de vista termodinámico el polimorfo más estable a unas condiciones de temperatura y presión dadas, tiende a adquirir el empaquetamiento estructural de energía libre de Gibbs menor.

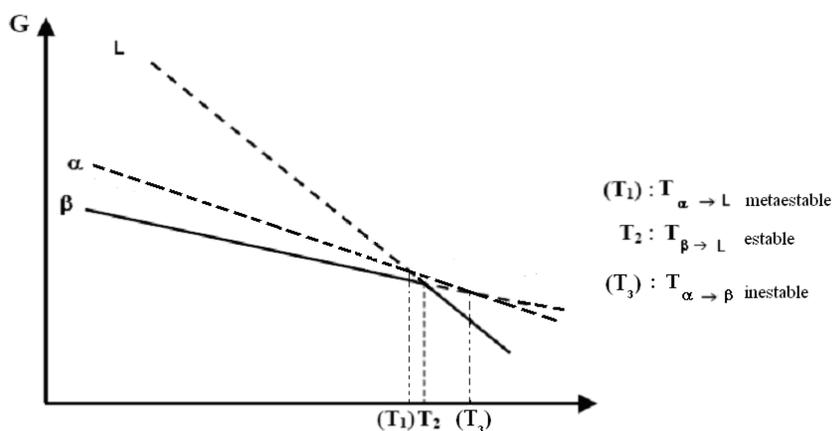


Figura 3.33. Diagrama (G,T) esquemático de la estabilidad de las formas presentes en el $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$; caso de monotropismo.

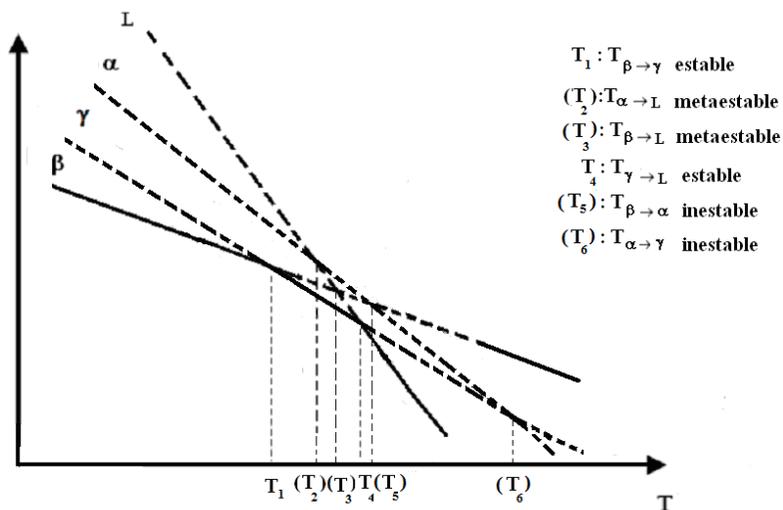


Figura 3.34. Diagrama (G,T) esquemático de la estabilidad de las formas presentes en el $C_{15}H_{28}O_4$.

Los dos diagramas dibujados en las figuras 3.33 y 3.34 son coherentes con todos los resultados termodinámicos y los referentes a la estabilidad de las formas descritos anteriormente, si bien deben tomarse tan solo como cualitativos.

Las relaciones de estabilidad indican que la forma β y γ del $C_{15}H_{28}O_4$ son *enantiotrópicas* entre sí, y la forma α y γ del $C_{15}H_{28}O_4$ son *monotrópicas* entre sí, de igual modo que las formas α y β del $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ son *monotrópicas* entre sí. No se puede concluir la relación de estabilidad entre las formas α y β del $C_{15}H_{28}O_4$, probablemente sea *monotrópica* por analogía con otros miembros de la subfamilia, y se refleja así en la figura 3.33.

3.6. Discusión

A modo de resumen, en la tabla 3.19 se enumeran todos los polimorfos encontrados en este trabajo para ácidos dicarboxílicos estudiados.

Forma	Ácido dicarboxílico	Grupo espacial	Z	Referencia
α	$C_{10}H_{18}O_4$	Monoclínico $P2_1/c$	2	[2]
β	$C_{11}H_{20}O_4$	Monoclínico $C2/c$	4	[5]
α	$C_{11}H_{20}O_4$	Monoclínico $P2_1/c$	4	[5]
α	$C_{12}H_{22}O_4$	Monoclínico $P2_1/c$	2	[3]
β	$C_{13}H_{24}O_4$	Monoclínico $C2/c$	4	Este trabajo
α	$C_{13}H_{24}O_4$	Monoclínico $P2_1/c$	4	[5]
α	$C_{14}H_{26}O_4$	Monoclínico $P2_1/c$	2	Este trabajo
α	$C_{15}H_{28}O_4$	Monoclínico $P2_1/c$	4	Este trabajo
β	$C_{15}H_{28}O_4$	Monoclínico $C2/c$	4	Este trabajo
γ	$C_{15}H_{28}O_4$	Monoclínico $C2/c$	4	Este trabajo
α	$C_{16}H_{30}O_4$	Monoclínico $P2_1/c$	2	Este trabajo
α	$C_{18}H_{34}O_4$	Monoclínico $P2_1/c$	2	[4]
α	$C_{20}H_{38}O_4$	Monoclínico $P2_1/c$	2	Este trabajo

Tabla 3.19. Polimorfos encontrados en los ácidos dicarboxílicos estudiados.

Destacar que alguno de los polimorfos no se ha descrito anteriormente en la literatura como la forma γ del $C_{15}H_{28}O_4$.

En este apartado se abordará un análisis conjunto de las magnitudes termodinámicas y las cristalográficas de todos los ácidos dicarboxílicos estudiados.

Primero hemos analizado la temperatura de fusión en función de la longitud de la cadena desde el ácido hexadecanedióico hasta el eicosanedióico independientemente de la paridad del número de átomos de carbono de la cadena.

Los valores de las temperaturas de fusión del $C_6H_{10}O_4$, $C_7H_{22}O_4$, $C_8H_{14}O_4$, $C_9H_{16}O_4$ y $C_{11}H_{20}O_4$ se han extraído de la literatura de Roux *et al.* (2004) [19].

Los valores de las temperaturas de fusión para cadenas con número impar de átomos de carbono mayores de diez corresponden a la forma β a excepción del $C_{15}H_{28}O_4$ que corresponde a la forma γ .

En la figura 3.35 se muestran las temperaturas de fusión de las dos subfamilias, junto con una curva de tendencia cualitativa para cada una de ellas.

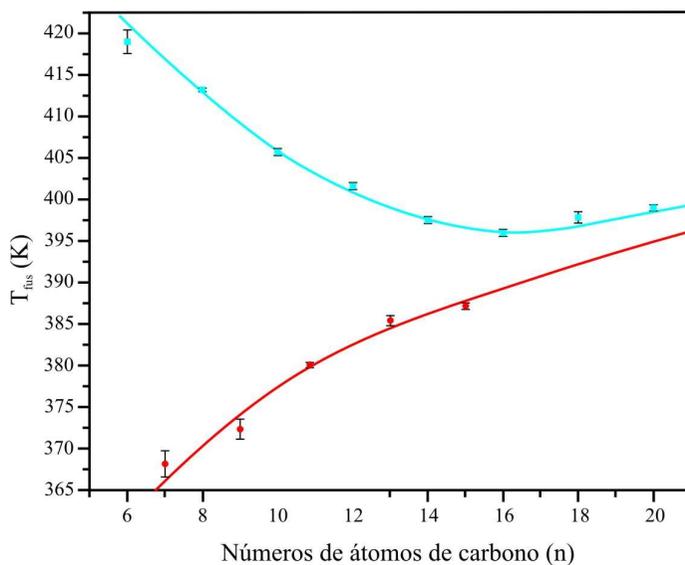


Figura 3.35. Evolución de la temperatura de fusión en función del número de átomos de carbono de la cadena.

Debe resaltarse un comportamiento completamente distinto del punto de fusión de los ácidos dicarboxílicos estudiados en función de la paridad del

número de átomos de carbono de la cadena. En otras familias de sustancias similares se ha constatado una alternancia del punto de fusión entre los miembros con número par de átomos de carbono y los miembros con número impar^[33,34]. Puede observarse aquí que:

- Los ácidos con número impar de átomos de carbono aumentan su punto de fusión con el aumento de la longitud de la cadena, tal como sucede en otras familias similares como los alcanos, alcoholes, ácidos carboxílicos, etc. El incremento entre miembros de esta subfamilia disminuye para cadenas más largas ya que la importancia relativa del incremento de número de carbono respecto de la longitud de la cadena es menor para cadenas más largas.
- Los ácidos con número par de átomos de carbono muestran un comportamiento sorprendente y totalmente contrario: la temperatura de fusión disminuye con el aumento de la longitud de la cadena, a pesar de que a partir de los 16 átomos de carbono hemos podido mostrar que existe un cambio de tendencia. Este ha sido un tema recurrente y polémico en la descripción de los ácidos dicarboxílicos^[19] del cual hablaremos con mayor profundidad en el capítulo 4 de esta memoria.
- La interpretación que podemos avanzar cualitativamente parece inducir una tendencia a valores similares de las temperaturas de fusión de ambas subfamilias para cadenas más largas y con un incremento suave en ambas subfamilias con el aumento de la longitud de la cadena.

También se analizó la entalpía de fusión en función de longitud de la cadena tal como se muestra en la figura 3.36.

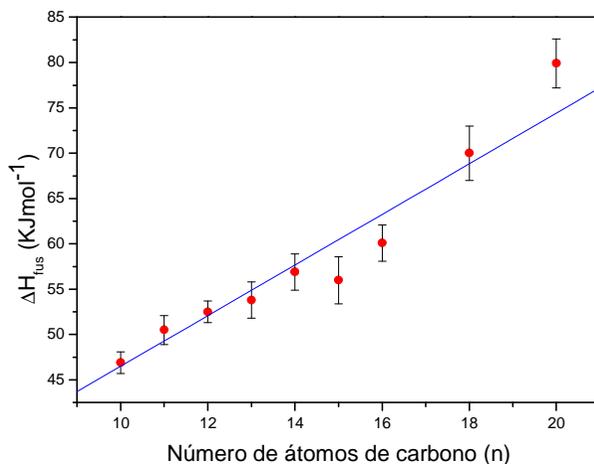


Figura 3.36. Evolución de la entalpía de fusión en función del número de átomos carbono de la cadena.

La evolución de la entalpía de fusión en función del número de átomos de carbono es lineal y se ajustó a la ecuación [3.1]. Para las entalpías de fusión de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono se consideró la forma β para el $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ y la forma γ para el $C_{15}H_{28}O_4$, mientras que para los de número par se considera la forma α .

$$\Delta H_{\text{fus}} (\text{KJ mol}^{-1}) = (2,8 \pm 0,2) n + (18,6 \pm 2,9); R^2 = 0,968 \quad [3.1]$$

Lógicamente a mayor número de átomos de carbono en la cadena mayor entalpía a pesar de tener un empaquetamiento similar. La inclusión de un grupo CH_2 en la cadena tiene como consecuencia un incremento constante de la entalpía de fusión.

La ecuación 3.1 podría ser utilizada para estimar magnitudes termodinámicas de fusión para otros miembros de la familia con mayor número de átomos de carbono.

Por otra parte se ha analizado la evolución de los parámetros cristalográficos a partir de representaciones gráficas de los parámetros de celda y de la distancia intercapa en función de la longitud de la cadena. Se usaron los valores obtenidos a partir de DRX de polvo. La figura 3.37 muestra la evolución del parámetro cristalográfico mayor en función de la longitud de la cadena, que para la forma α de número par de átomos de carbono y la forma β de número impar es el parámetro \vec{a} y para la forma α de los de número impar es el parámetro \vec{c} .

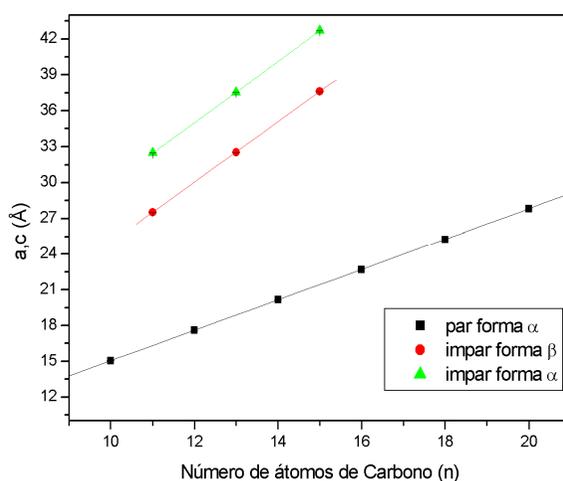


Figura 3.37. Evolución del parámetro \vec{a} para la forma α de los pares y forma β impares y parámetro \vec{c} para la forma α de los impares en función del número de átomos de carbono de la cadena.

Se han realizado tres ajustes lineales uno para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono y otros dos para las formas α y β de los de número impar. La ecuación [3.2] corresponde al ajuste lineal del parámetro cristalográfico \vec{a} para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono. La ecuación [3.3] resulta del ajuste lineal del parámetro cristalográfico \vec{a} para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono. Y la ecuación [3.4] corresponde

al ajuste lineal del parámetro cristalográfico \bar{c} para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

$$a (\text{Å}) = (1,28 \pm 0,01) n + (2,26 \pm 0,02); R^2 = 0,999 \quad [3.2]$$

$$a (\text{Å}) = (2,52 \pm 0,01) n + (-0,20 \pm 0,11); R^2 = 0,999 \quad [3.3]$$

$$c (\text{Å}) = (2,55 \pm 0,01) n + (4,38 \pm 0,12); R^2 = 0,999 \quad [3.4]$$

Como puede observarse el parámetro \bar{a} , que corresponde al eje mayor de la molécula aumenta paulatinamente con la longitud de la cadena en los ácidos con número par de átomos de carbono y de forma más marcada en la forma β de los de número impar. También, en la forma α de los ácidos con número impar de átomos de carbono el parámetro mayor \bar{c} aumenta con la longitud de la cadena. En los tres casos la pendiente de la recta son positivas, y las rectas del ajuste de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono son prácticamente paralelas.

Análogamente, en la figura 3.38 se muestra la evolución del parámetro \bar{b} en función de la longitud de la cadena.

El parámetro \bar{b} , ligado fundamentalmente a las interacciones de Van der Waals laterales entre las cadenas es prácticamente constante en función de la longitud de la cadena, con valores entorno a 5Å para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono, entorno a 4.8Å para la forma β de los de número impar de átomos de carbono y entorno a 9.5Å para la forma α de los de número impar, aunque aquí también parece que haya una ligera tendencia a disminuir al aumentar la longitud de la cadena tal como se observa en la figura 3.38.

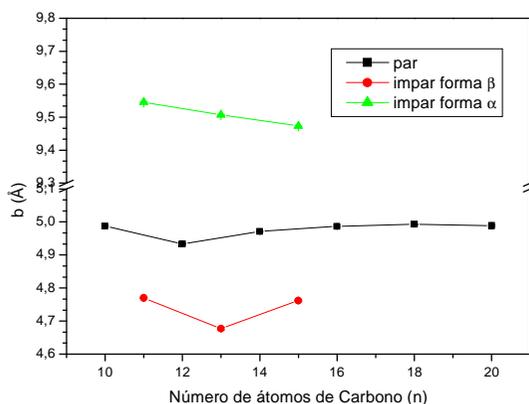


Figura 3.38. Evolución del parámetro \vec{b} en función del número de átomos de carbono de la cadena.

Finalmente, en la figura 3.39 se muestra evolución del parámetro cristalográfico \vec{c} ó \vec{a} en función de la longitud de la cadena, que para la forma α de número par de átomos de carbono y la forma β de número impar es el parámetro \vec{c} y para la forma α de los de número impar es el parámetro \vec{a} .

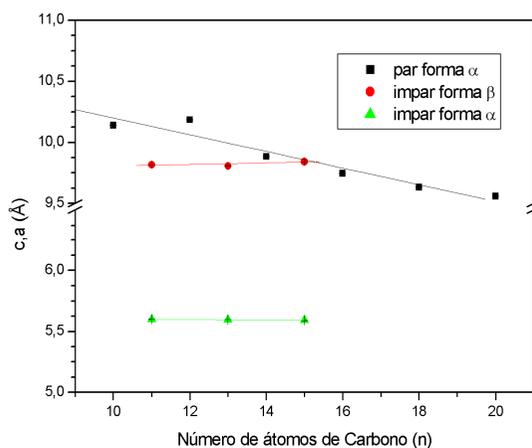


Figura 3.39. Evolución del parámetro \vec{c} para la forma α de los pares y forma β impares y parámetro \vec{a} para la forma α de los impares en función del número de átomos de carbono de la cadena.

Se han realizado tres ajustes lineales uno para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono y dos para las formas α y β de los de número impar. La ecuación [3.5] muestra el ajuste lineal del parámetro cristalográfico \bar{c} para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

$$c (\text{Å}) = (0,006 \pm 0,003) n + (9,75 \pm 0,05); R^2 = 0,877 \quad [3.5]$$

El parámetro \bar{c} disminuye paulatinamente con el aumento de carbonos en la cadena para los ácidos con número par de átomos de carbono, es prácticamente constante en la forma β de los de número impar de átomos de carbono y también es constante el parámetro \bar{a} de los de número impar de átomos de carbono en la forma α .

La recta del ajuste para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono en la cadena tiene pendiente negativa, mientras las rectas del ajuste de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono son prácticamente constantes y paralelas.

También se ha calculado y analizado la distancia intercapa en función de la longitud de la cadena de las tres formas polimórficas encontradas a temperatura ambiente independientemente de la paridad, tal como se muestra en la figura 3.40.

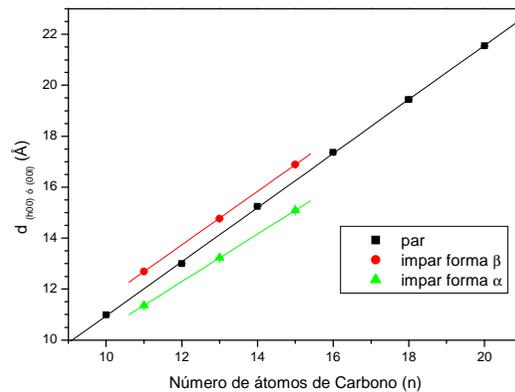


Figura 3.40. Evolución de las distancias $d_{(h00)}$ ó $d_{(00l)}$ en función del número de carbonos de la cadena.

La ecuación [3.6] representa la evolución de la distancia $d_{(h00)}$ de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono en función de la longitud de la cadena. Análogamente, la ecuación [3.7] muestra la evolución del parámetro $d_{(h00)}$ para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en función de la longitud de la cadena. Finalmente, la ecuación [3.8] expresa la evolución del parámetro $d_{(001)}$ para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en función de la longitud de la cadena.

$$d_{(h00)} (\text{Å}) = (1,06 \pm 0,01) n + (0,34 \pm 0,09); R^2 = 0,999 \quad [3.6]$$

$$d_{(h00)} (\text{Å}) = (1,05 \pm 0,01) n + (1,14 \pm 0,07); R^2 = 0,999 \quad [3.7]$$

$$d_{(001)} (\text{Å}) = (0,933 \pm 0,001) n + (1,10 \pm 0,02); R^2 = 0,999 \quad [3.8]$$

Las tres ecuaciones anteriores son muy similares indicando que las rectas son prácticamente paralelas. Como puede observarse en la figura 3.40 la distancia intercapa aumenta de forma paulatina y constante con la longitud de la cadena en las tres formas estudiadas.

Finalmente también se ha analizado la evolución de la densidad calculada a temperatura ambiente a partir de los datos de difracción de rayos X de muestra policristalina en función de la longitud de la cadena para los diferentes polimorfos, tal como se muestra en la figura 3.41.

Aquí el comportamiento es análogo en todos los polimorfos estudiados. En general la densidad tiene una tendencia a disminuir para todos los ácidos dicarboxílicos a medida que la longitud de la cadena aumenta.

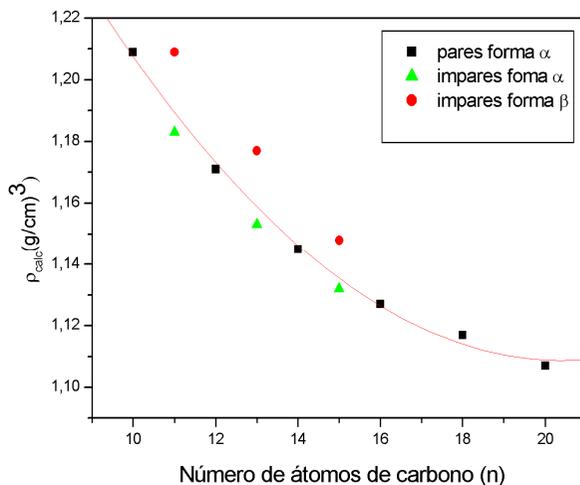


Figura 3.41. Evolución de la densidad en función del número de carbonos de la cadena

Comparativamente la densidad de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono es muy similar a la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

La densidad de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono es mayor que la de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, ya que la forma β es la más estable a temperatura ambiente.

La ecuación [3.9] resulta del ajuste de la evolución de la densidad en función de la longitud de la cadena, probando con ajustes de diversa índole especialmente exponenciales pero finalmente el ajuste parabólico resulto el mejor tomando los valores de todos los polimorfos conjuntamente.

$$\rho_{\text{cal}} (\text{g/cm}^3) = (9,54 \cdot 10^{-4} \pm 1,22 \cdot 10^{-4}) n^2 + (-0,38 \pm 0,01) n + 1,49 \pm 0,03;$$

$$R^2 = 0,99 \quad [3.9]$$

El ajuste a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal es muy similar.

3.7. Conclusiones

Los resultados muestran que la cristalización a partir de la evaporación de disolventes favorece la formación de la forma β , mientras que con la difusión de vapor y el método hidrotermal se favorece la formación de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

Los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono presentan una única forma cristalina llamada α con grupo espacial $P2_1/c$, $Z=2$. Por el contrario, los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono presentan trimorfismo. Una forma β de grupo espacial $C2/c$ y $Z=4$. Otra forma α de grupo espacial $P2_1/c$ y $Z=4$. Y finalmente una forma γ de grupo espacial $C2/c$ y $Z=4$ estructuralmente similar a la β . Una descripción estructural detallada y comparativa de estas formas se desarrollará en el capítulo siguiente.

Los ácidos dicarboxílicos, como otras familias similares, presentan una alternancia de la temperatura de fusión con respecto a la paridad del número de átomos de carbono de la cadena. Sin embargo, a diferencia de estas familias, para cadenas con un número par de átomos de carbono la temperatura de fusión disminuye cuando el número de átomos de carbono aumenta aunque para el $C_{18}H_{34}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$ vuelve a aumentar. Este cambio en la tendencia en la temperatura de fusión no ha sido descrito hasta ahora en la literatura y conlleva una correlación inversa entre la densidad y el punto de fusión. Esta correlación inversa entre densidad y punto de fusión también se produce en la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$ lo que confirma la tendencia indicada por Thalladi *et al.* (2000) ^[2] para cadenas más cortas.

Se ha demostrado que la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono es estable a temperatura ambiente. En el $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ la forma β es la que funde, mientras que en el $C_{15}H_{28}O_4$ se produce una transición reversible de la forma β a una forma γ , que es la que funde. Hay que remarcar el estrecho intervalo de temperaturas en el que la forma γ es estable.

La forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono es metaestable a temperatura ambiente. Al aumentar la temperatura presenta una transición “melt-mediated” a la forma β o a la forma γ . Así en los ácidos $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$, se produce la fusión de la forma α , seguida, sin solución de continuidad, de la cristalización de la forma β y posterior fusión de la misma. En el $C_{15}H_{28}O_4$ también se produce la fusión de la forma α seguida, sin solución de continuidad de la cristalización, en este caso de la forma γ , y su fusión posterior. Nuevamente estos fenómenos térmicos ocurren en un rango muy pequeño de temperaturas.

La forma γ de alta temperatura del $C_{15}H_{28}O_4$ no se había descrito con anterioridad en la literatura ni la transición reversible entre la forma β y la forma γ .

Se han analizado diferentes magnitudes como la temperatura y entalpía de fusión y de transición. Algunas de ellas, como los valores de temperaturas y entalpías de fusión y de transición no han sido descritas anteriormente en la literatura para ácidos dicarboxílicos de cadena larga. Además, en este trabajo se especifica a qué forma polimórfica se refieren los valores de temperaturas y entalpías ya que en la literatura no se hace referencia a ninguna forma polimórfica concreta o incluso podrían referirse a mezclas de dos formas pudiendo dar lugar a errores.

Se ha identificado un banda en espectroscopia infrarroja que también persiste en espectroscopia Raman entorno a 614cm^{-1} , que se asocia a la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, que ha resultado determinante para distinguir las dos formas polimórficas encontradas a temperatura ambiente en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

Con respecto a las relaciones de estabilidad, las formas β y γ del $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ son enantiótricas entre sí. En el $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ las formas α y β son monótricas entre sí, igual que en el $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$ y finalmente para las formas α y γ del $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ son probablemente monótricas entre sí.

3.8. Referencias

1. J. Bernstein, *Polymorphism in molecular crystals*. Oxford University Press. Oxford, 2007.
2. V.R.Thalladi, M. Nüsse and R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 9227.
3. M. Vanier, F. Brisse, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1982, 38, 643.
4. W. A.Caspari, *J. Chem. Soc.* 1928, 3235.
5. J. Housty, M. Hospital, *Acta Crystallogr.* 1964, 17, 1387.
6. F. Dupré La Tour, *C. R. Acad. Sci. Paris* 1930, 191, 1348.
7. H. J. Verweel, C. H. MacGillavry, *Z. Kristallogr.* 1939, 102, 60.
8. C. H. MacGillavry, *Rec. TraV. Chim. Pays-Bas.* 1941, 60, 605.
9. J. D. Morrison, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* 1949, 2, 980.
10. F. Kaneko, E. Ishikawa, M. Kobayashi, M. Suzuki, *Spectrochimica Acta part A.* 2004, 60, 9.
11. A.D. Bond, M.R. Edwards, W. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep.online* 2001, 57, 141.

12. J. N. Garti and K. Sato (Eds.), *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids*. Marcel Dekker, Inc. New-York, 1988.
13. A.T. Karunanithia, Ch. Acquah; L.E.K. Achenie, S. Sithambaram, S.L. Suib, *Computers and Chemical Engineering* 2009, 33, 1014.
14. J.M. García-Ruiz, M.A. Hernández-Hernández, J.Gomez-Morales, *VDI- Berichte* 2005, 1901, 963.
15. H.K. Fun and S. Chantrapromma, *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep.online* 2009, E65, 0624
16. T.Asahi, M. Kondo, T. Ogawa, K. Izumi, H. Miyaji and K. Asai, *Philosophical Magazine A* 1984, 51, 521.
17. L. Ventolà, V. Metivaud, L. Bayés, R. Benages, M.A: Cuevas-Diarte, T. Calvet, D. Mondieig, *Helvetica Chimica Acta* 2006, 89, 2027
18. L. Ventolà, L. Bayés, R. Benages, F.J. Novegil-Anleo, M.A. Cuevas-Diarte, T. Calvet, *Helvetica Chimica Acta* 2008, 91(7),1286.
19. M.V. Roux.,M. Temprado, J.S Chikos *J. Chem. Thermodynamics* 2005, 37, 941.
20. N.L.Drake, S. Melamed, *Am. Chem. Soc.* 1948, 70,364.
21. D.M. Small, *Handbook of Lipid Research*; Plenum Press. New York, 1986
22. F. Kaneko, E.Isihikawa, M. Kobayashi, M.Suzuki, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 1998, 316, 175.
23. A.Cingolani, G. Berchiesi, *Journal of Thermal Analysis* 1974, 6, 87-90
24. E.Domaski, S.Evans. *Chem. Kinetics Thermodyn. Div.*1996.
25. D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*.Academic Press.San Diego.1991

26. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley & Sons. New York, 1994
27. S. Bratoz, D. Hadzi, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta* 1956, 8, 249.
28. D. Hadzi, N. Sheppard, *Oroc. Roy. Soc. Ser A* 1953, 216, 247.
29. M. Davies, G.H. Thomas, *Trans. Faraday Soc.* 1960, 56, 185.
30. A. Burger, R. Ramberger; *Mikrochimica Acta*, 1979, 2, 259.
31. <http://www.trianatech.com/>
32. M^a Angeles Hernandez, Tesis Doctoral, CSIC-IACT Universidad de Granada, 2009.
33. Evelyn Moreno, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 2008.
34. Gabin Gbabode, Tesis Doctoral, Université Bordeaux 1, 2005.
35. M.A. Cuevas-Diarte, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 1974.
36. [http://www.centro.xunta.edu.es/descubriendo la estructura de las](http://www.centro.xunta.edu.es/descubriendo_la_estructura_de_las_proteinas) proteínas. Lucia Pérez Coello, ESCRIBE , 2009.

Capítulo 4

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

4.1. Introducción

En este capítulo se describen en detalle las características estructurales de las distintas formas polimórficas de los ácidos dicarboxílicos presentadas en el capítulo anterior. Las dos técnicas utilizadas para realizar la caracterización estructural han sido: la difracción de rayos X de muestra policristalina y de monocristal. En este apartado describiremos los resultados obtenidos a partir de las dos técnicas y una comparación entre ellas. Los resultados presentados en este capítulo incluyen la resolución de diez estructuras determinadas a partir de datos de monocristal y trece estructuras determinadas a partir de datos de polvo.

Durante el trabajo, en primer lugar se han resuelto todas las estructuras de todos los ácidos dicarboxílicos estudiados a partir de difracción de rayos X de polvo utilizando la metodología descrita en el capítulo 2. Paralelamente, a lo largo del trabajo, utilizando los métodos de cristalización descritos en el capítulo 3, se ha intentado obtener monocristales de calidad suficiente para la determinación estructural a partir de difracción de rayos X de monocristal. No siempre ha sido posible. En cambio disponíamos de muestra policristalina de todos los ácidos dicarboxílicos, y podíamos realizar difractogramas de muestra policristalina de alta calidad que han sido utilizados para resolver la estructura. Los ácidos dicarboxílicos con diecisiete y diecinueve átomos de carbono ha sido imposible obtenerlos comercialmente.

En este capítulo se comparan las diez estructuras resueltas por difracción de rayos X de monocristal con las trece estructuras obtenidas a partir de datos de polvo. De esta forma se valida el método de espacio directo usado para la resolución estructural con muestra policristalina. En todos los casos hay un buen acuerdo entre las estructuras resueltas a partir de datos de difracción de rayos X (DRX) de polvo y de monocristal. Para constatar la

similitud entre las estructuras resueltas por DRX de monocristal y polvo se ha calculado las desviaciones cuadráticas de las posiciones atómicas de las estructuras excluyendo los hidrógenos que llamamos *root mean square* (r.m.s.) y los valores obtenidos han sido muy bajos (ver anexos B).

Este capítulo se ha articulado en cuatro partes. Por un lado describimos las estructuras determinadas a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal y de polvo de las formas α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbonos, y por otro las estructuras de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbonos en los cuales hay tres formas α , β , y γ . También se ha realizado una comparación entre ellas. Finalmente se analizan para el conjunto de ácidos estudiados algunas magnitudes como la densidad, entalpía y la temperatura de fusión.

En general en todo el capítulo se reportarán indistintamente valores obtenidos a partir de los datos de la resolución estructural de difracción de rayos X de monocristal y de muestra policristalina. Excepcionalmente en la forma α del ácido $C_{15}H_{28}O_4$ sólo se aportarán valores obtenidos a partir de difracción de rayos X de polvo, debido a la dificultad de obtener monocristales de suficiente calidad y la forma γ lógicamente se obtuvo solamente en forma policristalina. En los casos del $C_{10}H_{18}O_4$ y $C_{12}H_{22}O_4$ utilizamos los valores bibliográficos de Thalladi *et al.* (2000) ^[1] y Vanier *et al.* (1982) ^[2] respectivamente puesto que no ha sido posible obtener experimentalmente monocristales adecuados.

Algunos de los monocristales obtenidos que se utilizaron en la resolución estructural no eran de excesiva calidad y para mejorar la fiabilidad en la resolución estructural se realizaron las medidas a bajas temperaturas, como es el caso de todas las formas α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono; con la ayuda y supervisión del Dr. Duane Choquesillo y la Dr. Mercé Font a los que estamos muy agradecidos. En

cambio, todas las estructuras resueltas a partir de datos de difracción de rayos de polvo se han realizado a temperatura ambiente.

Como hemos mencionado anteriormente, las estructuras de los ácidos dicarboxílicos se caracterizan porque las moléculas están unidas entre sí por enlaces de hidrogeno, dando lugar a una estructura macromolecular llamada *shintón* que es característico de los ácidos dicarboxílicos (ver figura 4.1).

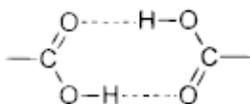


Figura 4.1. *Sintón formado por los grupos carboxilos y que une las cadenas indefinidamente.*

Este *shintón* tiene un centro de inversión formando dos enlaces de hidrogeno: $O-H \cdots O=C$ que da lugar a la formación de dímeros en los ácidos carboxílicos ^[3-4] mientras que en los ácidos dicarboxílicos forman cadenas infinitas a excepción de la forma α del ácido dicarboxílico de dos carbonos.

Las cadenas se empaquetan paralelamente entre sí unidas por fuerzas de Van der Waals constituyendo una estructura en capas y formando un ángulo de inclinación con respecto a un plano basal formado por los grupos ácidos.

4.2. Descripción de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono

Tal como se describió en el capítulo 3, en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono que tienen entre diez y veinte átomos de carbono en la cadena sólo se ha observado una única forma polimórfica llamada forma α .

Las estructuras de ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono resueltas a partir de datos de DRX de monocristal se presentan en la tabla 4.1.

Forma	Ácido dicarboxílico	Grupo espacial	Z	Temperatura
α	$C_{12}H_{22}O_4$	$P2_1/c$	2	183
α	$C_{14}H_{26}O_4$	$P2_1/c$	2	298
α	$C_{16}H_{30}O_4$	$P2_1/c$	2	296
α	$C_{18}H_{34}O_4$	$P2_1/c$	2	296
α	$C_{20}H_{38}O_4$	$P2_1/c$	2	296

Tabla 4.1. Estructuras resueltas a partir de datos de monocristal en ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono medidas a diferentes temperaturas.

En algunas estructuras los átomos de hidrógeno se han posicionado geoméricamente y afinado pero hay otros casos en los que no ha sido posible y se han fijado de forma automática.

Todos los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono son isoestructurales, monoclinicos con grupo espacial convencional $P2_1/c$ y dos moléculas por celda elemental ($Z=2$). La unidad asimétrica es media molécula respecto al enlace central de la cadena que coincide con un centro de inversión y por lo tanto se encuentra en una posición especial.

En la figura 4.2 se presenta una representación de una molécula de la estructura de monocristal del $C_{14}H_{26}O_4$ representativa de esta subfamilia, mostrando los desplazamientos de los elipsoides debidos a la agitación térmica con un nivel de probabilidad del 50%.

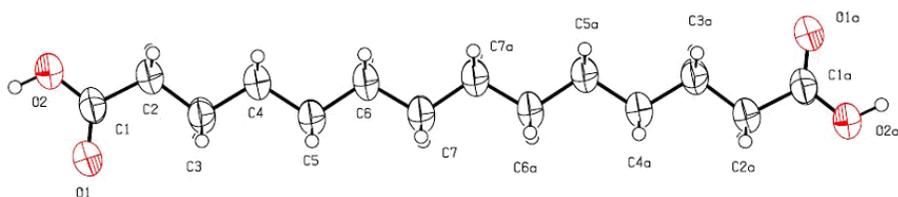


Figura 4.2. Representación de una molécula del $C_{14}H_{26}O_4$ obtenida a partir de datos de DRX de monocristal mostrando la identificación y numeración de los átomos, los elipsoides debido a la agitación térmica con un nivel de probabilidad del 50%.

Comparando los parámetros de celda mostrados en el capítulo 3, obtenidos a partir de las medidas de difracción de rayos X de polvo y de monocristal entre sí, se observa que son valores muy similares y las diferencias obtenidas son mínimas, lo cual, por añadidura, valida el método de afinamiento utilizado en la muestra policristalina.

Además, como hemos comentado en la introducción, para reafirmar la validez del método de afinamiento de muestra policristalina y constatar la similitud entre la estructura resuelta por monocristal y polvo, se ha calculado las desviaciones cuadráticas de las posiciones atómicas de las estructuras excluyendo los hidrógenos que llamamos *root mean square* (r.m.s.); los valores oscilan entre 0.09 y 0.2 (ver anexos B), es decir hay gran concordancia entre las estructuras resueltas a partir de datos de DRX de monocristal y polvo.

Se ha calculado el ángulo de torsión de los enlaces entre diferentes átomos de carbono de la cadena. Los resultados se muestran en la tabla 4.2. Sólo presentamos los datos de la mitad de la cadena ya que la otra mitad es exactamente igual.

	Cadena	Ángulo de torsión (°)
$\alpha - C_{10}H_{18}O_4$	C1-C2-C3-C4-C5	178.9(2),179.7(2),179.9(2),180.0(2)
$\alpha - C_{12}H_{22}O_4$	C1-C2-C3-C4-C5-C6	178.23(2), 178.54(3),179.85(3), 179.85(3) 180.00(3)
$\alpha - C_{14}H_{26}O_4$	C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7	179.10(7),176.29(7),179.80(8),179.41(8), 179.41(8)180.00(8)
$\alpha - C_{16}H_{30}O_4$	C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7-C8	178.5(2),176.1(2),179.5(2),176.5(2),178.8(2), 179.0(2),180.0(2)
$\alpha - C_{18}H_{34}O_4$	C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7-C8-C9	177.9(2),175.6(2),179.7(2),176.2(2),177.9(2), 180.0(2),178.9(2),180.0(2)
$\alpha - C_{20}H_{38}O_4$	C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7-C8-C10	178.2(3),176.4(3),179.3(3),176.4(3),178.3(3), 179.6(3),179.3(3),179.6(3),180.0(3)

Tabla 4.2. Ángulos de torsión de los enlaces entre carbonos para la forma α en ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono obtenidos a partir de difracción de rayos X de monocristal.

Estos resultados confirman que las moléculas centrosimétricas de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono tienen un esqueleto molecular con conformación *all-trans* ya que el ángulo de torsión formado por los carbonos es próximo a 180° tal como se observaba en la figura 4.2. En general, el ángulo de torsión en la cadena aumenta a media que se acerca al centro de la misma. El ángulo de torsión en el centro de la cadena es exactamente de 180° . Es decir, en los extremos la cadena está más torsionada que en el centro.

La figura 4.3 muestra una representación en el plano (a,c) de la estructura resuelta por DRX de polvo para la forma α el ácido $C_{10}H_{18}O_4$ representativa de esta subfamilia y el difractograma de difracción de polvo calculado y medido correspondientes se muestra en la figura 4.4. (ver anexos A).

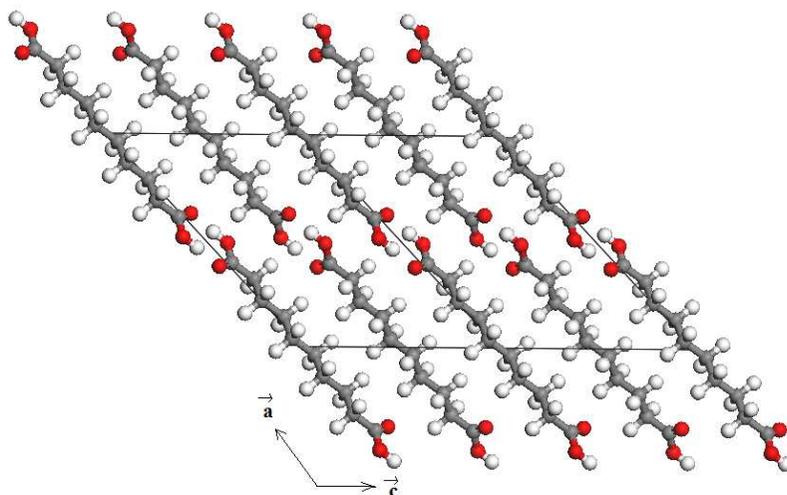


Figura 4.3. Representación en el plano (a,c), plano que forman los parámetros de celda \vec{a} y \vec{c} , de la estructura de la forma α del $C_{10}H_{18}O_4$, hay dos celdas representadas.

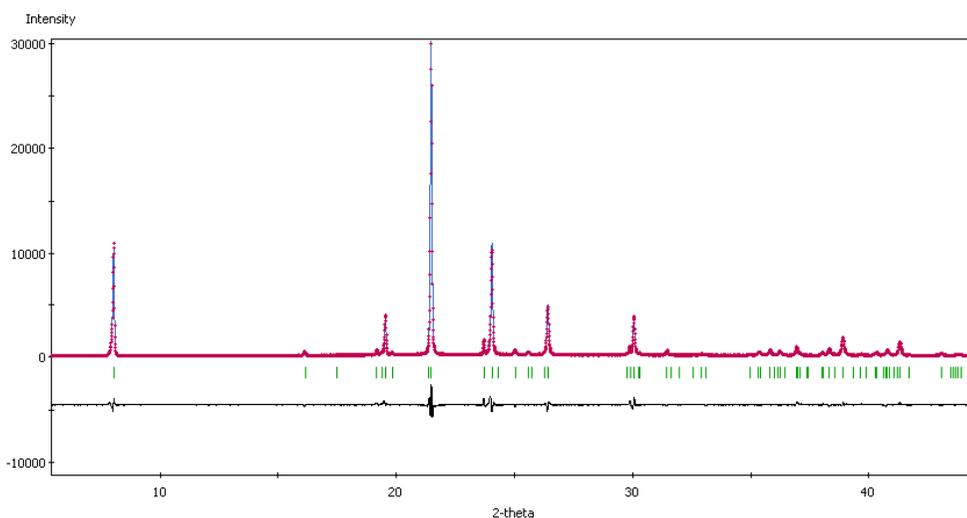


Figura 4.4. Resultados del afinamiento Rietveld de la forma α del $C_{10}H_{18}O_4$. Difractograma experimental en rojo y ajustado en azul. Las barras verdes corresponden a las reflexiones calculadas y en negro la curva de "diferencias".

Los índices de acuerdo del afinamiento Pawley y Rietveld combinado con minimización energética de los difractogramas de difracción de polvo de la forma α de los dicarboxílicos con número par de átomos de carbono se muestran en la tabla 4.3. El rango de afinamiento de las estructuras es de 5° a 50° en 2θ .

	Rwp (%) Pawley	Rwp (%) Rietveld
$C_{10}H_{18}O_4$	9.27	10.45
$C_{12}H_{22}O_4$	8.80	9.98
$C_{14}H_{26}O_4$	9.17	10.08
$C_{16}H_{30}O_4$	6.72	9.50
$C_{18}H_{34}O_4$	5.86	6.87
$C_{20}H_{38}O_4$	5.79	7.97

Tabla 4.3. Resultados de Rwp de Pawley y Rietveld combinado con minimización energética obtenidos en el ajuste de difracción de rayos X de polvo.

Valores bajos de Rwp de Pawley y Rietveld significan acuerdo entre los difractogramas experimentales y calculados, pero de todos modos su valor absoluto no es determinante ya que depende de muchos factores experimentales. Lo más importante es que la curva de diferencias entre los puntos experimentales y la curva teórica sea lo mejor posible o sea lo más *lineal* posible. Se observa que la diferencia entre el porcentaje de Rwp de Pawley y el Rwp de Rietveld combinado con minimización energética es del orden del 1% aproximadamente excepto en el $C_{16}H_{30}O_4$. Estos valores validan los afinamientos Rietveld, ya que no pueden ser menores que el Pawley, puesto que en el afinamiento Rietveld tenemos en cuenta además del perfil y los parámetros de red, otros parámetros estructurales como el

ángulo de torsión y la orientación preferencial, es decir que el número de parámetros a afinar es mucho mayor y el Rwp lógicamente aumenta.

También se han medido unas distancias características entre carbonos de la cadena. Los resultados se exponen en la tabla 4.4.

	Distancia (Å) C1-C2	Distancia (Å) C2-C3	Distancia (Å) C3-C4
$C_{10}H_{18}O_4$	1.488(3)	1.503(3)	1.510(3)
$C_{12}H_{22}O_4$	1.499 (5)	1.510(5)	1.515(1)
$C_{14}H_{26}O_4$	1.497 (2)	1.512 (2)	1.513(2)
$C_{16}H_{30}O_4$	1.469(3)	1.495(4)	1.490(4)
$C_{18}H_{34}O_4$	1.494(3)	1.515(3)	1.518(3)
$C_{20}H_{38}O_4$	1.470(4)	1.497(5)	1.496(5)

Tabla 4.4. Principales distancias entre átomos de carbono para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono obtenidas a partir de difracción de rayos X de monocristal.

Las distancias C1-C2 son lógicamente menores respecto de las otras distancias C-C de la cadena. No se observa ninguna tendencia clara de estas distancias al aumentar la longitud de las cadenas.

4.2.1. Descripción de los grupos carboxilos

Para describir los grupos carboxílicos se han determinado unas distancias características entre el átomo de carbono y los átomos de oxígeno unidos por doble y simple enlace. Los resultados se exponen en la tabla 4.5.

	Distancia (Å)	
	O1=C1	O2-C1
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	1.234(3)	1.295(3)
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	1.219(4)	1.303(5)
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	1.236(1)	1.287 (1)
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	1.237(3)	1.282(3)
C ₁₈ H ₃₄ O ₄	1.237(3)	1.285(2)
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	1.239(4)	1.277(4)

Tabla 4.5. Principales distancias dentro del grupo carboxilo para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono obtenidos a partir de difracción de rayos X de monocristal.

Todas las distancias O1=C1 y O2-C1 son aproximadamente constantes con la longitud de la cadena y tienen un valor promedio de 1.24 Å y 1.29 Å respectivamente. Estas distancias confirman que no hay efecto resonante en los enlaces y justifican las distancias tomadas en los afinamientos a partir de datos de difracción de rayos X de polvo, ya que en ese caso se considera la estructura como un bloque rígido y estas distancias de enlace no se afinan.

Para continuar la descripción de los grupos carboxílicos se ha determinado el ángulo de torsión de la cadena entre los tres últimos carbonos y el oxígeno unido por el doble enlace cuyos valores se muestran en la tabla 4.6. La conformación es *trans* si el ángulo del diedro C-C-C=O es 180° y en el caso de conformación *cis* es igual a 0°.

El ángulo de torsión de la cadena en el extremo de la molécula es próximo a 0° en todos los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono, por lo que la conformación molecular es *cis* respecto al átomo de carbono C₁.

	Torsión (°)
	O1=C1-C2-C3
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	4.8(3)
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	8.0(4)
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	1.9(1)
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	0.5(4)
C ₁₈ H ₃₄ O ₄	0.9(3)
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	2.0(5)

Tabla 4.6. Ángulos de torsión dentro del grupo carboxilo para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono obtenidos a partir de difracción de rayos X de monocristal.

Caben resaltar dos parámetros geométricos claves, como veremos más adelante, en los que se diferenciarán sustancialmente las distintas formas polimórficas y que son en gran medida responsables de las diferentes energéticas y de la variación del punto de fusión con la paridad de los ácidos dicarboxílicos. Los parámetros a los que se hace referencia son: a) El ángulo entre el plano medio de la cadena considerando todos los átomos de carbono de la misma y el plano que forma el grupo carboxilo de cada extremo de la cadena (en realidad son dos, uno para cada extremo de la cadena) y; b) El ángulo que forman entre sí los dos planos que contienen a los dos grupos carboxilos de los extremos de la cadena.

En la figura 4.5 se presenta la estructura del C₁₀H₁₈O₄ donde se pueden observar los planos que forman los grupos carboxilos. Las moléculas se encuentran en una posición especial, son simétricas respecto al enlace central a través de un centro de inversión. Los grupos carboxilos están unidos a través del sintón tipo V dando lugar a una unión de las moléculas a través de enlaces de hidrogeno que se repiten indefinidamente. Las cadenas adyacentes se agregan en capas a través de interacciones

hidrofóbicas entre los grupos metilenos. Hay que destacar que el empaquetamiento entre las cadenas es ligeramente diferente del ideal visto en las cadenas de ácidos carboxílicos.

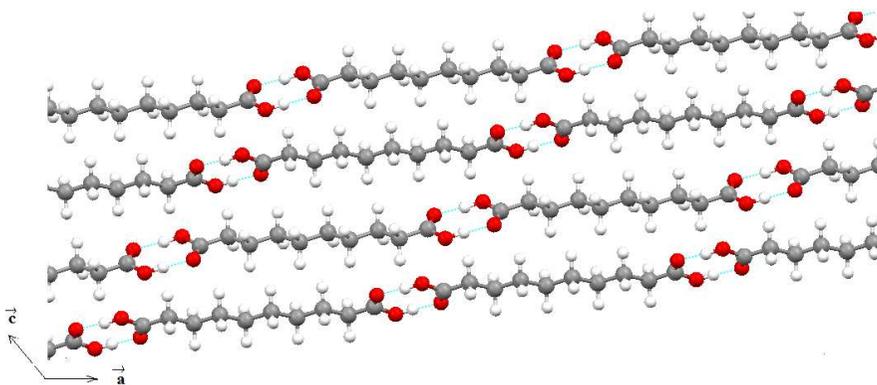


Figura 4.5. Representación de las cadenas de la forma α del $C_{10}H_{18}O_4$ en el plano (a,c) , plano que forman los parámetros de celda \vec{a} y \vec{c} .

El ángulo que forman los planos de los dos grupos carboxilos entre sí en una misma cadena es 0° ya que son coplanarios puesto que la molécula está situada sobre el centro de inversión. En la tabla 4.7 se presentan los valores del ángulo que forma el plano que contiene al grupo carboxilo con el plano medio de la cadena.

Cabe destacar que el ángulo que forma cada grupo carboxilo con el plano medio de la cadena es menor de nueve grados en todos los casos, lo que significa que el plano que forma el grupo carboxilo es casi paralelo al plano medio de la cadena. Esta constatación es coherente con los resultados de Thalladi *et al.* (2000)^[1] para cadenas más cortas. Por otra parte, los resultados obtenidos por difracción de rayos X de monocristal y de polvo son muy similares.

	Ángulo (°)
	COO-Cadena
$C_{10}H_{18}O_4$	4.7
$C_{12}H_{22}O_4$	8.7
$C_{14}H_{26}O_4$	1.8
$C_{16}H_{30}O_4$	3.8
$C_{18}H_{34}O_4$	4.1
$C_{20}H_{38}O_4$	4.1

Tabla 4.7. Ángulos que forma el plano de cada grupo carboxilo con el plano medio de la cadena. Valores obtenidos a partir de DRX de monocristal

Aunque no se observa ninguna correlación entre el ángulo que forma el plano del grupo carboxilo con el plano medio de la cadena a medida que aumenta la longitud de la misma, en los datos de monocristal de Thalladi^[1] para cadenas más cortas con número par de átomos de carbono se ha reportado una ligera disminución con el aumento de la longitud de la cadena. Para cadenas más largas no se confirma esa tendencia.

4.2.2. Descripción del empaquetamiento de las cadenas

Como hemos dicho, las cadenas se unen infinitamente a través de enlaces de hidrogeno a lo largo de la dirección longitudinal. Es importante mencionar que el vector director de las cadenas de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono varía con la longitud de la cadena. Así, para el $C_{12}H_{22}O_4$ y $C_{14}H_{26}O_4$ es $[2\ 0\ \bar{1}]$, en cambio para el $C_{16}H_{30}O_4$, $C_{18}H_{34}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$ es $[5\ 0\ \bar{2}]$. Esta dirección está relacionada como veremos con la inclinación de las cadenas en las estructuras.

El ángulo de inclinación de las cadenas con respecto al plano (b,c) o plano basal (ver tabla 4.8) toma valores entre 131° y 126°. Se puede observar que este ángulo disminuye ligeramente a medida que la longitud de la cadena aumenta. Igualmente se ha calculado la distancia entre capas a través de la ecuación 4.1.

$$d = a \operatorname{sen} \beta \quad [4.1]$$

	Ángulo (°)	Distancia
	Cadena-plano (b,c)	Intercapa (Å)
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	131.3	10.9
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$	130.2	13.0
$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$	128.3	15.2
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	127.1	17.4
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$	126.6	19.4
$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$	126.3	21.5

Tabla 4.8. *Ángulos que forma el plano medio de la molécula con el plano (b,c) y la distancia intercapa obtenidos a partir de difracción de rayos X de polvo.*

En general al aumentar la cadena en dos grupos metílicos, la distancia intercapa aumenta en 2.1 Å en término medio, que corrobora que la cadena alifática es “all trans” y sin defectos intramoleculares. Los valores de la distancia de intercapa calculados a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal y de polvo son muy similares entre sí.

La figura 4.6 muestra la estructura del ácido tetradecanedióico ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$), obtenida a partir de datos de monocristal, como representativa de esta subfamilia. Las moléculas se sitúan sobre un centro de inversión con una conformación totalmente extendida “all-trans”.

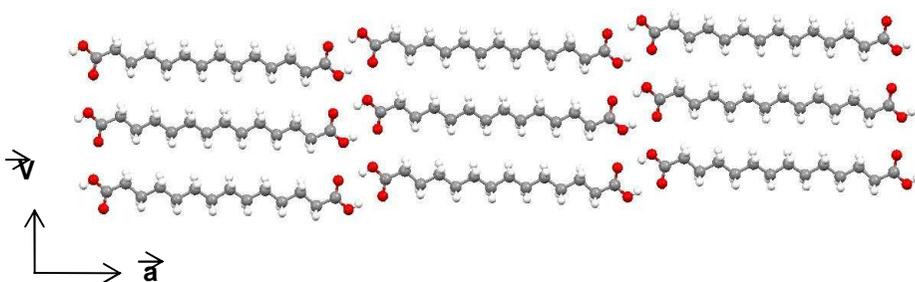


Figura 4.6. Estructura del ácido tetradecanedioico en el plano (d,a) , obtenida a partir de datos de monocristal.

Una de las principales características diferenciales entre las diferentes formas polimórficas presentes en esta familia es que los grupos carboxilo son aquí casi coplanarios respecto al plano medio de la cadena. Estas cadenas se empaquetan formando capas a través de las interacciones hidrofóbicas entre los grupos metileno de las cadenas. Hay que remarcar que este empaquetamiento de las cadenas es ligeramente diferente del observado en la familia de los n -alcanos.

En los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono las moléculas están inclinadas con respecto al plano de la capa: el ángulo entre el plano medio de la cadena de carbonos y la capa es de 38° en promedio. Otra característica de esta subfamilia es que las moléculas están aquí desplazadas entre capas a lo largo del eje de la cadena (en los n -alcanos no existe este desplazamiento). La combinación de inclinación y desplazamiento de las cadenas conduce a una disposición diferente de los grupos metileno entre el caso presente y los n -alcanos, y de ambos respecto de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono tal como veremos más adelante.

La figura 4.7 ilustra la estructura de la forma α del ácido sebácico ($C_{10}H_{18}O_4$) representada en el plano perpendicular al eje largo de la cadena,

donde se observa el empaquetamiento entre capas. En las formas α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono su empaquetamiento se describe mediante una subcelda rómbica notada como O \perp . En esta configuración, los planos de zig-zag que contienen las cadenas vecinas son perpendiculares dos a dos.

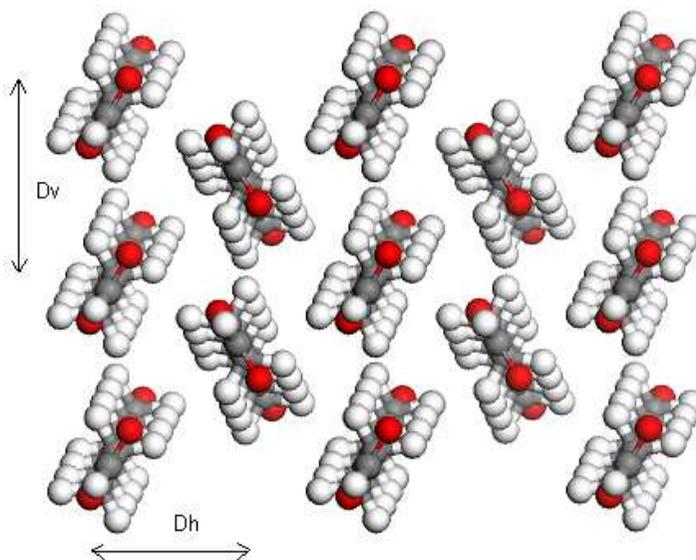


Figura 4.7. Empaquetamiento de las capas de la estructura de la forma α del ácido $C_{10}H_{18}O_4$ representada en el plano perpendicular al eje largo de la cadena. D_v es la distancia vertical entre cadenas (intracapa) y D_h la distancia horizontal (intercapa).

Con el fin de ilustrar el empaquetamiento entre las capas que forman las cadenas infinitas de ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono, se ha calculado la distancia entre cadenas en una misma capa (D_v) y entre capas sucesivas (D_h), tal como se muestra en la figura 4.7 y los resultados se muestran en la tabla 4.9. Para ello se ha calculado el plano medio de la cadena utilizando todos los átomos de carbono.

	Dv (Å)	Dh (Å)
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	4.99	3.77
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	4.93	3.68
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	4.97	3.84
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	4.99	3.65
C ₁₈ H ₃₄ O ₄	4.99	3.76
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	4.99	3.63

Tabla 4.9. Valores de las distancias vertical (Dv) y horizontal (Dh) para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono obtenidas a partir de datos de difracción de rayos X de polvo.

Las distancias entre cadenas en una misma capa (Dv) y entre capas (Dh) son muy similares entre sí para todas los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono, constatando que la distancia vertical es la dirección del parámetro \vec{b} de la celda.

Comparando los datos obtenidos a partir de difracción de rayos X de polvo y monocristal, se observa que el resultado es prácticamente igual, y son similares a los datos de monocristal de Thalladi *et al.* (2000) ^[1] para cadenas con números de átomos de carbono par más cortas.

4.2.3. Empaquetamiento de los grupos carboxilos

Las cadenas de ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono forman enlaces de hidrogeno en ambos extremos de las moléculas que se extienden longitudinalmente por toda la estructura. Estos enlaces son los responsables de gran parte de sus propiedades. Un ejemplo de enlace de hidrogeno se observa en la figura 4.8.

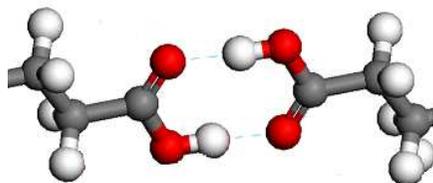


Figura 4.8. Enlace de hidrogeno de la forma α del ácido sebácico.

Las características estructurales del enlace de hidrogeno se muestran en la tabla 4.10, donde presentamos el ángulo formado por los tres átomos implicados en el enlace de hidrogeno (O–H \cdots O), la distancia oxígeno - hidrogeno y la distancia entre los dos átomos de oxígeno unidos por el enlace de hidrogeno (O \cdots O).

	Distancia (Å)	Distancia (Å)	Distancia (Å)	Ángulo(°)
	O2-H	H \cdots O1	O1 \cdots O2	O2-H \cdots O1
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	1.090(4)	1.560(4)	2.647(3)	176(3)
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	0.970(3)	1.700(3)	2.654(3)	172(3)
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	0.879(1)	1.750 (1)	2.633(2)	178.54(4)
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	0.820 (2)	1.797 (2)	2.601(3)	166.20(1)
C ₁₈ H ₃₄ O ₄	0.820(2)	1.830(1)	2.636(2)	167.30(1)
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	0.821(2)	1.806(2)	2.610(3)	165.90(2)

Tabla 4.10. Características del enlace de hidrógeno O2-H \cdots O1 con simetría:-x,1-y,2-z. para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono obtenidos a partir de DRX de monocristal.

Las distancias características del enlace de hidrogeno tienen unos valores coherentes comparados con los que cabría esperar para este tipo de enlace y corresponden con un enlace de hidrogeno fuerte con un ángulo próximo a 180°.

En general los datos obtenidos por difracción de rayos X de monocristal y de polvo son muy similares aunque el ángulo formado por los átomos del enlace de hidrogeno se aproxima más a 180° al aumentar la longitud de la cadena con los datos de polvo.

Finalmente se ha estudiado el empaquetamiento de los grupos carboxilos a partir de la proyección de tres capas de grupos carboxilos en el plano (b,c). En la figura 4.9 se muestra un ejemplo del ácido decanodioico, se muestran las distancias intermoleculares entre los grupos carboxilos finales en la capa por encima y por debajo de un grupo dado.

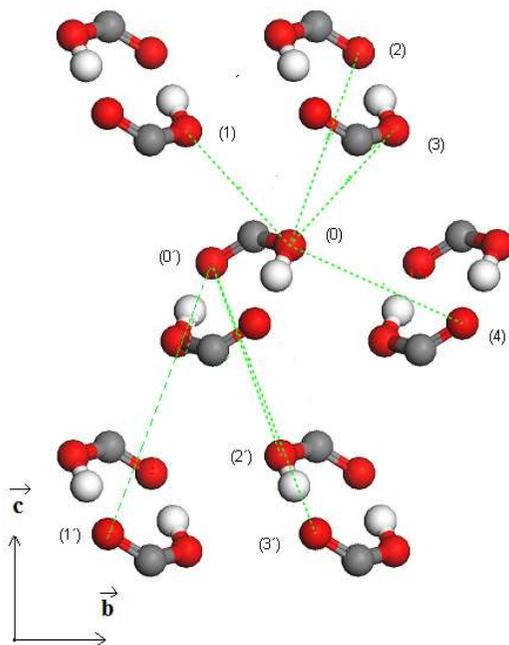


Figura 4.9. Proyección de los grupos carboxilos en el plano (b,c), plano que forman los parámetros de celda \vec{b} y \vec{c} de la forma α del ácido sebáico. Las líneas verdes representan las distancias calculadas.

En definitiva se han medido las distancias (ver tabla 4.11) entre el átomo de oxígeno unido al carbono terminal de la cadena a través del enlace simple llamaremos (0) y los átomos de oxígeno más cercanos que llamaremos (1), (2), (3) y (4) tal como se observa en la figura 4.9. También se han medido las distancias del átomo de oxígeno unido al carbono a través del doble enlace (que denominamos 0') a los átomos de oxígeno más cercanos llamados (1'), (2') y (3').

	Distancia (Å) (0)-(1)	Distancia (Å) (0)-(2)	Distancia (Å) (0)-(3)	Distancia (Å) (0)-(4)	Distancia (Å) (0')-(1')	Distancia (Å) (0')-(2')	Distancia (Å) (0')-(3')
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	3.7	5.1	3.7	4.8	7.6	5.1	7.6
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	3.6	5.0	3.6	4.8	7.5	5.0	7.5
C ₁₄ H ₂₆ O ₄	3.6	5.6	3.6	5.0	7.4	5.6	7.4
C ₁₆ H ₃₀ O ₄	3.5	4.8	3.5	5.0	7.3	4.8	7.3
C ₁₈ H ₃₄ O ₄	3.4	4.8	3.4	5.0	7.2	4.8	7.2
C ₂₀ H ₃₈ O ₄	3.5	4.7	3.5	5.0	7.2	4.7	7.2

Tabla 4.11. Distancias calculadas entre grupos carboxilos para los ácidos dicarboxílicos con número de átomos de carbono par a partir de datos de DRX de polvo.

Se puede observar que la distancia (0)-(1) es igual a la (0)-(3), lo mismo ocurre con la distancia (0')-(1') que es igual a la (0')-(3') y de igual forma las distancias (0)-(2) y (0')-(2') son idénticas. Esta constatación se deduce de la simetría de la estructura. Las distancias (0)-(1) y (0)-(3) corresponden al menor contacto.

A partir de los resultados de la tabla 4.11 se puede inducir que las distancias (0)-(1), (0)-(2) y (0')-(2') tienden a disminuir a medida que aumenta la longitud de la cadena, ya que al aumentar la longitud de la cadena el ángulo de inclinación de la cadena con el plano basal disminuye y por lo tanto esas distancias disminuyen.

4.3. Descripción de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono: Forma beta

Tal como se describió en el capítulo 3, en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono que tienen entre diez y veinte átomos de carbono en la cadena, se han encontrado diversas formas polimórficas que denominamos forma α , forma β y forma γ . Presentamos en este apartado las estructuras resueltas a partir de difracción de rayos X de muestra policristalina y de monocristal de la forma β . Mencionar que las formas β del $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$ no han sido resueltas anteriormente, según la información de que disponemos.

Las estructuras de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono resueltas a partir de datos de DRX de monocristal se reseñan en la tabla 4.12.

Forma	Ácido dicarboxílico	Grupo espacial	Z	Temperatura
β	$C_{11}H_{20}O_4$	C2/c	4	298
β	$C_{11}H_{20}O_4$	C2/c	4	100
β	$C_{13}H_{24}O_4$	C2/c	4	298
β	$C_{13}H_{24}O_4$	C2/c	4	100
β	$C_{15}H_{28}O_4$	C2/c	4	298

Tabla 4.12. Estructuras resueltas de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono a partir de datos de rayos X de monocristal a diferentes temperaturas.

Todas las estructuras de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono estudiados son isoestructurales, monoclinicas de grupo espacial C2/c, y cuatro moléculas por celda ($Z = 4$).

La unidad asimétrica es media molécula entorno al átomo central, que coincide con un eje binario perpendicular a la dirección de la cadena alifática.

En la figura 4.10 se presenta una vista de una molécula de la estructura de monocristal del $C_{15}H_{28}O_4$ representativa de esta subfamilia, mostrando los desplazamientos de los elipsoides con un nivel de probabilidad del 50%.

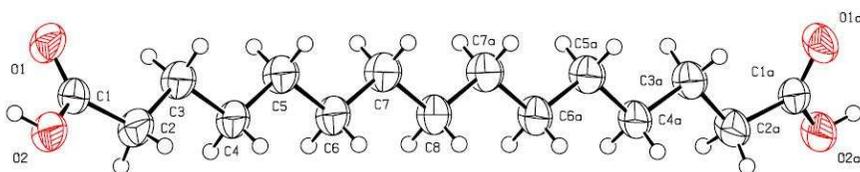


Figura 4.10. Vista de una molécula de la forma β $C_{15}H_{28}O_4$ mostrando el 50% de probabilidad de los elipsoides debido a la agitación térmica y la numeración de los átomos.

Recordemos de nuevo aquí que los parámetros de celda mostrados en el capítulo 3, obtenidos a partir de las medidas mediante la difracción de rayos X tanto en polvo como en monocristal son muy similares por lo cual se vuelve a validar el método de afinamiento con muestra policristalina.

Además, para reafirmar la validez del método de afinamiento de muestra policristalina y constatar la similitud entre la estructura resuelta por monocristal y polvo se han calculado las desviaciones cuadráticas de las posiciones atómicas de las estructuras excluyendo los hidrógenos los valores de r.m.s. oscilan entre 0.01 y 0.03 (ver anexos B).

Para determinar la conformación de las cadenas se ha calculado el ángulo de torsión de los enlaces entre los átomos de carbono de la cadena (tabla 4.13). Sólo se presentan los datos de la mitad de la cadena ya que la otra mitad es idéntica por simetría.

	Cadena	Torsión (°)
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	C1-C2-C3-C4-C5-C6	171.1(1), 175.8(2), 177.0(2), 178.0(2),
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7	171.1(1), 176.0(1), 177.7(1), 178.4(1), 178.7(1)
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7-C8	170.8(2), 176.0(2), 177.8(2), 178.5(2), 179.3(2), 179.6(2)

Tabla 4.13. Ángulos de torsión de los enlaces entre los átomos de carbono de la cadena para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono calculados a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal.

Las moléculas de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono tienen una conformación molecular all-trans tal como se observaba en la figura 4.10, ya que todos los ángulos de torsión de los enlaces entre carbonos de la cadena son próximos a 180°.

En los tres compuestos estudiados, el ángulo de torsión de los átomos de carbono de la cadena aumenta desde los extremos hacia el centro de la misma. En el centro es muy próximo a 180° y en los extremos está más torsionado, llegando a valores de 171°.

La figura 4.11 muestra una vista de la estructura del ácido undecanedioico en el plano (a,c) representativa de esta subfamilia, y el difractograma de difracción de polvo calculado y medido se muestra en la figura 4.12, (ver anexos A).

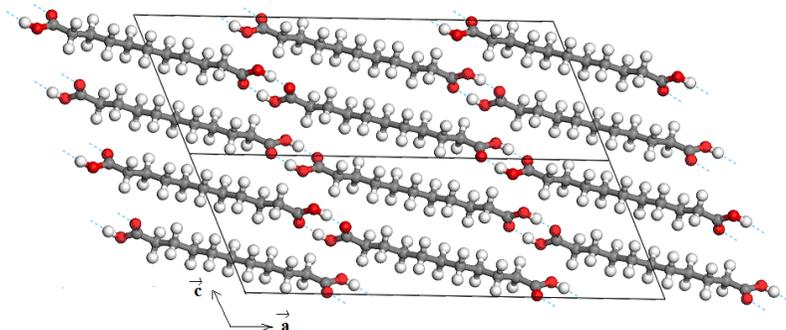


Figura 4.11. Representación en el plano (a,c) de la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$, plano que forman los parámetros de celda \vec{a} y \vec{c} , hay dos celdas representadas.

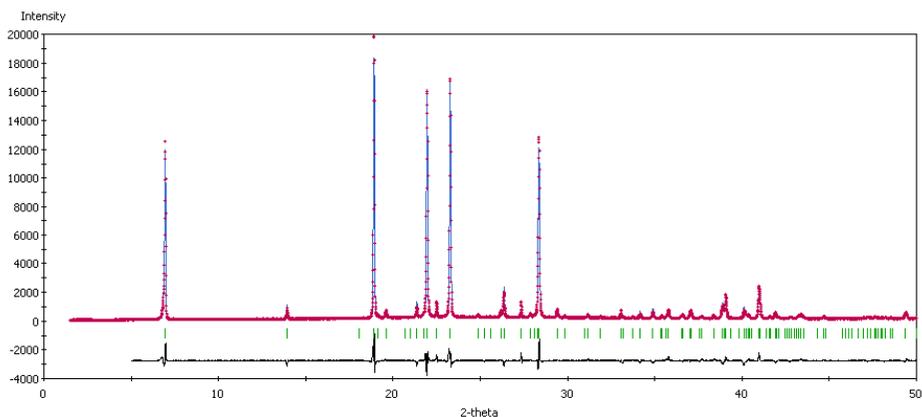


Figura 4.12. Resultados del afinamiento de la forma de la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$. Difractograma experimental en rojo y ajustado en azul. Las barras verdes corresponden a las reflexiones calculadas y en negro la curva de diferencias.

Los resultados obtenidos del ajuste de los difractogramas de difracción de polvo de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono entre 5 y 50° en 2θ se muestran en la tabla 4.14.

	Rwp (%)	Rwp (%)
	Pawley	Rietveld
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	8.75	11.65
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	10.70	15.23
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	3.85	4.68

Tabla 4.14. Datos de Rwp de Pawley y Rietveld combinado con minimización energética obtenidos a través del ajuste de difracción de polvo.

Se observa que los resultados de Rwp de Pawley y Rietveld combinado con minimización energética son bastante razonables y no hay una gran diferencia entre ellos a excepción del C₁₃H₂₄O₄. Resaltar que el Rwp es mucho más bajo para el C₁₅H₂₈O₄ debido a que se ha medido en el difractor Inel de la Université Bordeaux 1, con una resolución menor que la del Panalytical con el que se midió el C₁₁H₂₀O₄ y C₁₃H₂₄O₄ lo que permite un mejor ajuste matemático.

En la tabla 4.15 se presentan algunas distancias de carbono a carbono dentro de una misma cadena (ver figura 4.10).

	Distancia (Å)	Distancia (Å)	Distancia (Å)
	C1-C2	C2-C3	C3-C4
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	1.497(2)	1.517(2)	1.519(2)
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	1.495(2)	1.512(2)	1.523(2)
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	1.502(3)	1.517(3)	1.523(3)

Tabla 4.15. Distancias carbono – carbono dentro de una misma molécula para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono obtenidas a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal.

Las distancias C1-C2, C2-C3 y C3-C4 son prácticamente constantes con el incremento de la longitud de la cadena, lo que constata que la geometría de la molécula no varía con su longitud.

4.3.1. Descripción de los grupos carboxilos

La tabla 4.16 muestra las distancias características entre el carbono y los átomos de oxígeno unidos por doble y simple enlace.

	Distancia (Å)	Distancia (Å)
	O1=C1	O2-C1
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	1.225(2)	1.304(2)
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	1.225(2)	1.305(2)
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	1.217(2)	1.314(2)

Tabla 4.16. Principales distancias dentro del grupo carboxilo para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono calculadas a partir de difracción de rayos X de monocristal.

Todas las distancias O1=C1 y O2-C1 son aproximadamente constantes con el incremento de la longitud de la cadena y tienen un valor promedio de 1.22 Å y 1.31 Å respectivamente. Estas distancias confirman que no hay efecto resonante en el enlace carbono oxígeno y justifican las distancias tomadas en los afinamientos a partir de datos de difracción de rayos X de polvo.

Para determinar la conformación molecular en el extremo de las cadenas de la forma β de los ácidos dicarboxílicos de con número impar de átomos de carbono se ha calculado el ángulo de torsión del enlace C1-C2 considerando el oxígeno O1. Los resultados se muestran en la tabla 4.17.

	Torsión (°) O1=C1-C2- C3
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	18.7(2)
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	19.1(2)
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	19.1(3)

Tabla 4.17. Ángulo de torsión de la cadena con respecto al doble enlace para la forma β de los ácidos dicarboxílicos de con número impar de átomos de carbono obtenidos a partir de DRX de monocristal.

Entre los ángulo de torsión de la cadena en el extremo de la molécula es entorno a 19° en los tres casos, lo que conlleva que la conformación molecular sea una conformación cis con respecto al átomo de carbono C1, igual que en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono. Los ángulos de torsión de las estructuras obtenidas por DRX de polvo son ligeramente menores (14.0°, 12.1° y 15.2°).

En la figura 4.13 se presenta proyección de las cadenas del ácido undecanedioico en el plano (a,b). Destacar que los planos de los grupos carboxílicos de los dos extremos de la molécula están igualmente girados en sentido opuesto con respecto al plano de la cadena alifática.

Las moléculas se encuentran en una posición especial, son simétricas respecto al átomo central a través de un eje binario. Los grupos carboxilos están unidos a través de enlaces de hidrogeno que se repiten indefinidamente. Las cadenas adyacentes se agregan en capas a través de interacciones hidrofóbicas en los grupos metilenos.

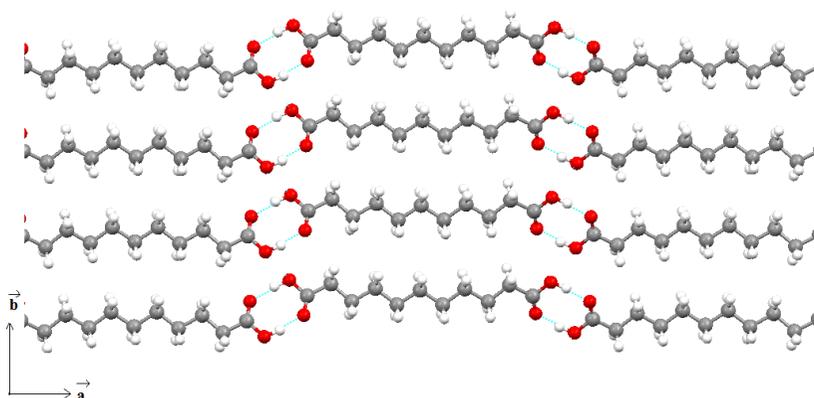


Figura 4.13. Representación de las cadenas de la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$ en el plano (a,b) , plano que forman los parámetros de celda \vec{a} y \vec{b} .

La tabla 4.18 muestra los valores determinados, del ángulo entre el plano medio de la cadena considerando todos los átomos de carbono y el plano que forma el grupo carboxilo, así como el ángulo que forman entre sí los planos de los dos grupos carboxilos en una misma cadena.

	Ángulo (°) COO-Cadena	Ángulo (°) COO-COO
$\beta C_{11}H_{20}O_4$	31.8	63.6
$\beta C_{13}H_{24}O_4$	32.0	64.0
$\beta C_{15}H_{28}O_4$	32.1	64.1

Tabla 4.18. Ángulos que forma cada grupo carboxilo con el plano medio de la molécula y que forman los planos de los grupos carboxilos entre sí a partir de valores de DRX de monocristal.

En los tres ácidos dicarboxílicos, el ángulo que forma el plano del grupo carboxilo de un extremo de la cadena con el plano medio de la cadena es próximo a 32° y es el mismo por ambos extremos ya que la molécula es simétrica respecto al átomo central. Por otra parte, el ángulo que forman

los dos grupos carboxilos entre sí para una misma cadena es próximo a 64°. Comparando los valores de los ángulos entre planos obtenidos a partir de difracción de rayos X de monocristal y de polvo, estos últimos son ligeramente inferiores pero dentro del margen de tolerancia. Estos valores son similares a los obtenidos por *Thalladi et al. (2000)*^[1] para cadenas más cortas.

Como se ha descrito anteriormente, en ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono, los planos de los grupos carboxilos son casi paralelos al plano de la cadena y el ángulo entre ellos es de 0°. En cambio, los planos en la forma β de los ácidos con número impar de átomos de carbono no son paralelos y además entre ellos forman un ángulo de 60°. Aquí radica la mayor diferencia estructural entre los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono y la forma β de los ácidos con número impar de átomos de carbono, que implicará que la conformación en estos últimos sea menos favorable energéticamente. Este hecho es más importante de lo que parece. Esta diferencia puede ser la causa de que el punto de fusión de estos ácidos sea menor que el de los ácidos con un número par de átomos de carbono, y que la densidad de estas formas β sea superior.

4.3.2. Descripción del empaquetamiento de las cadenas

Las cadenas se unen, aquí también, infinitamente a través de enlaces de hidrogeno a lo largo de la dirección longitudinal de la cadena y por fuerzas de Van der Waals lateralmente. Para la forma β de los tres ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono el vector director es $[7\ 0\ \bar{3}]$.

La tabla 4.19 muestra el ángulo de inclinación de la cadena con el plano (b,c) o plano basal y la distancia entre capas calculada utilizando la ecuación 4.2.

$$d = a \sin\beta/2 \quad [4.2]$$

	Ángulo (°) Cadena-(b,c)	Distancia (Å) Intercapa
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	126.2	12.7
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	126.0	14.8
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	125.3	16.9

Tabla 4.19. Ángulos que forma el plano medio de la molécula con el plano (b,c) y distancia entre capas estructurales a partir de datos de DRX de polvo.

Aunque la serie es muy corta, se observa que el ángulo de inclinación de la cadena con el plano (b,c), disminuye ligeramente a medida que aumenta la longitud de la cadena y es menor que en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono. Además, la distancia entre capas aumenta en 2.1 Å cuando aumenta en dos carbonos la longitud de la cadena, indicando que la cadena alifática es “all trans”. Los valores obtenidos a partir de difracción de monocristal y de polvo son prácticamente iguales.

La figura 4.14 muestra la estructura de la forma β del ácido undecanedióico (C₁₁H₂₀O₄), obtenida a partir de datos de monocristal, como representativa de este tipo de polimorfo.

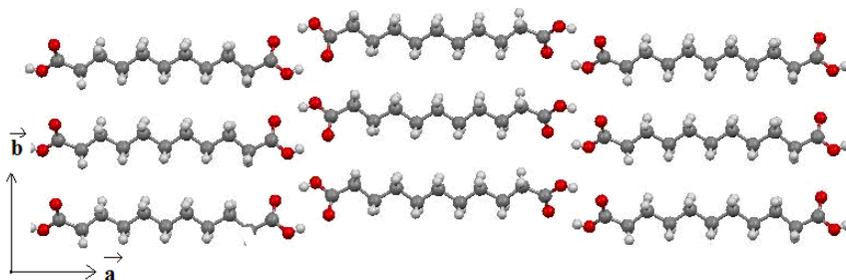


Figura 4.14. Estructura de la forma β del ácido undecanedióico (C₁₁H₂₀O₄) en el plano (a, b), obtenida a partir de datos de monocristal.

A diferencia con los ácidos con número par de átomos de carbono, aquí las moléculas están situadas sobre un eje binario y los grupos carboxilo de cada extremo de la molécula son especulares respecto al plano medio de la cadena formando un ángulo de 64° entre ellos.

En el empaquetamiento en capas de las cadenas se observa que estas no están desplazadas a lo largo de su eje longitudinal; además se puede constatar que los grupos carboxilo que forman el dímero, están en planos inclinados de manera alternada a lo largo de una misma cadena, mientras que en la dirección perpendicular, es decir a lo largo de las columnas entre capas, se sitúan en planos paralelos.

La figura 4.15 muestra la estructura de la forma β del ácido undecanedióico representada en el plano perpendicular al eje largo de la cadena, donde se observa el empaquetamiento entre capas.

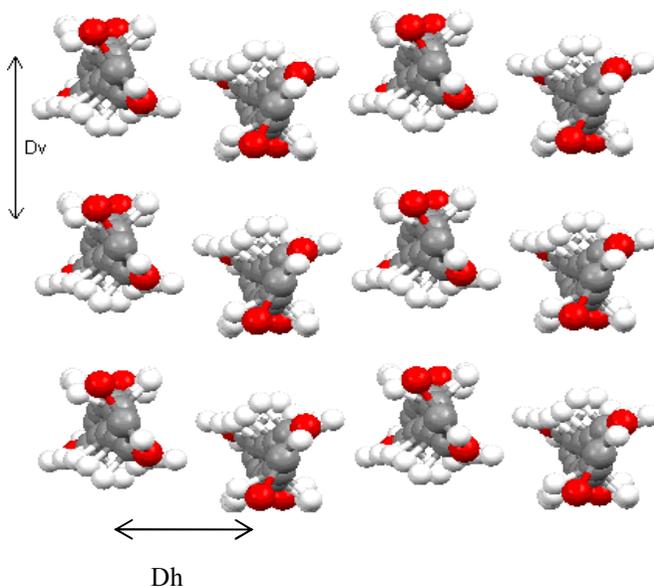


Figura 4.15. Empaquetamiento entre capas de la estructura de la fase β del ácido undecanedióico representada en el plano perpendicular al eje largo de la cadena (parámetro \vec{a}).

La forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono tiene un empaquetamiento que responde a una subcelda rómbica $O' \parallel$, en el que los planos de zig-zag que contienen las cadenas vecinas son paralelos dos a dos.

Para mostrar la estructura entre capas que forman las cadenas infinitas de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, se ha calculado la distancia entre cadenas en una misma capa (D_v) y entre capas sucesivas (D_h), tal como se muestra en la figura 4.15 y los valores se presentan en la tabla 4.20. Para ello se ha calculado el plano medio de la cadena utilizando todos los átomos de carbono de forma análoga a como se hizo en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

	D_v (Å)	D_h (Å)
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	4.77	3.99
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	4.76	3.99
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	4.76	3.98

Tabla 4.20. Distancias vertical (D_v) y horizontal (D_h) para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono a partir de datos de DRX de polvo.

Las distancias vertical y horizontal son iguales para todos los miembros de la subfamilia. La distancia intracapa (D_v) corresponde nuevamente al parámetro \vec{b} y los valores de distancia horizontal y vertical obtenidos a partir de difracción de rayos X de polvo y monocristal son prácticamente iguales. Comparando con los valores obtenidos por Thalladi *et al.* (2000) ^[1] para ácidos dicarboxílicos de cadena más corta, la distancia entre las cadenas de capas diferentes (D_h) obtenida aquí es ligeramente mayor. Por

ejemplo para el $C_7H_{12}O_4$ es de 3.7 Å, mientras que es la vertical muy similar; hay que indicar sin embargo que las estructuras de los ácidos de cadenas cortas ha sido resueltas a una temperatura de 130K.

En las estructuras resueltas a partir de difracción de rayos X de polvo hay que mencionar el contacto intermolecular entre el oxígeno que está unido a través del enlace simple al carbono y el mismo oxígeno de una misma capa (distancia lateral DI) tal como se observa en la figura 4.16.

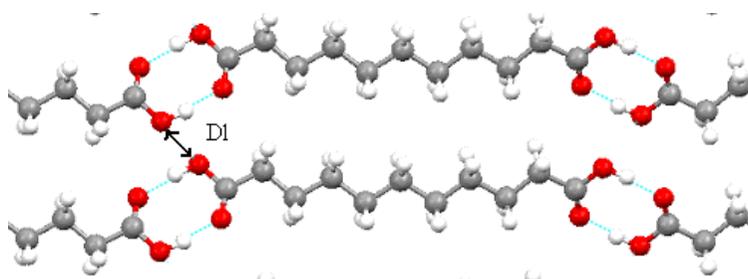


Figura 4.16. Representación de cadenas de la forma β del $C_{11}H_{20}O_4$ en el plano (a,b) , plano que forman los parámetros de celda \vec{a} y \vec{b} , donde se observa el contacto lateral (DI).

En el $C_{11}H_{20}O_4$ esta distancia es de 2.92 Å, en el $C_{13}H_{24}O_4$ de 2.83 Å y en el $C_{15}H_{28}O_4$ es de 2.92 Å, que son ligeramente inferiores a la suma de radios de Van der Waals (3.04 Å). En las estructuras resueltas a partir difracción de rayos X de monocristal esta distancia lateral es de 3.05 Å en el $C_{11}H_{20}O_4$, 3.50 Å en el $C_{13}H_{24}O_4$ y 3.04 Å en el $C_{15}H_{28}O_4$.

4.3.3. Empaquetamiento de los grupos carboxilos

En la tabla 4.21 se muestran las principales distancias y ángulo del enlace de hidrogeno de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

	Distancia (Å)	Distancia (Å)	Distancia (Å)	Ángulo (°)
	O2-H	H...O1	O2...O1	O2-H...O1
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	0.820(1)	1.891(2)	2.660(2)	155.6(1)
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	0.906(1)	1.769(1)	2.665(1)	169.56(7)
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	0.820(1)	1.849(2)	2.665(2)	173.6(1)

Tabla 4.21. Geometría del enlace de hidrógeno O2-H...O1 con simetría: $1/2-x, 1/2-y, -z$; en la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

Las distancias características del enlace de hidrogeno son similares y coherentes con las que cabría esperar en este tipo de enlace. Sin embargo, los ángulos se alejan del valor ideal de 180°, sobre todo en el caso del C₁₁H₂₀O₄ y del C₁₃H₂₄O₄. Hay que señalar que en el primer caso la calidad del cristal no era muy buena, y en el segundo los datos han sido tomados a una temperatura inferior. En general las distancias son ligeramente superiores a las observadas en los ácidos dicarboxílicos con el número par de átomos de carbono (2.63 Å), indicando una interacción ligeramente más débil en estas formas β .

Las distancias del enlace de hidrogeno obtenidas en las estructuras resueltas a partir de difracción de rayos X de polvo y de monocristal son iguales pero en el caso de muestra policristalina el ángulo es más próximo a 180° para el C₁₁H₂₀O₄.

Finalmente se ha estudiado el empaquetamiento de los grupos carboxilos que ilustramos con la proyección de tres capas de grupos carboxilo en el plano (b,c) de la forma β del ácido undecanedióico (Figura 4.17).

Hemos determinado las distancias intermoleculares más próximas entre los grupos carboxilos finales en una capa por encima y por debajo. Al igual que en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono se han medido (ver Tabla 4.22) las distancias entre el átomo de oxígeno unido a través del enlace simple al carbono llamado (0) y los átomos de oxígeno más cercanos llamados (1), (2), (3) y (4), así como las distancias entre el átomo de oxígeno unido al carbono a través del doble enlace (0') y los átomos de oxígeno más cercanos llamados (1'), (2') y (3') tal como muestra la figura 4.17.

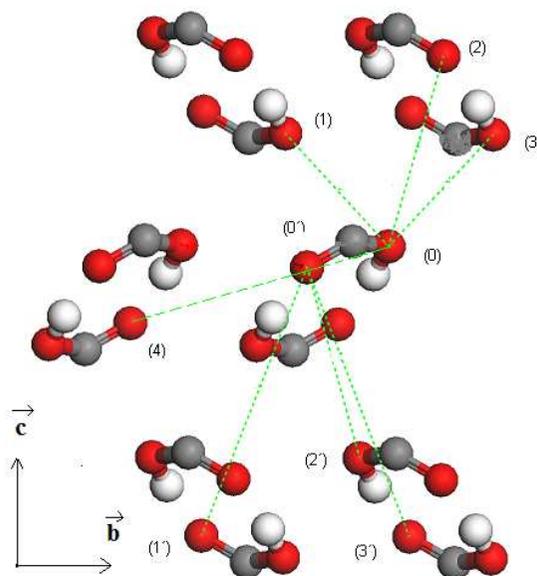


Figura 4.17. Proyección de los grupos carboxilo en el plano (b,c) de la forma β del ácido undecanedióico; las líneas de puntos representan las distancias calculadas.

	Distancia (Å) (0)-(1)	Distancia (Å) (0)-(2)	Distancia (Å) (0)-(3)	Distancia (Å) (0)-(4)	Distancia (Å) (0')-(1')	Distancia (Å) (0')-(2')	Distancia (Å) (0')-(3')
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	3.5	4.8	3.5	6.4	7.3	4.8	7.3
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	3.6	4.8	3.6	6.4	7.3	4.8	7.3
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	3.5	4.8	3.5	6.4	7.2	4.8	7.2

Tabla 4.22. Distancias entre grupos carboxilos de la forma β en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono obtenidas a partir de las estructuras resueltas con muestra policristalina.

Como puede constatarse prácticamente no se observa una influencia de la longitud de la cadena. Además, la distancia (0)-(1) es igual a la (0)-(3), la distancia (0')-(1') es igual a la (0')-(3') y la distancia (0)-(2) es igual a la (0')-(2'). Esto es lógico dada la simetría de la estructura. Los contactos (0)-(1) y (0)-(3) son los más cortos. Lo mismo sucedía en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono; todas son comparables, a excepción de la (0)-(4) que en este caso es mayor, debido a que el ángulo de inclinación de la cadena con el plano basal es menor que en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

4.4. Descripción de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono: Forma alfa

Las estructuras de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono C₁₁H₂₀O₄ y C₁₃H₂₄O₄ fueron resueltas a partir de datos de monocristal y muestra policristalina mediante difracción de rayos X convencionales y de sincrotrón. La estructura de la forma α del C₁₅H₂₈O₄ se resolvió a partir de datos de muestra policristalina. El C₁₁H₂₀O₄ fue medido en el difractor de Granada a 150K y el C₁₃H₂₄O₄ en la Université Bordeaux 1 a 213K y en la línea BM16 del sincrotrón a 100K. Hay que señalar que la resolución estructural de este último a partir de datos de sincrotrón es de mejor calidad que la obtenida con los datos de

rayos X de laboratorio; sin embargo, en las tablas se han incluido los datos obtenidos a 213K.

Todas las estructuras de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono estudiadas son isoestructurales, monoclinicas, grupo espacial $P2_1/c$ y cuatro moléculas por celda elemental ($Z=4$). La molécula se encuentra situada en una posición general.

Los cristales de la forma α del $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ que se utilizaron en la medida de difracción de rayos X de monocristal fueron obtenidos por el método hidrotermal (ver capítulo 3). En la figura 4.18 se presenta una molécula de la estructura del $C_{13}H_{24}O_4$.

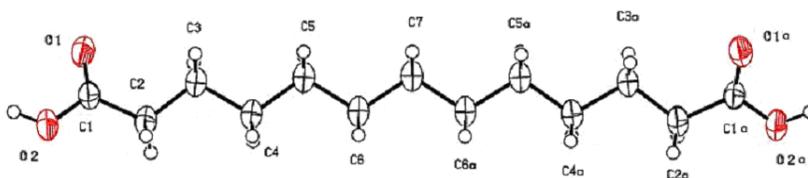


Figura 4.18. Vista de una molécula de la forma α del $C_{13}H_{24}O_4$ mostrando los elipsoides de agitación térmica con un nivel de probabilidad del 50%.

Los valores con los datos obtenidos a partir de difracción de rayos X de polvo, muestran ligeras diferencias, pero hay que tener en cuenta que éstas se realizaron a temperatura ambiente y las de monocristal a 150K en el $C_{11}H_{20}O_4$, a 213K y 100K en el $C_{13}H_{24}O_4$.

Con el fin de conocer la conformación de las cadenas se ha calculado el ángulo de torsión entre todos los átomos de carbono de la cadena, que se muestran en la tabla 4.23.

	Cadena	Torsión (°)
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	C1-C2-C3-C4-C5-C6- C7-C8-C9-C10-C11	174.3(2),179.9(2),177.0(2),179.7(2), 176.1(2),179.0(2),170.8(2),178.1(2),
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	C1-C2-C3-C4-C5-C6- C7-C8-C9-C10-C11- C12-C13	174.7(6),179.6(6),176.7(2),177.5(6), 179.9(7),178.6(7),178.4(7),176.0(7), 179.8(7),177.6(7)

Tabla 4.23. Ángulos de torsión de los enlaces entre los átomos de carbono de la cadena para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono calculados a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal.

Las moléculas de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono tienen una conformación *all-trans* (ver figura 4.18). Los ángulos de torsión cercanos al centro de la cadena son próximos a 180° mientras en el resto de los carbonos se alejan ligeramente de este valor. En uno de los extremos esta más alejado de 180° que en el otro extremo que es bastante próximo a 180° . Esto puede estar relacionado con que el ángulo de torsión del grupo carboxilo es diferente en un extremo de la cadena que en el otro.

La figura 4.19 muestra una representación en el plano (a,c) de la estructura obtenida para la forma α del ácido undecanedióico y la figura 4.20 el difractograma de difracción de polvo calculado y medido. (Ver anexos A).

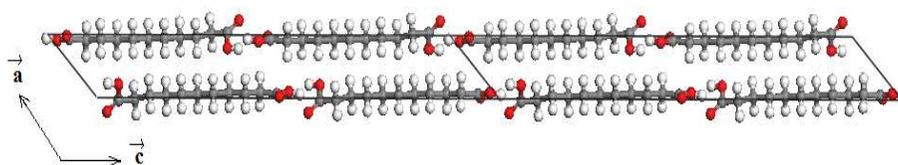


Figura 4.19. Representación en el plano (a,c), plano que forman los parámetros de celda \vec{c} y \vec{a} , de la estructura de la forma α del C₁₁H₂₀O₄ con dos celdas representadas.

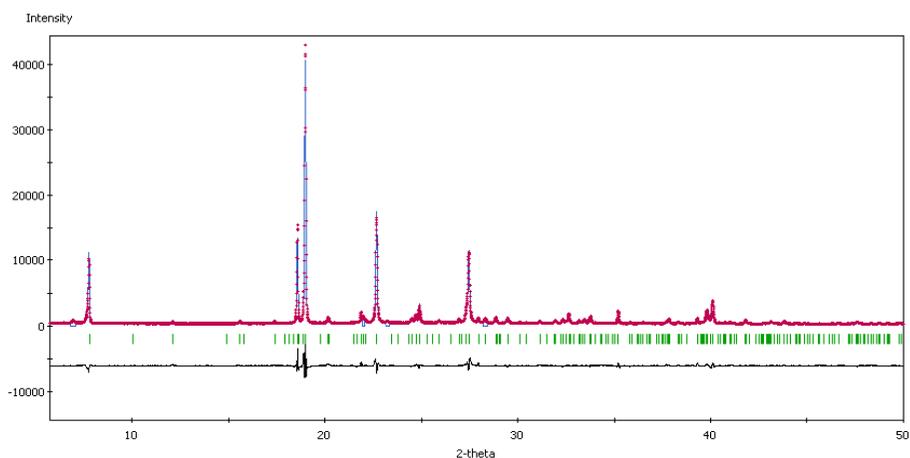


Figura 4.20. Resultados del afinamiento de la forma de la forma α del $C_{11}H_{20}O_4$. Difractograma experimental en rojo y ajustado en azul. Las barras verdes corresponden a las reflexiones calculadas y en negro la curva de diferencias.

Los índices de acuerdo de los afinamientos Pawley y Rietveld combinado con minimización energética obtenidos con los difractogramas de difracción de polvo de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono se muestran en la tabla 4.24.

	Rwp (%) Pawley	Rwp(%) Rietveld
$\alpha C_{11}H_{20}O_4$	7.94	10.22
$\alpha C_{13}H_{24}O_4$	5.50	8.14
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	7.18	9.89

Tabla 4.24. Valores de Rwp de Pawley y Rietveld combinado con minimización energética obtenidos a través del ajuste de difracción de polvo.

Se observa que los resultados de Rwp de Pawley y Rietveld arrojan un valor razonable para este tipo de ajuste y no hay una gran diferencia entre ellos. Estos valores son similares a los obtenidos en las otras formas

polimórficas. Además para esta forma α ha sido imposible obtener una única forma polimórfica aislada. Ello obliga a excluir alguna zona del difractograma en el proceso de resolución, lo que acarrea normalmente un Rwp mayor.

Se han medido algunas distancias características entre carbonos de la cadena. Los resultados se exponen en la tabla 4.25. Incluimos dos valores para cada distancia ya que la molécula no es simétrica y depende del extremo de la molécula en que se mida.

	Distancia (Å) C1-C2 C1a-C2a	Distancia (Å) C2-C3 C2a-C3a	Distancia (Å) C3-C4 C3a-C4a
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	1.497(4) 1.501(4)	1.524(4) 1.523(3)	1.524(4) 1.528(4)
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	1.486(11) 1.494(11)	1.522(11) 1.530(11)	1.532(11) 1.511(11)

Tabla 4.25. Principales distancias para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono obtenidos a partir de difracción de rayos X de monocristal.

Las distancias C-C son comparables teniendo en cuenta sus desviaciones. En la estructura del C₁₃H₂₄O₄ a partir de datos de radiación de sincrotrón, estas distancias son lógicamente ligeramente más bajas, debido al efecto de la temperatura ya que se midió a 100K.

4.4.1. Descripción de los grupos carboxilos

Para describir la geometría de los grupos carboxilos se han medido algunas distancias características entre el carbono y los átomos de oxígeno unidos por doble y simple enlace. Los resultados se exponen en la tabla 4.26.

	Distancia (Å)	Distancia (Å)
	O1= C1	O2-C1
	O1a= C1a	O2a-C1a
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	1.223(3)	1.324(3)
	1.230(2)	1.310(3)
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	1.225(9)	1.297(9)
	1.211(9)	1.326(9)

Tabla 4.26. Principales distancias para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono obtenidas a partir de difracción de rayos X de monocristal a 150K y 100K respectivamente.

Las dos distancias O1= C1 tienen valores de 1.21 Å y 1.23 Å, y las distancias O2-C1 tienen valores coherentes con un enlace simple C-O. En ninguna de las formas α se observa un efecto resonante en los enlaces carbono-oxígeno, a diferencia de lo observado anteriormente en la bibliografía. A. Sintés y Housty^[5] y Housty^[6] constataron este efecto en estas formas en uno de los extremos de la cadena, en las estructuras determinadas a temperatura ambiente, sin embargo cabe señalar que los datos eran parciales.

Esta similitud en las distancias de enlace carbono – oxígeno fue observada en las formas C de los ácidos carboxílicos^[3]. En este caso a partir de un estudio de espectroscopia infrarroja en función de la temperatura realizados por mostraron Hayashi *et al.*^[13] y por Bond *et al.*^[14] para los ácidos carboxílicos pares entre 6 y 14 átomos de carbono.

Para determinar la conformación molecular en el extremo de las cadenas de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono se ha calculado el ángulo de torsión de la cadena con respecto al doble enlace. Los resultados se muestran en la tabla 4.27.

	Torsión (°) O1=C1-C2-C3
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	1.7(3) -145.3(2)
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	1.8(10) -144.6(7)
α C ₁₅ H ₂₈ O ₄	8.0* -143.4*

Tabla 4.27. Ángulos de torsión, en ambos extremos de la molécula (valores superior e inferior para cada ácido) de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono obtenidos a partir de DRX de monocristal; *valores de DRX de polvo.

Los valores obtenidos a partir de difracción de monocristal y polvo son muy similares. Debido a que la molécula no es simétrica, el ángulo de torsión en un extremo de la cadena es entorno a 0° o sea que la conformación molecular es *cis* respecto al átomo C1, mientras en el otro extremo oscila alrededor de unos 145° con una conformación molecular más próxima a *trans*. Estos dos ángulos de torsión van a tener implicaciones energéticas ya que esta configuración es energéticamente menos favorable que la de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono y que la de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

Para de describir el empaquetamiento de las cadenas, hemos realizado una representación de las cadenas de la forma α del diácido C₁₁H₂₀O₄ en el plano (b,c) (ver figura 4.21), donde los grupos carboxilos están unidos por medio de enlaces de hidrogeno que se repiten indefinidamente. Las cadenas adyacentes se agregan en capas a través de interacciones hidrofóbicas en los grupos metilenos.

Se ha de destacar que los planos de los grupos carboxilos están orientados en sentido opuesto en cada extremo de la cadena con respecto al plano de la cadena pero no son simétricos a diferencia con la forma β , sino que

están más torsionados con respecto a la cadena en un extremo que en el otro tal como se puede observar en la figura 4.21.

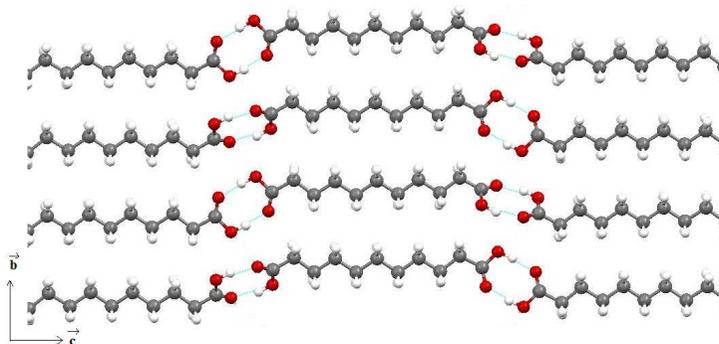


Figura 4.21. Representación de las cadenas de la forma α del diácido $C_{11}H_{20}O_4$ en el plano (b,c) , plano que forman los parámetros de celda \vec{b} y \vec{c} .

Finalmente se ha calculado el ángulo entre el plano medio de la cadena considerando todos los átomos de carbono y el plano que forma el grupo carboxilo, así como el ángulo que forman los planos de los dos grupos carboxilo entre sí en una misma cadena que mostramos en la tabla 4.28.

	Ángulo (°) COO-Cadena	Ángulo (°) Cadena-COO	Ángulo (°) COO-COO
$\alpha C_{11}H_{20}O_4$	13.2	47.2	60.3
$\alpha C_{13}H_{24}O_4$	14.0	48.9	62.9
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	8.5*	48.0*	56.3*

Tabla 4.28. Ángulos que forma cada grupo carboxilo con el plano medio de la molécula y que forman los grupos carboxilos entre sí; * valores correspondientes a difracción de rayos X de polvo.

El ángulo que forma el plano del grupo carboxilo de un extremo de la cadena con el plano medio de la cadena es sustancialmente diferente del que se forma en el otro extremo. En un extremo toma valores entre 8° y 14° , y por el otro extremo alrededor de 48° . Sorprende el valor más bajo

obtenido para el $C_{15}H_{28}O_4$. Cabría preguntarse si se trata de un error de medida o efectivamente la forma α del $C_{15}H_{28}O_4$ presenta una particularidad respecto de los otros ácidos con número impar de átomos de carbono menor, sin embargo no se han podido obtener ácidos con cadenas más largas.

En los tres ángulos medidos no hay una correlación clara con el aumento de la longitud de la cadena. En las cadenas más cortas de Thalladi *et al.* (2000) ^[1] (a pesar de que solo hay dos casos) parece haber una tendencia a aumentar los ángulos con la longitud de la cadena. Para la forma α del $C_7H_{12}O_4$ los ángulos son: 14.6° y 48.4° , y el ángulo entre los grupos carboxilos es 62.7° . Para la forma α del $C_9H_{16}O_4$ son: 16.3° y 49.9° , y el ángulo entre los grupos carboxilos es 66.2° .

4.4.2. Descripción del empaquetamiento de las cadenas

Al igual que en las otras formas polimórficas, las cadenas están unidas aquí por el *shintón* característico de los ácidos dicarboxílicos, con enlaces de hidrógeno longitudinalmente y por fuerzas de Van der Waals lateralmente. El empaquetamiento se describe sencillamente como cadenas paralelas entre sí formando capas.

Las cadenas en la forma α de los ácidos dicarboxílicos $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ tiene como vectores directores $[4\ 0\ \bar{15}]$ y $[4\ 0\ \bar{19}]$ respectivamente. Implicando que el ángulo de inclinación de la cadena con el plano basal apenas varíe.

Para describir el empaquetamiento se ha medido el ángulo de inclinación de la cadena con el plano (b,c) o plano basal y también se ha calculado la distancia entre capas usando la ecuación [4.3]. Los resultados se muestran en la tabla 4.29.

$$d = c \operatorname{sen}\beta/2 \quad [4.3]$$

	Ángulo (°) Cadena-plano (a,b)	Distancia(Å) Intercapa
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	134.1	11.4
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	133.1	13.1
α C ₁₅ H ₂₈ O ₄	134.3	15.1

Tabla 4.29. Ángulos que forma el plano medio de la molécula con el plano (a,b) y la distancia entre capas a partir de datos de difracción de rayos X de polvo.

Se observa que el ángulo de inclinación entre la cadena y el plano (b,c), es constante a medida que aumenta la longitud de la cadena, próximo a 134° y mayor que el ángulo de inclinación de la cadena en las formas β ($\approx 126^\circ$). Además la distancia entre capas aumenta en 1.89 Å a medida que aumenta el número de grupos metileno de la cadena. También estas distancias entre la capas son menores que en la forma β , ya que las moléculas están más inclinadas con respecto al plano basal.

La figura 4.22 muestra la estructura de la forma α del ácido undecanedióico (C₁₁H₂₀O₄), obtenida a partir de datos de monocristal, como representativa de esta forma polimórfica.

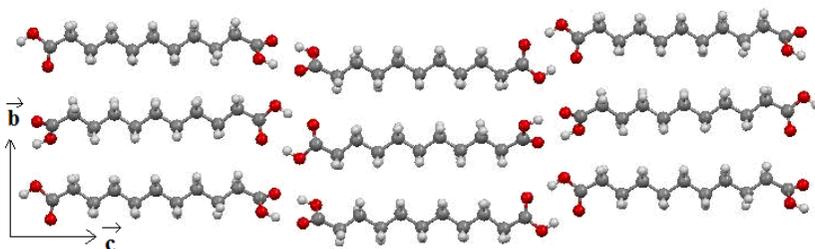


Figura 4.22. Estructura de la forma α del ácido undecanedióico (C₁₁H₂₀O₄), obtenida a partir de datos de monocristal.

Tal como se ha indicado anteriormente, los grupos carboxilo están girados respecto al plano medio de la cadena y el orden de la rotación es diferente en ambos extremos de la cadena. En un extremo es del mismo orden de magnitud que en la forma β (48°), mientras que en el otro extremo es mucho menor (13°), similar al observado en los ácidos con número par de átomos de carbono. En esta forma α se ha perdido la simetría molecular.

El empaquetamiento de las moléculas muestra similitudes y diferencias sustanciales con el de la forma β . Al igual que en esta forma, no se observa desplazamiento longitudinal de las cadenas dentro de una misma capa. Así mismo los grupos carboxilos se encuentran en planos inclinados respecto del plano de la molécula, alternando esta inclinación tanto en la dirección de la cadena como en la perpendicular. En las formas β se sitúan, por el contrario, en planos paralelos en la dirección perpendicular a la cadena. Cabe señalar, que en esta forma polimórfica las cadenas adyacentes están relacionadas por una traslación, mientras que en la forma β están relacionadas por una inversión.

Para las estructuras resueltas a partir de difracción de rayos X de polvo hay que destacar que la distancia lateral (DI) entre el oxígeno que está unido a través del enlace simple al carbono y el mismo oxígeno de una capa estructural paralela es muy corta (ver figura 4.23). Este efecto sólo se produce en un extremo de la cadena mientras en el otro no.

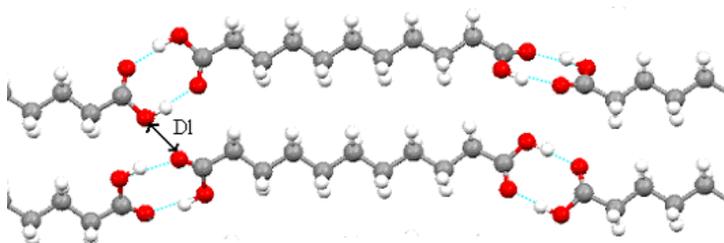


Figura 4.23. Representación esquemática de cadenas estructurales de la forma α del diácido $C_{11}H_{20}O_4$ en el plano (c,b) , plano que forman los parámetros de celda \vec{c} y \vec{b} , donde se observa la distancia lateral (DI).

En las estructuras resueltas a partir de DRX de polvo la distancia lateral (Dl) para el $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ es de 2.93Å , en el $C_{15}H_{28}O_4$ es de 2.80Å , nuevamente ligeramente inferiores a la suma de radios de Van der Waals (3.04Å). Para las estructuras resueltas a partir difracción de rayos X de monocristal esta distancia lateral es prácticamente similar: $2.993(2)\text{Å}$ en el $C_{11}H_{20}O_4$ y $2.990(5)\text{Å}$ en el $C_{13}H_{24}O_4$.

La figura 4.24 ilustra la estructura de la forma α del ácido undecanedióico representada en el plano perpendicular al eje largo de la cadena, donde se observa el empaquetamiento entre capas.

El empaquetamiento de las formas α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono se puede describir a partir de una subcelda triclinica TII. En esta configuración, los planos de zig-zag que contienen las cadenas vecinas son paralelos dos a dos.

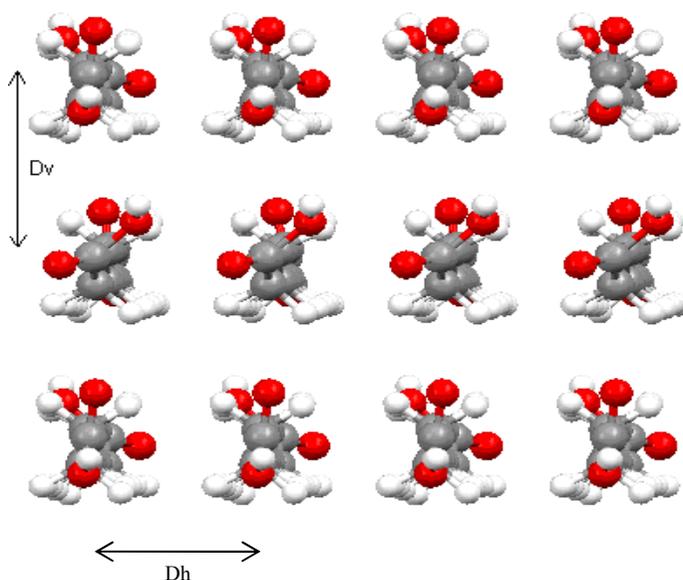


Figura 4.24. Empaquetamiento entre capas estructurales de la forma α del ácido undecanedióico representada en el plano perpendicular al eje largo de la cadena (parámetro \bar{c}).

Para describir el empaquetamiento de las cadenas en capas, se han determinado la distancia entre cadenas de una misma capa (D_v) y entre capas diferentes (D_h). Para ello se ha calculado el plano medio de la cadena de forma análoga a como se calculó en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono. Los resultados se muestran en la tabla 4.30.

	D_v (Å)	D_h (Å)
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	4.79	4.04
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	4.77	4.04
α C ₁₅ H ₂₈ O ₄	4.76	3.98

Tabla 4.30. Valores de las distancias horizontal y vertical en la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono obtenidos a partir de DRX de polvo.

Estas distancias son muy similares para todas las formas α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono estudiados. Comparadas con las distancias dadas por Thalladi *et al.* (2000) ^[1] para cadenas más cortas, estas distancias son ligeramente mayores; por ejemplo en el C₇H₁₂O₄ son 4.83 Å y 3.86 Å respectivamente.

En general, en las dos formas polimórficas α y β estas distancias horizontal y vertical son similares, aunque la distancia horizontal, es decir entre capas distintas es inferior en la forma β (3.9 Å).

4.4.3. Empaquetamiento de los grupos carboxilos

La tabla 4.31 muestra las distancias y ángulo del enlace de hidrogeno. Se aportan dos valores de cada distancia ya que esta varía según del extremo de la cadena que se trate.

	Distancia (Å)	Distancia (Å)	Distancia (Å)	Ángulo (°)
	O1-H	H...O2	O1...O2	O2-H...O1
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	0.927(4)	1.744(4)	2.660(2)	173(4)
	0.920(4)	1.751(4)	2.673(2)	172(4)
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	0.83	1.83	2.658(8)	174
	0.83	1.86	2.672(8)	163
α C ₁₅ H ₂₈ O ₄	-	-	2.69*	163*
	-	-	2.68*	169*

Tabla 4.31. Geometría del enlace de hidrógeno O1...O2-H para los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono con simetría: -x, 1-y, 2-z. * Valores calculados a partir de datos de difracción de rayos X de polvo.

El valor de las distancias y ángulos en el enlace de hidrogeno son muy similares entre un extremo y el otro de la cadena. También son similares a los de la forma β .

Los valores de la tabla 4.31 son coherentes con los que cabría esperar para este tipo de enlace, aunque el ángulo es un poco bajo ($\approx 172^\circ$) e incluso para el C₁₃H₂₄O₄ en un extremo se aleja más del valor ideal de 180° .

En este caso no se pueden comparar las distancias de enlace de las estructuras resueltas a partir de datos de difracción de rayos X de polvo y monocristal ya que las de monocristal se midieron a bajas temperaturas y las de polvo a temperatura ambiente.

Para describir el empaquetamiento de los grupos carboxilos se muestra una proyección de tres capas en el plano (b,c) de la forma α del ácido undecanedióico (ver figura 4.25). Se han calculado las distancias

intermoleculares más cortas entre los grupos carboxilos finales en una capa por encima y por debajo de la tomada como referencia.

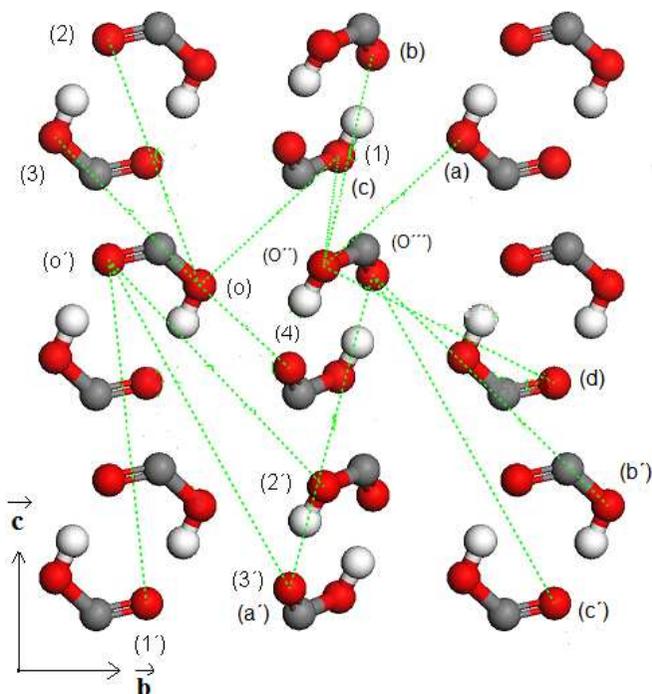


Figura 4.25. Proyección de los grupos carboxilos en el plano (b,c) , plano que forman los parámetros de celda \vec{b} y \vec{c} , de la forma α del ácido undecanediólico. Las líneas de puntos representan las distancias calculadas.

Al igual que en las formas polimórficas anteriores, se han calculado las distancias (ver tablas 4.32 y 4.33) del átomo de oxígeno unido a través del simple enlace al carbono que llamamos (0) a los átomos de oxígeno más cercanos llamados (1), (2), (3) y (4). Y también las distancias del átomo de oxígeno unido al carbono a través del doble enlace ($0'$) a los átomos de oxígeno más cercanos llamados (1'), (2') y (3'). Como no son simétricos definimos unas distancias análogas en el otro extremo.

	Distancia (Å) (0)-(1)	Distancia (Å) (0)-(2)	Distancia (Å) (0)-(3)	Distancia (Å) (0)-(4)	Distancia (Å) (0')-(1')	Distancia (Å) (0')-(2')	Distancia (Å) (0')-(3')
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	5.7	6.4	5.3	2.9	8.2	7.9	9.1
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	5.6	6.3	5.6	2.9	8.1	7.9	9.0
α C ₁₅ H ₂₈ O ₄	5.3	6.3	5.7	2.8	8.1	7.8	8.9

Tabla 4.32. Distancias entre grupos carboxilos para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, representadas en la figura 4.25, a partir de la estructura resuelta por DRX de polvo.

	Distancia (Å) (0')-(a)	Distancia (Å) (0')-(b)	Distancia (Å) (0')-(c)	Distancia (Å) (0')-(d)	Distancia (Å) (0'')-(a')	Distancia (Å) (0'')-(b')	Distancia (Å) (0'')-(c')
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	5.7	6.4	5.3	2.9	9.1	7.9	8.2
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	5.6	6.3	5.6	2.9	9.0	7.9	8.1
α C ₁₅ H ₂₈ O ₄	5.3	6.3	5.7	2.8	8.9	7.8	8.1

Tabla 4.33. Distancias entre grupos carboxilos para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono representadas en la figura 4.25 a partir de la estructura resuelta por DRX de polvo.

En la figura 4.25 hay tres planos de grupos carboxilos ya que dos corresponden a un extremo de la cadena y los otros dos corresponden al otro extremo de la cadena siendo el del centro el mismo. Con lo cual hay dos tablas que corresponden a esas distancias de las partes de la figura.

Las distancias de ambos extremos (0)-(1) y (0')-(a), (0)-(2) y (0')-(b), (0)-(3) y (0')-(c), (0')-(d) y (0)-(4) son iguales entre si, es decir las distancias respecto a la capa superior son iguales, mientras que respecto a la capa inferior hay diferencias dependiendo del extremo de la cadena.

Para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número de átomos de carbono impar las distancias (0)-(1) son diferentes de las (0)-(3). Lo mismo ocurre con las distancias (0')-(a) que son diferentes de (0')-(c).

También de igual forma entre la distancia (0)-(2) y (0')-(2') ya que son distintas y finalmente también son diferentes las distancias (0'')-(b) y (0''')-(b') entre sí. Estas distancias mencionadas son diferentes debido a que la cadena no es simétrica, a diferencia de lo que sucedía en la forma β . Las distancias (0)-(1), (0)-(2) y (0)-(3) son mayores aquí que en la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono y que en los de número par. En cambio la distancia (0)-(4) y (0')-(d) es la menor de todas las distancias medidas para todos los ácidos dicarboxílicos. Con respecto a las distancias (0')-(1'), (0')-(2'), (0')-(3'), (0')-(a), (0')-(b) y (0')-(c) es decir respecto a la capa inferior, son mayores que las de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número de átomos de carbono impar y la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número de átomos de carbono par.

4.5. Descripción de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono: Forma gamma

Como ya se ha mencionado anteriormente, en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono sólo se ha encontrado una única forma polimórfica. En los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono además de las formas α y β descritas, se ha observado una nueva forma polimórfica que llamaremos forma gamma (γ), aunque únicamente se ha podido identificar con claridad y resolver su estructura a partir de datos de polvo en el ácido pentadecanedióico ($C_{15}H_{28}O_4$).

La medida fue realizada en un difractor Inel-120CPS con un criostato de temperatura, geometría Debye-Sherrer, utilizando un capilar lindemann de 5 mm de diámetro. Se midió a una temperatura de 110°C durante 24 horas aproximadamente con el fin de obtener un difractograma óptimo.

Esta forma γ no ha sido descrita con anterioridad en la literatura. Es una fase de alta temperatura ya que surge antes de la fusión a 110°C y como se

ha descrito en el capítulo de polimorfismo tan solo es estable en un dominio muy estrecho de temperatura.

La estructura de la forma gamma del ácido pentadecanedioico es monoclinica, grupo espacial C2/c, con cuatro moléculas por celda ($Z = 4$). La unidad asimétrica es media molécula entorno al átomo central, que coincide con un eje binario y por lo tanto la molécula se encuentra situada en una posición especial.

Con el fin de determinar la conformación de las cadenas se han calculado los ángulos de torsión entre los átomos de carbono de la cadena, que se muestran en la tabla 4.34. Sólo se reseñan los datos de la mitad de la cadena ya que la otra mitad es exactamente igual.

	Cadena	Torsión (°)
γ C ₁₅ H ₂₈ O ₄	C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7-C8	176,168,178,174,178,177

Tabla 4.34. Ángulos de torsión de los enlaces entre los carbonos de la cadena de la forma γ del C₁₅H₂₈O₄.

Las moléculas de la forma γ del ácido pentadecanedioico tienen una conformación all-trans, ya que todos los ángulos de torsión de los enlaces entre carbonos de la cadena son próximos a 180°.

La figura 4.26 muestra una representación en el plano (a,c) de la estructura y el difractograma de difracción de polvo medido y calculado se muestra en la figura 4.27.

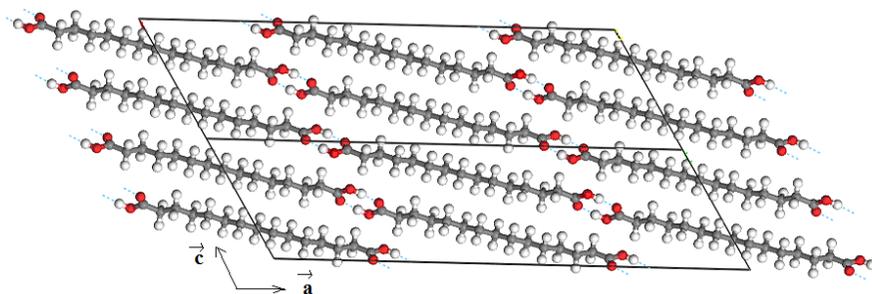


Figura 4.26. Estructura cristalina de la forma γ del $C_{15}H_{28}O_4$ en el plano (a,c) , plano que forman los parámetros de celda \vec{a} y \vec{c} , con dos celdas representadas.

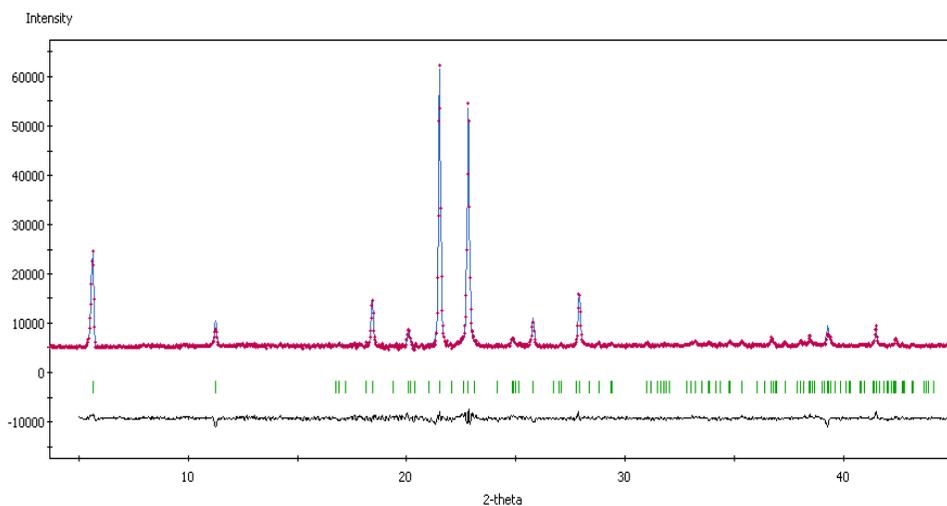


Figura 4.27. Difractograma de difracción de polvo medido y calculado de la forma γ del $C_{15}H_{28}O_4$ medido a $110^\circ C$.

Los índices de acuerdo obtenidos del afinamiento Pawley y Rietveld combinado con minimización energética a partir del difractograma de difracción de polvo de la forma γ del ácido pentadecanediólico se muestran en la tabla 4.35.

	Rwp (%) Pawley	Rwp (%) Rietveld
γ C ₁₅ H ₂₈ O ₄	3.33	4.22

Tabla 4.35. Valores de Rwp de Pawley y Rietveld combinado con minimización energética obtenidos a partir del ajuste del difractograma de polvo.

Se observa que entre los resultados de Rwp de Pawley y Rietveld combinado con minimización energética no hay mucha diferencia y la línea de diferencias entre el diagrama experimental y el diagrama teórico es muy lineal. Además muestran un valor relativamente bajo para este tipo de ajuste debido fundamentalmente a la baja resolución del difractómetro Inel.

No se ha medido distancias características de carbono a carbono ya que esta estructura se ha resuelto sólo a partir de difracción de rayos X de muestras policristalina, y para la resolución estructural se considera el esqueleto de la molécula como un bloque rígido y por tanto se fijan las distancias de carbono a carbono.

4.5.1. Descripción de los grupos carboxilos

Para describir los grupos carboxilos se han medido las distancias características entre el carbono y los átomos de oxígeno unidos por doble y simple enlace, así como el ángulo de torsión. Los resultados se muestran en la tabla 4.36.

	Distancia (Å) O1=C1	Distancia (Å) O2-C1	Torsión (°) O1=C1-C2-C3
γ C ₁₅ H ₂₈ O ₄	1.2	1.4	2.7

Tabla 4.36. Distancias y ángulo de torsión para la forma γ del C₁₅H₂₈O₄ obtenidos a partir de difracción de rayos X de polvo.

El ángulo de torsión de la cadena con respecto al doble enlace que es 2.7° , por lo que la conformación molecular es cis respecto al átomo C1 como en la forma β .

Una representación en el plano (a,b) nos permite ilustrar las características estructurales de la cadena (ver figura 4.28). Los planos que forman los grupos carboxilos están orientados en sentido opuesto en los extremos de la cadena con respecto al centro de la misma tal como se observa en la figura 4.28, al igual que pasaba en la forma β .

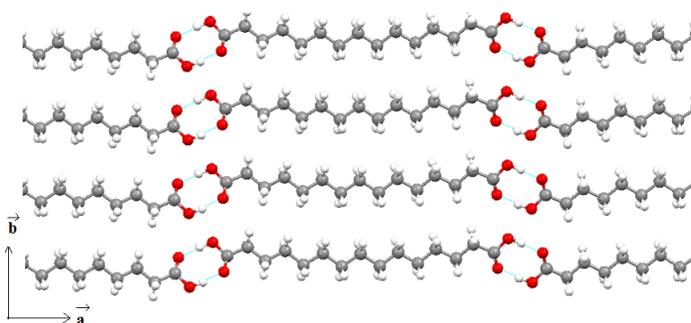


Figura 4.28. Representación de las cadenas en la forma γ del diácido $C_{15}H_{28}O_4$ en el plano (a,b), plano que forman los parámetros de celda \vec{a} y \vec{b} .

Para caracterizar estructuralmente las cadenas se ha calculado el ángulo entre el plano medio de la cadena considerando todos los átomos de carbono y el plano que forma el grupo carboxilo, así como el ángulo que forman los planos de los dos grupos carboxilos entre sí en una misma cadena. Los resultados se muestran en la tabla 4.37.

	Ángulo ($^\circ$) COO-Cadena	Ángulo ($^\circ$) Cadena-COO	Ángulo ($^\circ$) COO-COO
$\gamma C_{15}H_{28}O_4$	27	27	55

Tabla 4.37. Ángulos que forma cada grupo carboxilo con el plano medio de la cadena y que forman los planos de los grupos carboxilos entre sí.

El ángulo que forma el plano del grupo carboxilo de un extremo de la cadena con el plano medio de la cadena es de 27° y es el mismo en ambos extremos de la cadena ya que la molécula es simétrica. El ángulo que forman los dos grupos carboxilos entre sí para una misma cadena es próximo a 55° . Estos resultados son totalmente análogos al caso de la forma β del ácido pentadecanedióico, donde el ángulo de los grupos carboxilos con el plano medio de la cadena es próximo a 32° y entre los grupos carboxilos próximo a 64° .

4.5.2. Descripción del empaquetamiento de las cadenas

Las cadenas de la forma γ del ácido pentadecanedióico están unidas por el sintón mostrado en figura 4.1 que tiene un centro de simetría. El empaquetamiento es de tal forma que las cadenas son paralelas entre sí formando capas desde el punto de vista estructural muy similar a la forma β .

Como en los otros casos hemos medido el ángulo de inclinación de la cadena con el plano (b,c) o plano basal y se ha calculado la distancia entre capas utilizando la ecuación [4.2]. Los resultados se muestran en la tabla 4.38.

	Ángulo ($^\circ$) Cadena-(b,c)	Distancia(\AA) Intercapa
γ C ₁₅ H ₂₈ O ₄	131.7	15.8

Tabla 4.38. *Ángulo que forma el plano medio de la molécula con el plano (b,c) y la distancia intercapa.*

Se observa que el ángulo de inclinación de la cadena con el plano (b,c), tiene un valor mayor que en la forma β ($125,3^\circ$) del C₁₅H₂₈O₄ pero menor que en la forma α ($134,3^\circ$).

Comparando la distancia intercapa de la forma γ (15.8 Å) con la de la forma β (16.9 Å) y la de la forma α (15.1 Å) se puede observar que la forma gamma es intermedia entre las otras dos formas.

La figura 4.29 ilustra la estructura de la fase γ del ácido pentadecanedióico representada en el plano perpendicular al eje largo de la cadena, donde se observa el empaquetamiento entre capas. La forma γ del ácido dicarboxílico de quince átomos de carbono, tiene un empaquetamiento que puede describirse a partir de una subcelda rómbica $O^2\parallel$, que es diferente a la subcelda de la forma β del $C_{15}H_{28}O_4$. En esta configuración de zig-zag que contienen las cadenas vecinas son paralelas dos a dos.

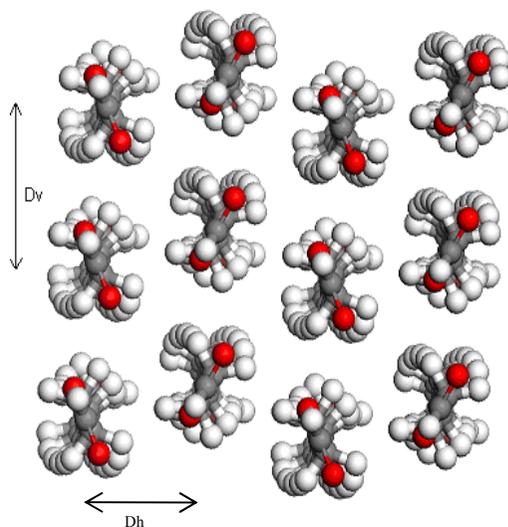


Figura 4.29. Empaquetamiento entre capas de la estructura de la forma γ del ácido pentadecanedióico representada en el plano perpendicular al eje largo de la cadena, (parámetro \vec{a}).

Para describir el empaquetamiento de las cadenas, hemos medido la distancia vertical y horizontal entre capas de las cadenas una vez calculado el plano medio de la cadena utilizando todos los átomos de carbono. Los resultados se muestran en la tabla 4.39

	Dv (Å)	Dh (Å)
γ C ₁₅ H ₂₈ O ₄	4.88	3.99

Tabla 4.39 Valores de las distancias vertical y horizontal para la forma γ del ácido pentadecanedióico.

Los valores obtenidos son comparables a los de las otras formas descritas.

4.5.3. Empaquetamiento de los grupos carboxilos

Las principales características estructurales del enlace de hidrogeno de las cadenas de la forma γ del ácido pentadecanedióico, se muestran en la tabla 4.40.

	Distancia (Å) O ₁ -H	Distancia (Å) H...O ₂	Distancia (Å) O ₁ ...O ₂	Ángulo (°) O ₁ -H...O ₂
γ C ₁₅ H ₂₈ O ₄	0.97	1.67	2.64	172.1

Tabla 4.40. Datos característicos del enlace de hidrógeno de la forma γ del C₁₅H₂₈O₄.

La distancia de oxígeno a oxígeno tiene un valor de 2.64 Å que es coherente con las distancias típicas de enlace de hidrogeno y el ángulo es cercano a 180° lo que indica que se trata de un enlace de hidrogeno *fuerte*.

Al igual que en las otras formas de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono hemos calculado (ver tabla 4.41) las distancias entre el átomo de oxígeno unido a través del doble enlace al carbono que llamaremos (0) y los átomos de oxígeno más cercanos llamados (1), (2), (3) y (4) (ver figura 4.30). También hemos determinado las distancias entre el átomo de oxígeno unido al carbono a través del doble enlace (0') y los átomos de oxígeno más cercanos llamados (1'), (2') y (3').

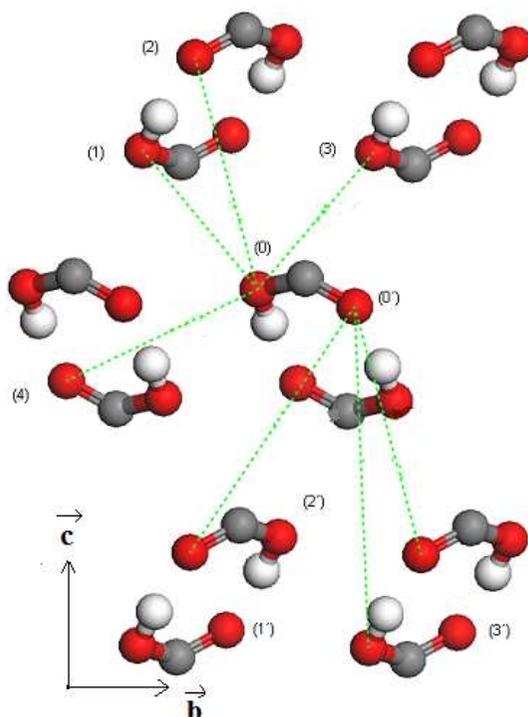


Figura 4.30. Proyección de los grupos carboxilos en el plano (b,c) , plano que forman los parámetros de celda \vec{b} y \vec{c} , de la forma α del ácido pentadecanedióico; las líneas de puntos representan las distancias calculadas.

	Distancia (Å) (0)-(1)	Distancia (Å) (0)-(2)	Distancia (Å) (0)-(3)	Distancia (Å) (0)-(4)	Distancia (Å) (0')-(1')	Distancia (Å) (0')-(2')	Distancia (Å) (0')-(3')
$\gamma\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$	3.9	5.3	3.9	4.6	7.8	5.3	7.8

Tabla 4.41. Valores de las distancias de los grupos carboxilos para la forma γ del $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ obtenidos a partir de datos de difracción de rayos x de polvo.

La distancia (0)-(1) es igual a la (0)-(3). Lo mismo ocurre con la distancia (0')-(1') que es igual a (0')-(3') y la distancia (0)-(2) que es igual a la distancia (0')-(2') de la misma manera que pasaba en la forma β aunque todas las distancias son en este caso mayores. El ángulo de inclinación de la cadena con el plano basal en la forma γ es mayor que en la forma β lo

que explica que las distancias mencionadas anteriormente sean mayores que las de la forma β . La única distancia menor es la (0)-(4) ya que la distancia intercapa es menor en la forma γ que en la forma β .

4.6. Evolución estructural del $C_{15}H_{28}O_4$ en función de la temperatura

La evolución estructural de las formas α , β y γ en función de la temperatura se puede llevar a cabo en el ácido pentadecanedióico puesto que es el único en el que han observado las tres formas polimórficas. Hemos determinado la evolución de los parámetros de red en las formas α y β en función de la temperatura, cada diez grados, desde treinta hasta cien grados centígrados. De esta forma se pueden comparar de una forma más precisa y coherente con la forma γ que ha sido medida a 110°C.

Las medidas en función de la temperatura del ácido pentadecanedióico de las formas α y β se han realizado con un difractómetro Inel utilizando un criostato Oxford, en geometría Debye-Sherrer y con la muestra contenida en capilar. Los resultados se muestran en las tablas 4.42, 4.43 y la tabla 4.44 se presenta la forma γ .

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V(Å ³)	T(°C)
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	5.612 (1)	9.460 (1)	42.740 (4)	135.074 (7)	1602 (12)	30
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	5.613 (1)	9.470 (1)	42.710 (5)	135.03 (1)	1604 (17)	40
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	5.599 (9)	9.483 (2)	42.665 (7)	134.838 (7)	1606 (14)	50
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	5.608 (1)	9.494 (2)	42.671 (9)	134.775 (9)	1613 (15)	60
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	5.619 (1)	9.504 (2)	42.689 (9)	134.735 (9)	1619 (15)	70
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	5.627 (1)	9.512 (2)	42.680 (9)	134.68 (1)	1624 (17)	80
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	5.635 (1)	9.520 (1)	42.656 (9)	134.62 (1)	1629 (17)	90
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	5.642(1)	9.529 (1)	42.642 (9)	134.53 (1)	1634 (17)	100

Tabla 4.42. Parámetros de celda para la forma α del ácido pentadecanedióico en función de la temperatura determinados a partir de datos de difracción de rayos x de polvo.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V(Å ³)	T(°C)
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	37.540 (6)	4.748 (1)	9.805 (2)	116.085 (8)	1570 (7)	30
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	37.528 (6)	4.753 (1)	9.822 (2)	116.071 (8)	1574 (7)	40
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	37.502 (6)	4.757 (1)	9.837 (2)	116.04 (1)	1577 (9)	50
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	37.500 (5)	4.763 (1)	9.861 (2)	116.053 (8)	1582 (7)	60
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	37.588 (9)	4.774 (1)	9.880 (2)	116.02 (1)	1593 (9)	70
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	37.700 (9)	4.787 (1)	9.886 (3)	115.93 (2)	1605 (15)	80
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	37.79 (1)	4.797 (1)	9.889 (3)	115.85 (3)	1613 (22)	90
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	37.91 (1)	4.806 (1)	9.876 (3)	116.01 (2)	1617 (16)	100

Tabla 4.43. Parámetros de celda para la forma β del ácido pentadecanedióico en función de la temperatura determinados a partir de datos de difracción de rayos x de polvo.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V(Å ³)	T(°C)
γ C ₁₅ H ₂₈ O ₄	36.54(1)	4.875(2)	10.633(4)	120.52(2)	1632 (19)	110

Tabla 4.44. Parámetros de celda para la forma γ del ácido pentadecanedióico a 110°C determinados a partir de datos de difracción de rayos x de polvo.

La relación de entre el volumen de las tres formas del ácido pentadecanedióico es: $V\beta_{[100^\circ\text{C}]} < V\gamma_{[110^\circ\text{C}]} < V\alpha_{[100^\circ\text{C}]}$. Como ya hemos señalado, la forma γ es una forma intermedia entre α y β . Además, estructuralmente es muy similar a la forma β pero en volumen es muy próxima a la forma α .

Se concluye que la forma más compacta, con el volumen más bajo es la forma β ya que es la más estable como ya habíamos podido constatar a partir de los experimentos de slurry descritos en el capítulo 3 y además tiene un coeficiente de empaquetamiento más bajo.

4.7. Comparación de las estructuras de las diferentes formas polimórficas de los ácidos dicarboxílicos

En este apartado vamos a comparar en primer lugar las estructuras de las formas polimórficas de los ácidos con número impar de átomos de carbono en la cadena, y a continuación éstas con la forma polimórfica de los ácidos con número par de átomos de carbono en la cadena.

4.7.1. Comparación de las estructuras de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono

La subcelda que describe las formas β y γ de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono es del tipo rómbico O' donde los planos de zig-zag que contienen las cadenas vecinas son paralelas dos a dos. En cambio, en la forma α es una subcelda triclinica T . Tal como se muestra en la figura 4.31

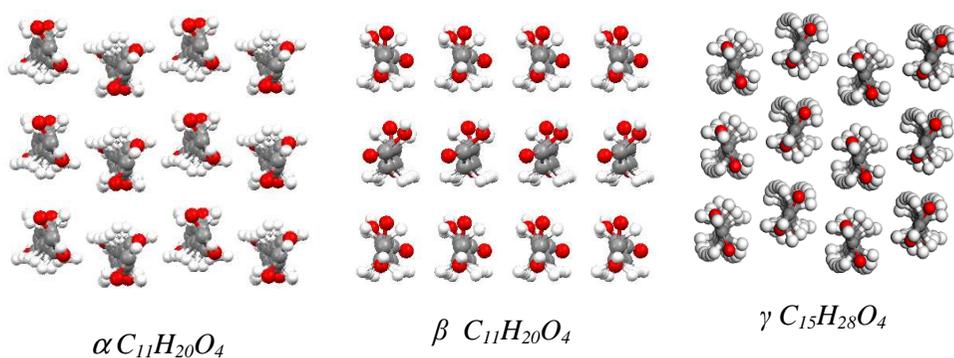


Figura 4.31. Empaquetamiento de las capas de las formas α y β del $C_{11}H_{20}O_4$, y γ del $C_{15}H_{28}O_4$ respectivamente representadas en el plano perpendicular al eje largo de la cadena (parámetro \bar{c} para α , parámetro \bar{a} para β y γ).

En todas las formas encontradas en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono hay cuatro moléculas independientes por celda. En las formas β y γ la molécula tiene un eje binario, mientras que en la forma α no es así y la molécula está en posición general de manera que el grupo carboxilo de un extremo de la molécula no será equivalente cristalográficamente al del otro extremo.

La distancia vertical entre capas de la forma γ es mayor que en las formas α y β . Además, en la forma γ no existe una distancia $O \cdots O$ inferior a la suma de radios de Van der Waals como en las formas α y β .

Con respecto al empaquetamiento de las cadenas cabe destacar que el ángulo de inclinación que forman con un plano basal es mayor el de las formas α que el de las formas β y γ , siendo en estos dos últimos casos muy similares entre sí. Las distancias intercapas son mayores en la forma β que en la forma α , siendo la forma γ intermedia. Con respecto a los enlaces de hidrógeno, son muy similares en las tres formas.

El ángulo entre los planos que contienen a los dos grupos carboxilos en una misma cadena es alrededor de 60° en las tres formas. En cambio, el ángulo formado entre el plano del grupo carboxilo y la cadena es de 30° para las formas β y γ siendo el mismo en ambos extremos de la cadena, mientras que para la forma α depende del extremo. En uno es entorno a 10° y en el otro entorno a 50° (ver figura 4.32). Esta es una diferencia sustancial que comporta implicaciones energéticas que pueden explicar que la forma α sea energéticamente menos favorable que la forma β y su densidad sea menor que la de la forma β .

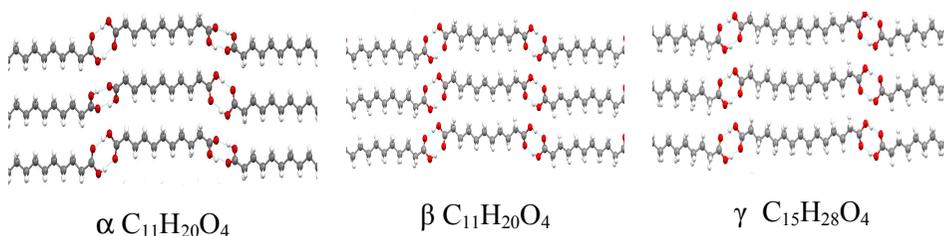


Figura 4.32. Representación de las cadenas de las formas β y α del $C_{11}H_{20}O_4$ y γ del $C_{15}H_{28}O_4$ respectivamente en el plano (b,c) ó (a,b) , plano que forman los parámetros de celda \vec{b} y \vec{c} para α del $C_{11}H_{20}O_4$, \vec{a} y \vec{b} para las formas β y α del $C_{11}H_{20}O_4$.

Comparando la forma γ del ácido $C_{15}H_{28}O_4$ con la forma α del mismo ácido se observa que el escenario es distinto ya que en la forma α el ángulo de los grupos carboxilos con el plano medio de la cadena es diferente por ambos extremos (8.5° y 48°), aunque el ángulo entre ellos es similar al de la forma γ (56°). Por lo tanto energéticamente es más favorable la conformación molecular de la forma γ que la forma α y que la forma β .

La densidad disminuye con el aumento del número de átomos de carbono, pero paradójicamente el punto de fusión aumenta en la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena. Por eso se dice que existe una correlación inversa entre puntos de fusión y densidades. Este resultado concuerda con los resultados encontrados por Thalladi *et al.* (2000) ^[1] para ácidos dicarboxílicos de cadenas más cortas. Este comportamiento es radicalmente diferente al de otras familias similares donde el punto de fusión siempre aumenta siempre con la longitud de la cadena, tanto sea en miembros con un número par como impar de átomos de carbono en la cadena.

4.7.2. Comparación de las estructuras de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono con las de número impar

La subcelda que describe las formas α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono es del tipo rómbica $O\perp$ mientras que en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en las formas α es del tipo triclínica $T\parallel$ y en las formas β es rómbica $O'\parallel$. Tal como se observa en la figura 4.33

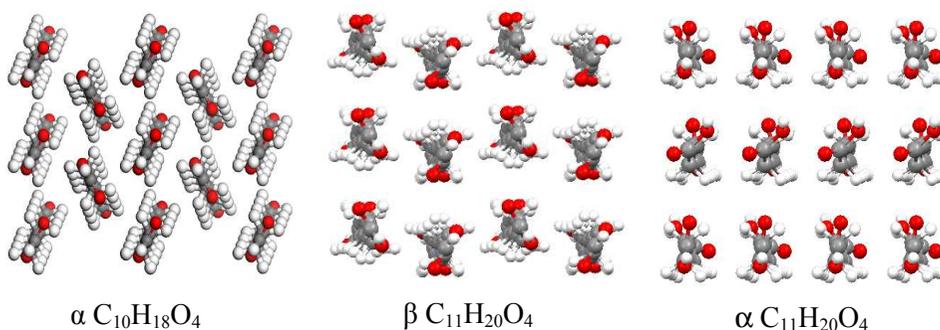


Figura 4.33. Empaquetamiento de las capas de las estructuras de la forma α del $C_{10}H_{18}O_4$ y de las formas α y β del $C_{11}H_{20}O_4$ respectivamente, representadas en el plano perpendicular al eje largo de la cadena, (parámetro \vec{a} para β de los impares y α de los pares, parámetro \vec{c} para α de los impares).

En las tres configuraciones de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, los planos de zig-zag que contienen las cadenas vecinas son paralelos dos a dos. En cambio, en la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono los planos son perpendiculares dos a dos ya que están descritos por una subcelda rómbica $O'\perp$.

En los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono hay dos moléculas independientes por celda elemental, mientras que en los ácidos

dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono son cuatro en todas las formas polimórficas.

La distancia vertical (D_v), es decir entre cadenas de una misma capa de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono es mayor que en todas las formas de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, reduciendo así la repulsión de las cadenas adyacentes. Esto se ve compensado por una distancia entre capas distintas inferiores.

En los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono no existe un contacto lateral mientras que en las formas α y β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono si que existe, excepto en la forma γ . En general en el empaquetamiento de todas las formas polimórficas de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono las distancias intra e intercapas son superiores; las moléculas no están desplazadas entre capas a lo largo de su eje longitudinal; además en las formas β se puede constatar que los grupos carboxilo que forman el dímero, están en planos inclinados de manera alternada a lo largo de una misma cadena, mientras que en la dirección perpendicular, es decir a lo largo de las columnas entre capas, se sitúan en planos paralelos. En cambio en las formas α estos grupos se sitúan en planos inclinados a lo largo de las columnas entre capas, tal como se observa en la figura 4.34.

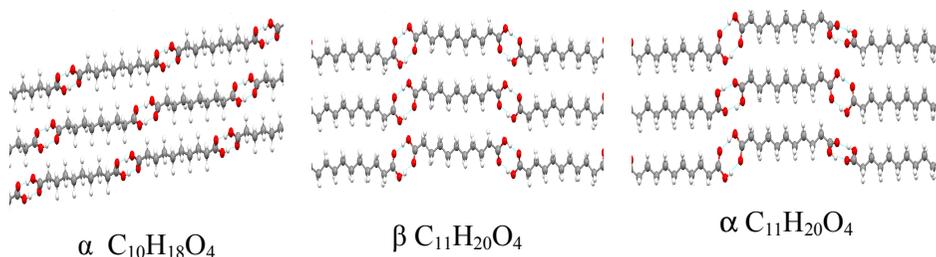


Figura 4.34. Representación de las cadenas de la forma β del C₁₀H₁₈O₄, y de las formas β y α del C₁₁H₂₀O₄ respectivamente en el plano (b,c) ó (a,b), plano que forman los parámetros de celda \vec{b} y \vec{c} , \vec{a} y \vec{b} .

A pesar de las diferencias en la torsión de los grupos carboxilos, los enlaces de hidrogeno, las distancias O···O y el ángulo entre O–H···O son muy similares en todos los casos. Recordemos que en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono, el ángulo entre los planos que contienen los dos grupos carboxilos en una misma cadena es de 0°, mientras que en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono están girados y forman un ángulo alrededor de 60°. Además el ángulo formado entre el plano del grupo carboxilo y la cadena es pequeño, mientras que en la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono es de unos 30° y en el caso de la forma α depende del extremo de la cadena. Esta es una diferencia sustancial que comporta implicaciones energéticas que hacen que la energía reticular de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono sea mayor que la de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono y por tanto su temperatura de fusión sea mayor que la de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono y su densidad sea menor.

4.8. Resultados energéticos

El empaquetamiento de las distintas formas de los ácidos dicarboxílicos está gobernada por dos tipos de fuerzas de interacción: fuerzas de Van der Waals entre las cadenas atribuidas a la parte del grupo alquilo de las cadenas y fuerzas electrostáticas dominadas por el enlace de hidrogeno entre los grupos carboxilos de diferentes cadenas (ecuación 4.4).

$$E_{\text{intermolecular}} = E_{\text{VDW}} + E_{\text{ELEC}} \quad [4.4]$$

La contribución de estos dos tipos de interacciones se ha evaluado a partir de cálculos realizados utilizando una optimización geométrica de las estructuras obtenidas a partir DRX de polvo utilizando un campo de fuerzas *ab initio* como COMPASS ^[15].

La energía necesaria para formar un cristal de ácidos dicarboxílicos, tanto para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono como para los de número impar ha sido calculada por la expresión 4.5.

$$E_{\text{reticular}} = E_{\text{pcristal}} - Z E_{\text{molecula}} \quad [4.5]$$

Esta energía que llamaremos energía reticular del cristal (también llamada energía cohesión) se obtiene de restar la energía intramolecular (E_{molecula}) de todas moléculas a la energía potencial total del cristal (E_{pcristal}), que ha sido obtenida por el algoritmo Forcite (incluido en el Material Studio) a 0K.

Los resultados energéticos obtenidos a partir de estructuras resueltas por difracción de rayos X de muestra policristalina para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono y las formas α , β y γ de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono se muestran en las tablas 4.45, 4.46, 4.47 y 4.48.

	E_{VDW}/z (KJ/mol)	E_{ELEC}/z (KJ/mol)	$E_{pcristal}/z$ (KJ/mol)	$E_{reticular}/z$ (KJ/mol)
$C_{10}H_{18}O_4$	-72	-324	-491	-151
$C_{12}H_{22}O_4$	-84	-324	-530	-161
$C_{14}H_{26}O_4$	-93	-319	-569	-179
$C_{16}H_{30}O_4$	-109	-322	-605	-188
$C_{18}H_{34}O_4$	-125	-321	-647	-205
$C_{20}H_{38}O_4$	-141	-323	-690	-223

Tabla 4.45. Energía de Van der Waals, electrostática, potencial total del cristal y de reticular divididas por el número de moléculas para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono.

	E_{VDW}/z (KJ/mol)	E_{ELEC}/z (KJ/mol)	$E_{pcristal}/z$ (KJ/mol)	$E_{reticular}/z$ (KJ/mol)
$\beta C_{11}H_{20}O_4$	-86	-324	-513	-161
$\beta C_{13}H_{24}O_4$	-99	-324	-554	-176
$\beta C_{15}H_{28}O_4$	-113	-324	-594	-194

Tabla 4.46. Energía de Van der Waals, electrostática, potencial total del cristal y de reticular divididas por el número de moléculas para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

	E_{VDW}/z (KJ/mol)	E_{ELEC}/z (KJ/mol)	$E_{pcristal}/z$ (KJ/mol)	$E_{reticular}/z$ (KJ/mol)
$\alpha C_{11}H_{20}O_4$	-80	-326	-506	-154
$\alpha C_{13}H_{24}O_4$	-92	-326	-546	-169
$\alpha C_{15}H_{28}O_4$	-109	-324	-585	-179

Tabla 4.47. Energía de Van der Waals, electrostática, potencial total del cristal y reticular divididas por el número de moléculas para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

	E_{VDW}/z (KJ/mol)	E_{ELEC}/z (KJ/mol)	$E_{pcristal}/z$ (KJ/mol)	$E_{reticular}/z$ (KJ/mol)
$\gamma C_{15}H_{28}O_4$	-105	-323	-586	-185

Tabla 4.48. Energía de Van der Waals, electrostática, potencial total del cristal y reticular divididas por el número de moléculas para la forma γ del $C_{15}H_{28}O_4$.

Los valores de energías de Van der Waals son del mismo orden de magnitud que los obtenidos en ácidos carboxilos ^[3-4] pero varían un poco dependiendo del polimorfo que se trate a igual longitud de cadena. Y la energía electrostática es aproximadamente el doble de la obtenida en los ácidos carboxílicos ya que en los dicarboxílicos hay dos enlaces de hidrogeno, uno en cada extremo de la molécula.

Lógicamente en todos los casos de los ácidos dicarboxílicos, la energía de Van der Waals es más negativa a medida que aumenta la longitud de la cadena mientras que la contribución electrostática es prácticamente constante.

Este comportamiento se observa perfectamente en la figura 4.35, donde se representan las energías de Van der Waals, electrostática y potencial del cristal por molécula en función del número de átomos de carbono para todas las formas polimórficas, para todos los ácidos dicarboxílicos estudiados excepto la forma γ .

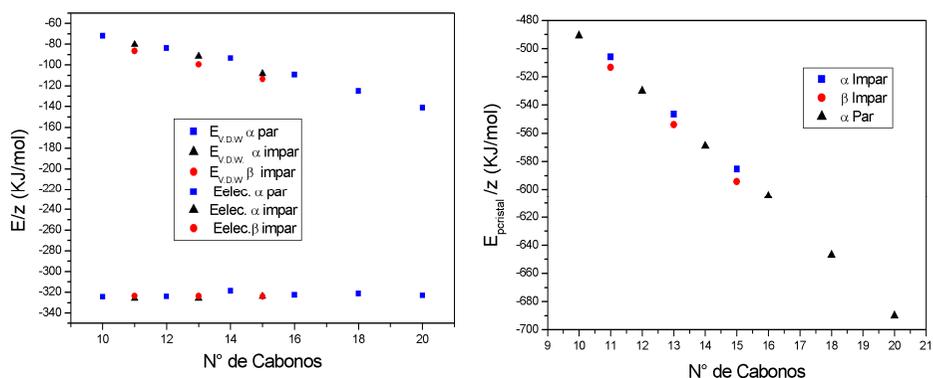


Figura 4.35. Energías de Van der Waals, electrostática y potencial del cristal por molécula para las distintas formas polimórficas de los ácidos dicarboxílicos en función del número átomos de carbono.

La contribución energética del enlace de hidrógeno es constante (entorno a -323 KJ/mol por molécula) y es aproximadamente igual en todas las formas polimórficas en concordancia con la similitud entre las distancias O...O.

En cambio la interacción de Van der Waals incrementa aproximadamente en 14 KJ/ mol para todas las formas polimórficas con el aumento de dos grupos metilenos. Las diferencias en las energías de Van der Waals conllevan diferencias en el empaquetamiento de las cadenas.

Como cabría esperar, la energía reticular es más negativa a medida que aumenta el número de carbonos de la cadena. La energía reticular es mayor en la forma β que en la forma α , que corrobora la estabilidad relativa determinada: la forma β es la más estable y cuanto más estable más energía hay que aportar al cristal para descohesionarlo.

4.8.1 Entalpías de sublimación

La energía reticular calculada anteriormente se puede relacionar con la entalpía de sublimación por medio de la expresión 4.6.

$$\Delta H_{\text{sub}}(T) = -2RT - E_{\text{reticular}} \quad [4.6]$$

Hay que tener en cuenta que es una aproximación, ya que la energía reticular se ha calculado a través de una energía potencial a 0K y la entalpía de sublimación se determina a temperatura ambiente.

En el año 1960 M. Davies y G.H. Thomas ^[7] proponen una ley experimental para la entalpía y entropía de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono a partir de un método de efusión, que dan lugar a la ecuación [4.7] donde n es el número de carbonos de la cadena.

$$\Delta H_{\text{sub}}(T) = -24.3 + 1.71(n-2) \quad [4.7]$$

También proponen que en los ácidos dicarboxílicos de cadena larga (a partir de 10 carbonos) hay una conversión de la cadena de la forma lineal a una forma cíclica a través de enlaces de hidrogeno en la fase vapor, tal como se ilustra en la figura 4.36.

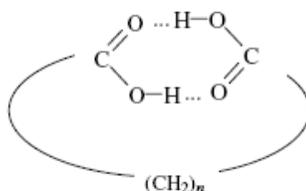


Figura 4.36. Estructura cíclica de cadenas en fase vapor de ácidos dicarboxílicos con un número alto de carbonos.

Además, basándose en trabajos previos ^[8-9-10] en C₁₀H₁₈O₄, C₁₆H₃₀O₄ y C₁₈H₃₄O₄ hay evidencias claras de la formación de estructuras cíclicas, por lo que parece plausible la suposición de que ocurra una ciclización en fase gaseosa.

A partir de estas consideraciones proponen la expresión [4.8] donde se sustrae la entalpía de la parte cíclica a la lineal, siendo *x* la fracción de moléculas de vapor que forman la parte cíclica.

$$\Delta H_{\text{sub}}(T) = \Delta H_{\text{sub}}(T, \text{cadena abierta}) - x \Delta H_{\text{sub}}(T, \text{cadena cíclica}) \quad [4.8]$$

En 1999 M. A.V. Ribeiro da Silva y colaboradores ^[11] a partir de la técnica de efusión Knudsen midieron la presión de vapor de cinco ácidos dicarboxílicos en función de la temperatura. A partir de la dependencia de la presión de vapor con la temperatura calcularon la entalpía de sublimación usando la ecuación de Clausius-Clapeyron y propusieron la ecuación [4.9] donde *n* es el número de carbonos de la cadena.

$$\Delta H_{\text{sub}}(T) = (7.9 \pm 0.4)(n-2) + (102.0 \pm 1.9) \quad [4.9]$$

En 2005 M.V. Roux y colaboradores ^[12] calcularon las entalpías de vaporización, de fusión y de sublimación de algunos ácidos dicarboxílicos lineales entre ellos el $C_{10}H_{18}O_4$, $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{12}H_{22}O_4$ y $C_{16}H_{30}O_4$ utilizando las ecuaciones [4.10] y [4.11].

$$\Delta H_{\text{sub}}(T=298,15\text{K}) = \Delta H_{\text{sub}}(T_{\text{fus}}) + [0,75 \text{ J/Kmol} + 0,15C_{p,\text{fus}}(\text{cr})](T_{\text{fus}}-298,15\text{K}) \quad [4.10]$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_{\text{fus}}(T_{\text{amb}}) = \Delta H_{\text{vap}} H_{\text{fus}}(T_{\text{amb}}) + \Delta_{\text{tpce}}^1 H_{\text{fus}}(T_{\text{amb}}) \quad [4.11]$$

Los resultados muestran que las entalpías de sublimación de los ácidos dicarboxílicos $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{12}H_{22}O_4$, $C_{16}H_{30}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$ no aumentan de forma lineal como sucede en los ácidos dicarboxílicos de cadena corta. A partir del $C_{11}H_{20}O_4$ empiezan a decrecer mostrando un mínimo aproximadamente para el $C_{16}H_{30}O_4$ y después hay un incremento gradual tal como se observa en las columnas *b*, *c*, *d* y *e* de la tabla 4.49 y también en las columnas *a* y *b* de la tabla 4.50. Este anómalo comportamiento ha sido interpretado como un fenómeno de ciclización en la fase gaseosa con formación de enlaces de hidrogeno intramoleculares una vez que el tamaño del ciclo es suficientemente grande para formar dos grupos carboxilos.

Las tablas 4.49, 4.50 y 4.51 muestran los valores de entalpías de sublimación calculadas a 0K que coinciden con la energía reticular obtenida a partir de estructuras resueltas por difracción de rayos X de muestra policristalina. Estos resultados se comparan con los de la literatura a 298K para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono, y los de las formas α y β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

Los valores de la literatura han sido calculados a partir de alguna de las ecuaciones mencionadas anteriormente pero dependen de la ecuación que se utilice. Además, en algunos casos está sustraída la entalpía de sublimación debida a la parte cíclica y en otros no.

	ΔH_{sub}^* (KJ/mol)	ΔH_{sub}^a (KJ/mol)	ΔH_{sub}^b (KJ/mol)	ΔH_{sub}^c (KJ/mol)	ΔH_{sub}^d (KJ/mol)	ΔH_{sub}^e (KJ/mol)	ΔH_{sub}^f (KJ/mol)
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	146	160,5	159,0	165,2	-	165,2	-
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$	156	153,0	173,3	181,0	158,0	158,3	171,4
$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$	174	-	187,6	196,8	-	-	174,9
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	183	150,9	201,9	212,6	155,6	166,4	-
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$	200	-	216,3	228,4	-	-	-
$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$	222	154,2	230,6	244,2	170,2	-	-

Tabla 4.49. Entalpía de sublimación total del cristal dividida por el número de moléculas para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono; *este trabajo, ^avalores experimentales de Davies usando la ecuación [4.7] , ^b valores calculados por Davies usando las ecuaciones [4.7]y [4.8], ^cvalores calculados por Riberio usando la ecuación [4.9], ^dvalores calculados por Riberio usando las ecuaciones [4.8] y [4.9], ^evalores calculados por Roux usando la ecuación [4.10], ^fvalores calculados por Roux usando la ecuación [4.11].

Los valores que se han obtenido en este trabajo corresponden a la primera columna de la tabla 4.49, en los que no se ha restado la contribución a la entalpía de sublimación de la parte cíclica de la cadena. Como puede observarse, se aproximan a los valores obtenidos por Davies después de sustraer la contribución cíclica, pero se alejan de los resultados obtenidos por los otros autores.

En el calculo de la entalpía de sublimación, ninguno de los trabajos previos de la literatura distingue entre una forma polimórfica α o β en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono. Los asociaremos a la forma β ya que es la forma más estable y más fácil de obtener experimentalmente.

	ΔH_{sub}^* (KJ/mol)	ΔH_{sub}^a (KJ/mol)	ΔH_{sub}^b (KJ/mol)	ΔH_{sub}^c (KJ/mol)	ΔH_{sub}^d (KJ/mol)	ΔH_{sub}^e (KJ/mol)
β C ₁₁ H ₂₀ O ₄	156	166,1	162,5 ⁺	163	162,7	163,7
β C ₁₃ H ₂₄ O ₄	171	180,5	188,9	-		
β C ₁₅ H ₂₈ O ₄	189	194,8	204,7	-		

Tabla 4.50. Energía reticular y entalpía de sublimación total del cristal dividido por el número de moléculas para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono; *este trabajo, ^avalores calculados por Davies usando la ecuación [4.7], ^bC₁₁H₂₀O₄ valor experimental de Ribeiro (⁺) y el resto valores calculados por Riberio usando la ecuación [4.9], ^cvalores calculados por Riberio usando las ecuaciones [4.8] y [4.9], ^dvalores calculados por Roux usando la ecuación [4.10], ^e valores calculados por Roux usando la ecuación [4.11].

Para las entalpías de sublimación de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono obtenidas en este trabajo (primera columna de la tabla 4.50) los valores son menores que los de la literatura independientemente de que se reste la contribución de la cadena cíclica o no.

Finalmente, a partir de las energías reticulares, proponemos unos valores de entalpías de sublimación para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono calculadas de manera análoga a las otras formas polimórficas y que se reseñan en la tabla 4.51.

	ΔH_{sub} (KJ/mol)
α C ₁₁ H ₂₀ O ₄	149
α C ₁₃ H ₂₄ O ₄	164
α C ₁₅ H ₂₈ O ₄	174

Tabla 4.51. Entalpía de sublimación total del cristal dividida por el número de moléculas para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

Las entalpías de sublimación de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono obtenidas en este trabajo son similares a las obtenidas por Davies sin restar la contribución cíclica, y la entalpía de sublimación del $C_{11}H_{20}O_4$ es muy similar a la de todos los valores de la literatura de los otros autores, lo que puede hacer pensar que la entalpía de sublimación de la literatura se refiere a la forma polimórfica α y no a la β .

4.9. Correlación entre la densidad y el punto de fusión

La densidad de los ácidos dicarboxílicos ha sido calculada a partir de los parámetros cristalográficos obtenidos de la difracción de rayos X en polvo. Se ha utilizado la expresión 4.12, siendo Z el número atómico, M el peso molecular y V el volumen.

$$D = Z M / V 0.6023 \quad [4.12]$$

Se ha observado que a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena la densidad disminuye en todos los ácidos dicarboxílicos estudiados tanto en las formas α y β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono como en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono, siendo mayor la densidad de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, ya que es la forma con coeficiente de empaquetamiento más alto. La densidad de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono es la menor de las tres formas, ya que es la que tienen un coeficiente de empaquetamiento menor y la menos estable a temperatura ambiente. (Ver figura 4.37a).

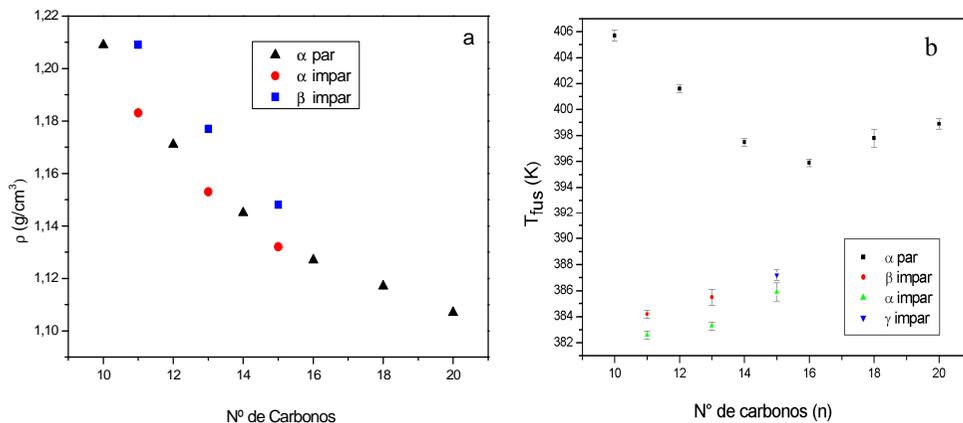


Figura 4.37. Densidad y punto de fusión de las tres formas de los ácidos dicarboxílicos alifáticos en función de la longitud de la cadena, siendo las formas α y β de los ácidos dicarboxílicos con número impar para el $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ y $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$, y la forma α y γ para el $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$.

En primer lugar hay que destacar la alternancia entre el punto de fusión de los ácidos dicarboxílicos en función de la paridad del número de átomos de carbono de la cadena. En los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono el punto de fusión es mayor que en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, lo cual se explica estructuralmente, ya que los grupos carboxilo son paralelos entre sí y prácticamente coplanarios a las cadenas que proporciona una conformación energética más favorable.

En cambio, en las formas β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, los planos de los grupos carboxilos están girados el mismo ángulo respecto a la cadena, pero de forma complementaria, lo que proporciona una conformación energética menos favorable.

En las formas α de los ácido dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono los planos de los grupos carboxilos están girados un ángulo distinto por cada extremo con respecto a la cadena lo que aporta todavía menos estabilidad a las estructuras es decir disminuye su energía reticular

y por tanto disminuyendo su punto de fusión tal como se observa en la figura 4.37(b).

Por otra parte en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono la densidad disminuye con el incremento de longitud de la cadena al igual que pasaba en otras familias. Hay que resaltar que, como hemos descrito, la temperatura de fusión muestra un punto de inflexión en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono de tal manera que en los ácidos con dieciocho y veinte átomos de carbono donde la densidad sigue disminuyendo pero el punto de fusión vuelve a aumentar (ver figura 4.37.b). Podemos decir que en estos ácidos hay una correlación inversa entre densidad y punto de fusión. Este último resultado no ha sido señalado hasta ahora en la literatura, lo que configura una diferencia entre esta y otras familias análogas.

La forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono también muestra una correlación inversa entre puntos de fusión y densidades, es decir a medida que la densidad disminuye la temperatura de fusión aumenta (ver figura 4.37) (a) y (b).

Este resultado llama la atención puesto que tan solo se produce en estos compuestos y está de acuerdo con el trabajo previo de Thalladi *et al.* (2000) ^[1] para cadenas más cortas y no había sido comprobado hasta ahora para cadenas de mayor longitud.

La densidad de la forma γ del ácido pentadecanedióico no se ha tenido en cuenta ya que se ha calculado a 110°C y en este apartado se han comparando los resultados a temperatura ambiente, donde la forma γ es inestable.

4.10. Conclusiones

Se han resuelto trece estructuras de ácidos dicarboxílicos saturados de cadena alifática larga, seis con número par de átomos de carbono desde el de diez al de veinte átomos de carbono y siete con número impar de átomos de carbono, con dos formas para el undecanedióico, otras dos para el tridecanedióico y tres para el pentadecanedióico.

Todas las estructuras han sido resueltas a partir de datos de difracción de polvo cristalino aplicando el método de espacio directo y refinamiento Rietveld combinado con minimización energética. Los resultados obtenidos con datos de difracción de polvo son muy coherentes en comparación con las estructuras publicadas anteriormente para ácidos dicarboxílicos de cadenas cortas. También se han resuelto diez estructuras a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal.

Los ácidos dicarboxílicos forman cadenas unidas indefinidamente vía enlaces de hidrogeno. Cabe destacar que los ángulos que forman los planos de los grupos carboxilos de las cadenas entre sí y con el plano medio de la cadena varían dependiendo la forma polimórfica y del número de carbonos de la cadena. Ahí es donde radican las mayores diferencias estructurales. Para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono, el ángulo entre los planos que contienen a los dos grupos carboxilos en una misma cadena es prácticamente nulo y son casi paralelos a la cadena mientras que en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono están girados y forman entre sí un ángulo alrededor de 60°. En la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono el ángulo entre los grupos carboxilos y la cadena es entorno a 30° y en el caso la forma α depende del extremo de la misma. Estas diferencias se reflejan en el empaquetamiento molecular. Mientras que en los ácidos dicarboxílicos con un número par de átomos de carbono las moléculas se

empaquetan desplazándose ligeramente a lo largo de su eje longitudinal, dando lugar a distancias entre éstas superiores; en los ácidos con un número impar de átomos de carbono no se produce este desplazamiento y los planos de grupos carboxilos se sitúan paralelos y inclinados en la forma β o inclinados en la forma α , dando lugar a distancias entre las cadenas en una misma capa inferiores y entre capas superiores a las observadas en los ácidos con número par de átomos de carbono. Hay que señalar que sin embargo estas diferencias son tan sólo de 0.2 Å.

Estas diferencias se observan también en el ángulo de inclinación de las cadenas con el plano basal; este ángulo es prácticamente constante en las formas polimórficas de los ácidos con un número impar de átomos de carbono, siendo superior en la forma metaestable α . En las formas estables son similares, y en la serie de los ácidos con un número par de átomos de carbono se observa que a medida que aumenta la longitud de la cadena este ángulo de inclinación disminuye.

Desde el punto de vista energético, el empaquetamiento de las distintas formas de ácidos dicarboxílicos viene determinado por el balance entre las interacciones de Van der Waals y las interacciones electrostáticas asignadas a los enlaces de hidrogeno.

La energía reticular se hace más negativa a medida que aumenta la longitud de la cadena y es ligeramente menor en la forma β que en la forma α , lo que concuerda con que la forma β sea la más estable a temperatura ambiente para los ácidos de número impar de átomos de carbono.

No sólo el empaquetamiento sino la completa descripción estructural explican la alternancia del punto de fusión en función de la paridad del número de átomos de carbono de la cadena.

Se ha comprobado que existe una correlación inversa entre el punto de fusión y la densidad en las formas β de los ácidos dicarboxílicos con

número impar de átomos de carbono estudiadas, y en los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono de dieciocho y veinte átomos de carbono que no se ha descrito antes en la literatura. Estos cambios de tendencias respecto a otras familias de cadenas alifáticas pueden estar relacionados con que en estado líquido puedan mantenerse aún algunos enlaces de hidrogeno y por tanto fragmentos más largos de cadenas.

Finalmente hay que mencionar que se ha observado la existencia de una nueva forma polimórfica de alta temperatura para el ácido pentadecanedióico que no ha sido descrita con anterioridad en la literatura y que podría indicar un cambio en el comportamiento polimórfico para cadenas más largas en los ácidos dicarboxílicos con un número impar de átomos de carbono.

4.11. Referencias

1. V.R.Thalladi, M. Nüsse and R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 9227-236.
2. M. Vanier, F. Brisse, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1982, 38, 643.
3. Evelyn Moreno, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona , 2008.
4. Gabin Gbabode, Tesis Doctoral, Universidad de Bordeaux I , 2005.
5. Sintes, A.; Housty, J.; Hospital, M. *Acta Crystallogr.* 1966, 21, 965.
6. Housty, J.;Hospital, M. *Acta Crystallogr.* 1968, B24, 486.
7. Davies, M. and Thomas, G.H. *Trans. Faraday Soc.* 56, 185, 1960.
8. Ramart-Lucas and Salmon-LeGagneur, *Comptes Rendus* 1929, 189, 915–917
9. Wolf and Metzger G. *Annalen* 1949, 563, 157–175.
10. Davies, M.; Griffiths, D. M. L. *Trans. Faraday Soc.* 1953, 49, 1405–1410.
11. M.A.V. Ribeiro da Silva, M. J.S. Monte, and J. R. Ribeiro *J. Chem. Thermodynamics* 1999, 31, 1093-1107.
12. M.V. Roux., M. Temprado, J.S Chikos *J. Chem. Thermodynamics* 2005, 37, 941- 953.
13. S. Hayashi, J. Umemura, *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 1732.
14. A. D. Bond, *New J. Chem.*, 2004, 28(1),104.
15. Sun, H., *J. Phys. Chem. B*, 102, 7338 (1998).

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Conclusiones generales

Recordaremos los resultados más importantes que nos permiten resumir las principales conclusiones.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga tienen un polimorfismo variado con una marcada influencia de la paridad del número de átomos de carbono de la cadena.

En primer lugar, es importante mencionar las dificultades encontradas en el estudio de estos materiales que en gran parte se deben al polimorfismo que presentan y a la coexistencia que se da entre las formas cristalinas. Muchas veces son difíciles de distinguir unas formas de otras cuando tenemos una mezcla de formas polimórficas en una misma muestra (ejemplo las formas β y γ del $C_{15}H_{28}O_4$).

Otra dificultad que encontramos en el estudio de estos materiales reside en la alta metaestabilidad observada y que persiste durante un tiempo relativamente largo permitiendo la coexistencia de las fases estables y metaestables lo que a veces dificulta el estudio de las mismas.

La proximidad entre las transiciones sólido-sólido y sólido-líquido para los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena representan una fuente de problemas para su estudio detallado. En los ácidos con número impar de átomos de carbono es realmente difícil obtener la fase de alta temperatura sin estar presente la fase de baja temperatura a excepción del $C_{15}H_{28}O_4$.

A partir de las técnicas de cristalización utilizadas se concluye que el método de cristalización utilizado favorece la formación de una u otra

forma polimórfica de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono.

El polimorfismo de los compuestos puros fue caracterizado en función de una gran variedad de métodos de preparación de las muestras. Para los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono en la cadena se ha encontrado una única forma polimórfica cristalina llamada α estable desde una temperatura de -80°C hasta la temperatura de fusión. Por el contrario, los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono presentan trimorfismo. Una forma polimórfica β estable desde una temperatura de -80°C hasta la temperatura de fusión. Otra forma polimórfica α que es metaestable a temperatura ambiente. Y finalmente una forma polimórfica γ estable a alta temperatura encontrada en el $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ que no ha sido abordada en la literatura y que representa una aportación de este trabajo.

En el $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ y $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$ la forma polimórfica β es la que funde a alta temperatura, sin embargo en el $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ la que funde a alta temperatura es la forma polimórfica γ ya que se produce una transición reversible de la forma polimórfica β a la forma polimórfica γ . La forma polimórfica γ es estable en un intervalo de temperaturas muy estrecho justo antes de la fusión.

La forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono al aumentar la temperatura presenta una transición “melt mediated” a la forma β o a la forma γ . Así en los ácidos con número impar de átomos de carbono $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ y $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$, se produce una fusión de la forma α , unida a una cristalización de la forma polimórfica β y posterior fusión de esta última. En el $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ también se produce una fusión de la forma α unida a una cristalización, pero en este caso de la forma γ , y su

fusión posterior. Nuevamente estos fenómenos térmicos ocurren en un rango muy estrecho de temperaturas.

También se han determinado las temperaturas de fusión, entalpías de fusión y de transición que no han sido descritas anteriormente en la literatura para ácidos dicarboxílicos de cadena larga. Además en este trabajo se especifica a que forma polimórfica se refieren los valores de entalpía y temperaturas ya que en la literatura no se hace referencia a ninguna forma polimórfica concreta o incluso podría ser mezcla de dos formas pudiendo dar lugar a errores.

Con respecto al estudio de la estabilidad entre las formas α y β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena podemos concluir que estas transiciones son monotrópicas, lo cual es coherente con los experimentos de “slurry”. Las formas polimórficas β y γ del ácido dicarboxílico $C_{15}H_{28}O_4$ son enantiotrópicas entre sí. Las formas polimórficas α y γ del citado ácido dicarboxílico se consideran monotrópicas entre sí.

Los ácidos dicarboxílicos también tienen una alternancia del punto de fusión con respecto a la paridad, de manera similar a otras familias análogas como alcanos y ácidos carboxílicos. Sin embargo, a diferencia de estas familias, para cadenas con un número par de átomos de carbono la temperatura de fusión disminuye cuando el número de átomos de carbono aumenta. Aunque para el $C_{18}H_{34}O_4$ y $C_{20}H_{38}O_4$ la temperatura de fusión muestra una inversión iniciando un aumento, rompiéndose la tendencia y no hay una explicación clara para describir este fenómeno.

También se ha constatado una correlación inversa entre la densidad y el punto de fusión en la forma polimórfica β de los ácidos dicarboxílicos con

número impar de átomos de carbono en la cadena por lo tanto se confirma la tendencia indicada por Thalladi *et al.* para cadenas más cortas.

El análisis de las estructuras cristalinas de las distintas formas polimórficas permitió identificar la gran importancia de los puentes de hidrogeno en la cohesión estructural ya que los ácidos dicarboxílicos forman cadenas longitudinales unidas indefinidamente vía puentes de hidrogeno.

Las mayores diferencias estructurales de las formas polimórficas están en los ángulos que forman los planos de los grupos carboxílicos de las cadenas entre sí y con el plano medio de la cadena. Para los ácidos dicarboxílicos con número de átomos de carbono par forma α (grupo $P2_1/c$) y conformación *all-trans*, el ángulo entre los planos que contienen a los dos grupos carboxílicos en una misma cadena es cero y son casi paralelos a la cadena mientras que en los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono están girados en dirección opuesta y forman entre sí un ángulo alrededor de 60° . Esta conformación es energéticamente menos favorable que la de las cadenas pares conllevando que el punto de fusión de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono disminuya.

En los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono existe una forma β (grupo $C2/c$) donde el plano de cada grupo carboxílico forma el mismo ángulo con el plano medio de la cadena independientemente del extremo de la cadena. Otra forma α (grupo $P2_1/c$) donde los grupos carboxílicos forman ángulos distintos con el plano medio de la cadena dependiendo el extremo de la cadena. Y finalmente una forma γ (grupo $C2/c$) estructuralmente similar a la β .

Estas diferencias se reflejan en el empaquetamiento molecular; la subcelda que describe este empaquetamiento de cadenas pares es una subcelda

rómbica $O'\perp$, en los diácidos de cadenas impares es $O'\parallel$ para las formas β y γ , y triclinica $T\parallel$ para la forma α .

En los ácidos dicarboxílicos con un número par de átomos de carbono las moléculas se empaquetan desplazándose ligeramente a lo largo de su eje longitudinal, dando lugar a distancias entre éstas superiores; en los ácidos con un número impar de átomos de carbono no se produce este desplazamiento y los planos de grupos carboxilos se sitúan paralelos y inclinados en la forma β o inclinados en la forma α , dando lugar a distancias entre las cadenas en una misma capa inferiores y entre capas superiores a las observadas en los ácidos con número par de átomos de carbono. Hay que señalar que sin embargo estas diferencias son tan sólo de 0.2 Å. Estas diferencias se observan también en el ángulo de inclinación de las cadenas con el plano basal; este ángulo es prácticamente constante en las formas polimórficas de los ácidos con un número impar de átomos de carbono, siendo superior en la forma metaestable α . En las formas estables son similares, y en la serie de los ácidos con un número par de átomos de carbono se observa que a medida que aumenta la longitud de la cadena este ángulo de inclinación disminuye.

Desde el punto de vista energético, el empaquetamiento de las distintas formas polimórficas de los ácidos dicarboxílicos viene determinado por el balance entre las interacciones de Van der Waals y la interacción electrostática debida a los puentes de hidrógeno. La energía reticular se hace más negativa a medida que aumenta la longitud de la cadena y es ligeramente menor en la forma β que en la forma α , ya que la forma β es la más estable.

Hemos podido mostrar que los ácidos dicarboxílicos son potenciales candidatos a ser utilizados como materiales con cambio de fase (PCM) para el almacenamiento de energía térmica por calor latente. Si bien esta

conclusión ya era conocida, en este trabajo se aporta la caracterización de los materiales (temperaturas, entalpías, etc.) que permite ampliar el abanico de materiales útiles para diferentes aplicaciones. Algunos estudios anteriores han mostrado que las aleaciones entre estos ácidos son también potenciales PCM, aunque todavía restan sistemas mixtos por estudiar.

ANEXOS

Anexos A

A continuación, en las figuras A.1, A.2, A.3, A.4 A.5 y A.6 se muestran los difractogramas del afinamiento Rietveld final de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono en la cadena.

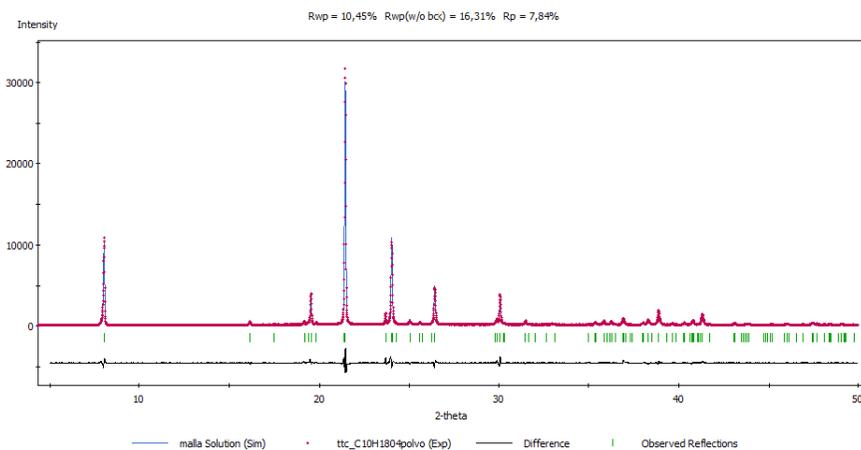


Figura A.1. Ajuste Rietveld final de la forma α del ácido $C_{10}H_{18}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

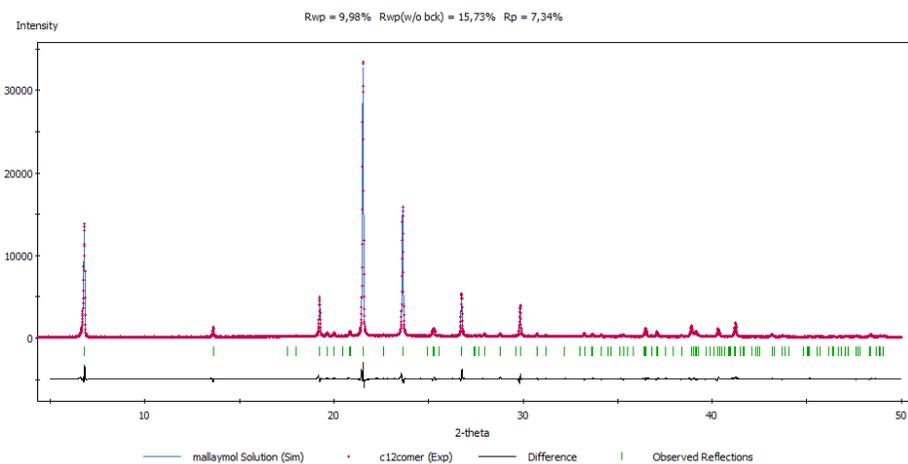


Figura A.2. Ajuste Rietveld final de la forma α del ácido $C_{12}H_{22}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

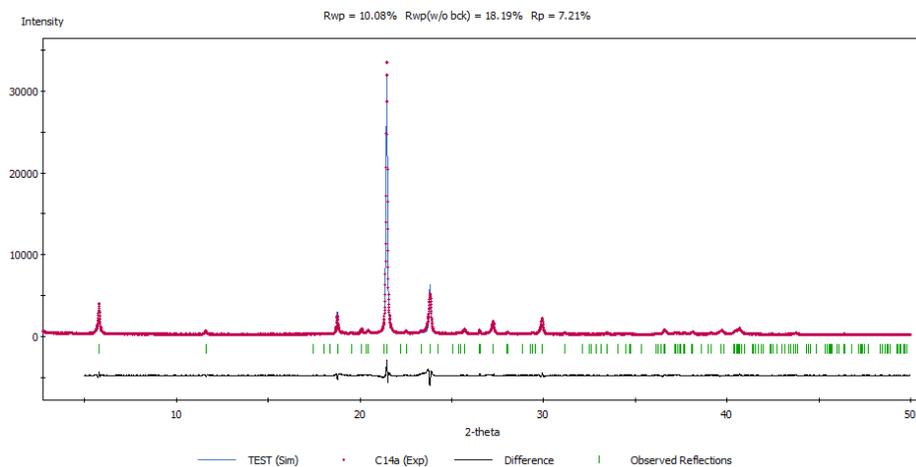


Figura A.3. Ajuste Rietveld final de la forma α del ácido $C_{14}H_{26}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

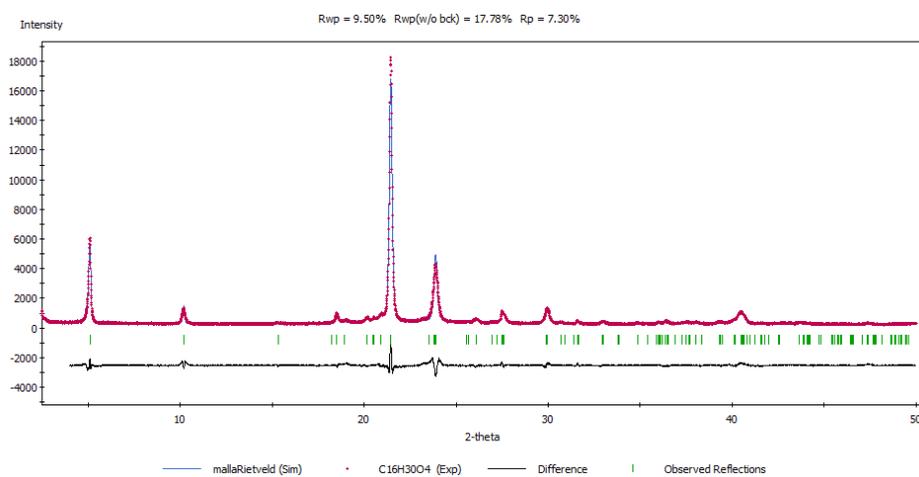


Figura A.4. Ajuste Rietveld final de la forma α del ácido $C_{16}H_{30}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

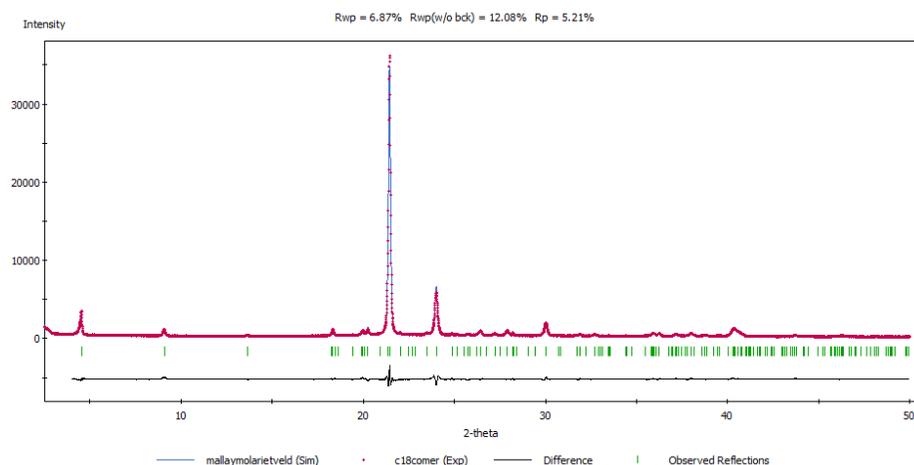


Figura A.5. Ajuste Rietveld final de la forma α del ácido $C_{18}H_{34}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

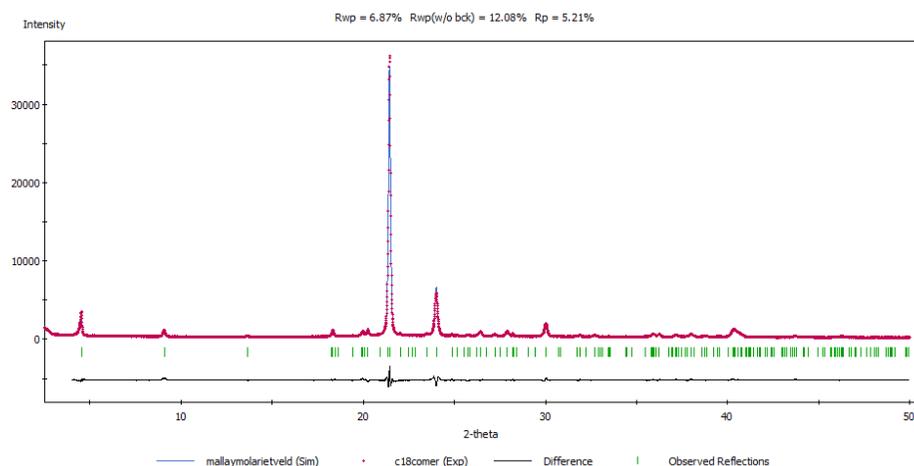


Figura A.6. Ajuste Rietveld final de la forma α del ácido $C_{20}H_{38}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

Análogamente, en las figuras A.7, A.8 y A.9 se muestran los difractogramas del afinamiento Rietveld final de la β forma de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena.

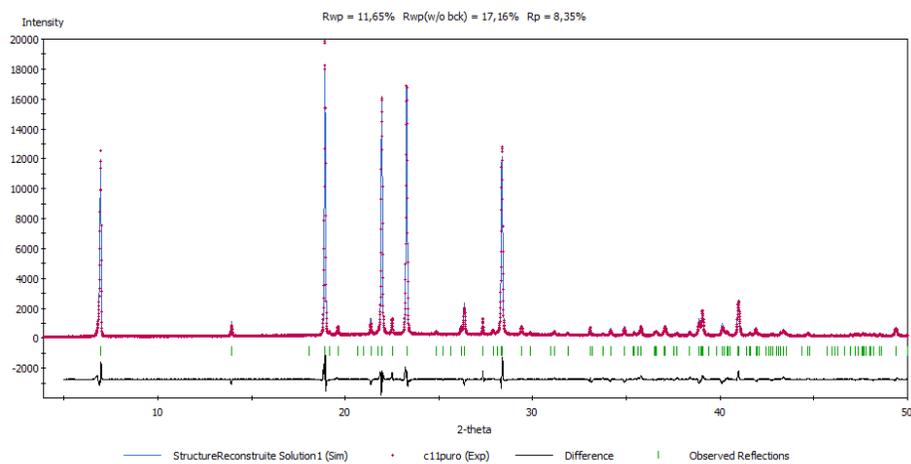


Figura A.7. Ajuste Rietveld final de la forma β del ácido $C_{11}H_{20}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

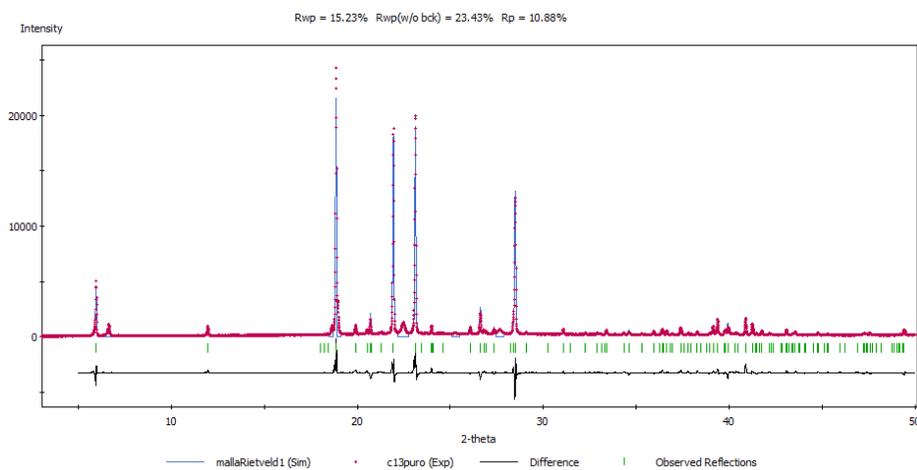


Figura A.8. Ajuste Rietveld final de la forma β del ácido $C_{13}H_{24}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

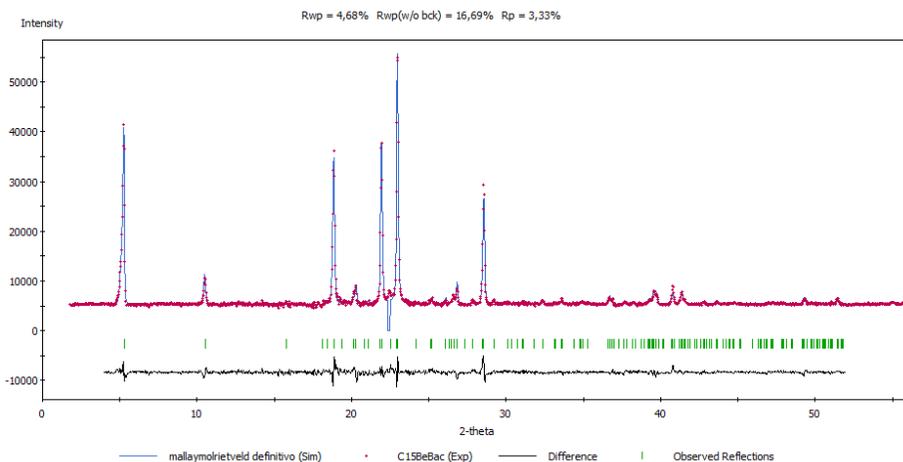


Figura A.9. Ajuste Rietveld final de la forma β del ácido $C_{15}H_{28}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

Finalmente, en las figuras A.10, A.11, A.12 y A.13 se muestran los difractogramas del afinamiento Rietveld final de las forma α y γ respectivamente de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena.

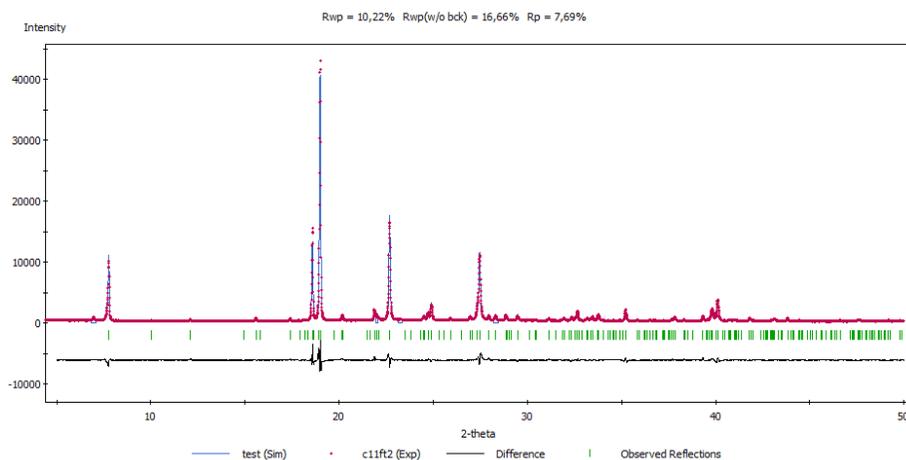


Figura A.10. Ajuste Rietveld final de la forma α del ácido $C_{11}H_{20}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

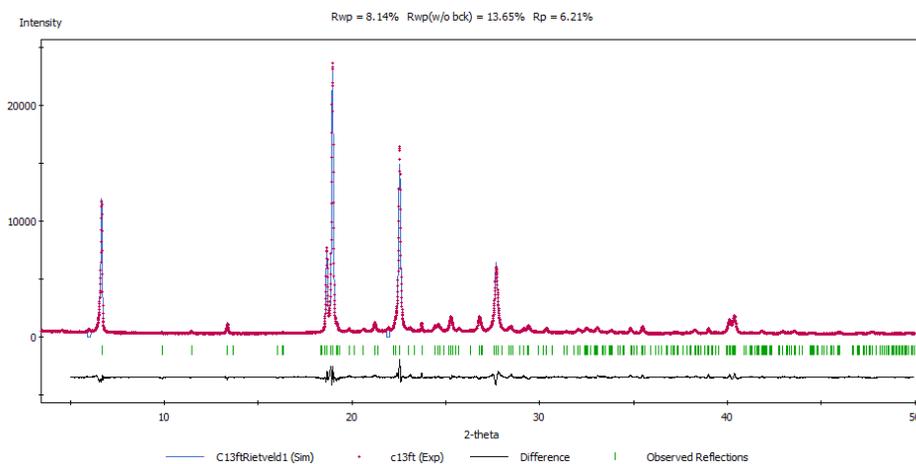


Figura A.11. Ajuste Rietveld final de la forma α del ácido $C_{13}H_{24}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

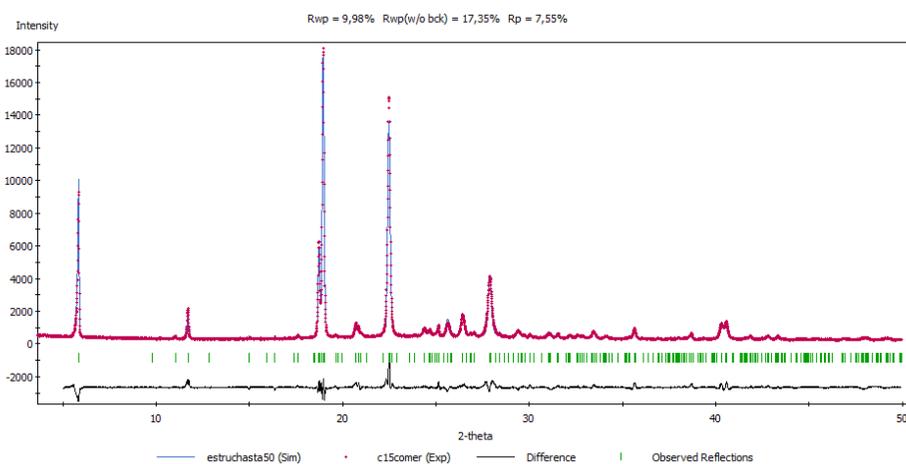


Figura A.12. Ajuste Rietveld final de la forma α del ácido $C_{15}H_{28}O_4$. Datos obtenidos con el difractómetro Panalytical.

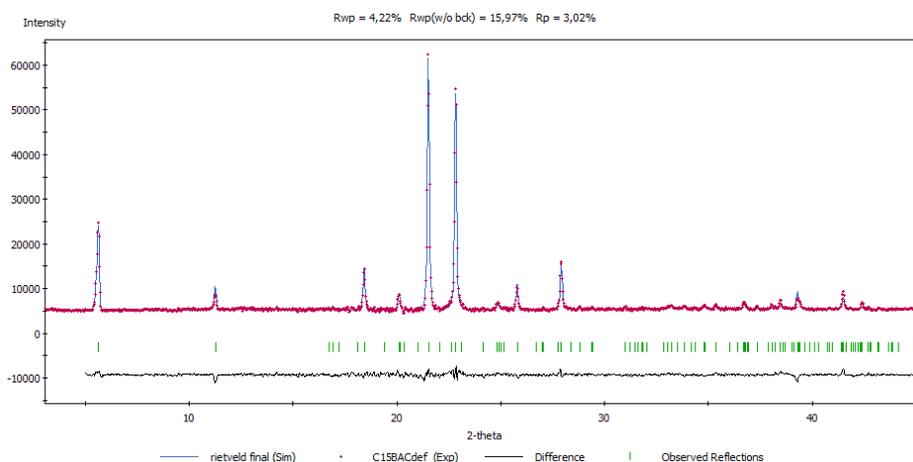


Figura A.13. Ajuste Rietveld final de la forma γ del ácido $C_{15}H_{28}O_4$. Datos obtenidos con el difractor Panalytical.

Anexos B

A continuación se resumen los resultados de la resolución estructural a partir de datos de monocristal para ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga, donde figuran los parámetros de red obtenidos, junto con el volumen de la celda, la densidad calculada, la temperatura de medida, el factor $F(000)$, el rango de medida en 2θ , rango de indexación de los índices de Miller, los factores R_1 y wR_2 , la bondad del ajuste, número total de reflexiones, número de reflexiones independientes, número de reflexiones observadas independientes que cumplen el criterio $I > 2\sigma$, el número de variables y finalmente el coeficiente de empaquetamiento.

En la tabla B.1 figuran los parámetros mencionados anteriormente para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono en la cadena a partir de difracción de rayos X de monocristal.

	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	C ₂₀ H ₃₈ O ₄
a (Å)	12.9406(15)	15.613 (13)	17.751(15)	19.6759(15)	21.367(14)
b (Å)	4.8344(6)	4.964(4)	4.985(3)	4.9974(4)	4.958(3)
c (Å)	10.2469(15)	9.846(11)	9.579(8)	9.6235(7)	9.510(6)
β (°)	97.972(9)	102.47(5)	105.21(3)	98.886(4)	94.08(3)
V (Å ³)	634.85(14)	745.1(12)	818.1(11)	934.91(12)	1004.9(11)
D _{calc} (g/cm ³)	1.205	1.151	1.163	1.117	1.132
T(K)	183	298	293	293	293
F(000)	252	284	316	348	380
Rango 2θ	6.91-71.86	2.67-32.34	2.58-67.97	4.55-66.70	2.07-68.61
Rango indexación	-15 ≤ h ≤ 15, -5 ≤ k ≤ 5, -12 ≤ l ≤ 10	-11 ≤ h ≤ 12 -6 ≤ k ≤ 6 -18 ≤ l ≤ 20	-21 ≤ h ≤ 21, -5 ≤ k ≤ 4, -11 ≤ l ≤ 11	-22 ≤ h ≤ 23, -5 ≤ k ≤ 5, -11 ≤ l ≤ 9	-25 ≤ h ≤ 25, -5 ≤ k ≤ 4, -11 ≤ l ≤ 9
R ₁	0.0467	0.0411	0.0616	0.0658	0.0677
wR ₂	0.1465	0.0817	0.1611	0.1960	0.1607
GOF	1.023	0.962	1.042	1.064	1.042
N-total	7993	6069	10756	11742	6672
N-indep.	1190	2271	1416	1627	1801
N-observed > 2σ	1036	1336	870	1256	932
Variables	74	82	116	100	179
Coef. Emp.	0.69	0.67	0.68	0.66	0.68

Tabla B.1. Datos cristalográficos y relativos a la resolución estructural a partir de difracción de rayos X de monocristal para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono en la cadena.

Los datos de monocristal de los ácidos dicarboxílicos pares se han obtenido utilizando varios equipos de difracción, cuyas características técnicas han sido descritas en el capítulo 2. El ácido dicarboxílico C₁₂H₂₂O₄ se ha medido en el difractómetro de la Universidad de Burdeos a temperatura a 183K, el ácido C₁₄H₂₆O₄ se ha medido en el difractómetro de los Serveis Científico Tècnics de la Universidad de Barcelona a temperatura ambiente y los ácidos C₁₆H₃₀O₄, C₁₈H₃₄O₄ y C₂₀H₃₈O₄ se han

medido en el difractómetro del Laboratorio de Estudios Cristalográficos de Granada a temperatura ambiente.

En la resolución de la estructura hay que tener en cuenta que los átomos de hidrógeno difractan muy poco ya que sólo tienen un electrón y en algunos casos su posición ha sido calculada. Para el $C_{12}H_{22}O_4$, $C_{14}H_{26}O_4$ y $C_{18}H_{34}O_4$ todos los hidrógenos han sido calculados. Pero para el $C_{16}H_{30}O_4$ 9 hidrógenos han sido calculados y 6 hidrógenos no calculados y finalmente para el $C_{20}H_{38}O_4$ 1 hidrógeno ha sido calculado y 18 hidrógenos no calculados.

Análogamente en la tabla B.2. se presentan los principales parámetros relativos a la resolución estructural a partir de difracción de rayos X de monocristal para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena. Hay que resaltar que para el $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ se ha resuelto su estructura a baja temperatura y a temperatura ambiente.

	$C_{11}H_{20}O_4$	$C_{11}H_{20}O_4$	$C_{13}H_{24}O_4$	$C_{13}H_{24}O_4$	$C_{15}H_{28}O_4$
a (Å)	26.92(2)	26.509(5)	30.152(3)	29.904(5)	33.94(2)
b (Å)	4.769(3)	4.6860(10)	4.7590(5)	4.681(5)	4.744(3)
c (Å)	9.782(7)	9.562(2)	9.8071(10)	9.565(5)	9.798(4)
β (°)	109.20(4)	107.61(3)	101.452(8)	99.916(5)	95.17(3)
V (Å ³)	1186.1(15)	1132.1(4)	1379.2(2)	1318.9(16)	1571.2(16)
D_{calc} (g/cm ³)	1.211	1.269	1.177	1.230	1.151
T(K)	293	100	293	100	298
F(000)	472	472	536	536	600
Rango 2 θ	3.20 - 29.98	4.43 - 28.11	9.00 - 66.34	4.31 - 31.95	3.62 - 30.73
Rango indexación	-31 \leq h \leq 38 -7 \leq k \leq 6 -13 \leq l \leq 14	0 \leq h \leq 33 0 \leq k \leq 5 -12 \leq l \leq 11	-35 \leq h \leq 34 -5 \leq k \leq 4 -11 \leq l \leq 11	0 \leq h \leq 38 0 \leq k \leq 6 -13 \leq l \leq 13	45 \leq h \leq 46 5 \leq k \leq 5 12 \leq l \leq 13
R_1	0.0529	0.0310	0.0460	0.0411	0.0678
w R_2	0.1785	0.0928	0.1498	0.1210	0.2265
GOF	1.095	1.111	1.104	1.115	1.149
N-total	5324	1181	9545	1722	6181
N-indep.	1627	1181	1140	1722	1984
N-observed $I > 2\sigma$	1234	1146	1033	1624	1665
Variables	70	109	78	126	88
Coef. Emp.	0.68	0.72	0.68	0.72	0.67

Tabla B.2. Datos cristalográficos y relativos a la resolución estructural a partir de difracción de rayos X de monocristal para la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena.

Del $C_{11}H_{20}O_4$ y $C_{13}H_{24}O_4$ se realizaron dos medidas, a temperatura ambiente en el difractor de Granada y las medidas a 100K se realizaron en la línea BM16 del sincrotrón. Y el $C_{15}H_{28}O_4$ se midió en el difractor de Barcelona a temperatura ambiente.

En el $C_{11}H_{20}O_4$ y el $C_{13}H_{24}O_4$ que han sido medidos a 100K, ningún hidrógeno ha sido calculado, en cambio en las medidas a temperatura ambiente del $C_{11}H_{20}O_4$, $C_{13}H_{24}O_4$ y $C_{15}H_{28}O_4$ todos los hidrógenos fueron calculados.

Finalmente, de forma análoga, en la tabla B.3. se presentan los parámetros relativos a la resolución estructural a partir de difracción de rayos X de monocristal para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena.

	$C_{11}H_{20}O_4$	$C_{13}H_{24}O_4$
a (Å)	5.5100(5)	5.4780(10)
b (Å)	9.4178(7)	9.3310(10)
c (Å)	22.5585(19)	26.0889(14)
β (°)	94.072(5)	90.489(10)
V (Å ³)	1167.65(17)	1333.5(3)
D _{calc} (g/cm ³)	1.230	1.217
T(K)	150	100
F(000)	472	536
Rango 2 θ	3.93 - 66.34	2.41 - 31.18
Rango indexación	-6 ≤ h ≤ 6 -11 ≤ k ≤ 11 -25 ≤ l ≤ 26	-6 ≤ h ≤ 0 -11 ≤ k ≤ 11 -33 ≤ l ≤ 33
R1	0.0605	0.0615
WR2	0.1761	0.1995
GOF	1.098	1.179
N-total	13809	5079
N-indep.	2017	2823
N-obser. I>2 σ	1625	2763
Variables	216	154
Coef. Emp.	0.70	0.67

Tabla B.3. Datos cristalográficos y relativos a la resolución estructural a partir de difracción de rayos X de monocristal para la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono en la cadena.

El $C_{11}H_{20}O_4$ fue medido en el difractor de Granada a 150K y el $C_{13}H_{24}O_4$ en la línea BM16 del sincrotón a 100K.

En el $C_{11}H_{20}O_4$ ningún hidrogeno ha sido calculado ya que se afinaron con normalidad y en el $C_{13}H_{24}O_4$, todos los hidrógenos han sido calculados.

Anexo C

Las coordenadas atómicas de los ácidos dicarboxílicos estudiados en este trabajo se encuentran en los ficheros “cif” resultantes de la resolución estructural a excepción de las formas α y γ del $C_{15}H_{28}O_4$.

Además, para reafirmar la validez del método de afinamiento realizado con datos de muestra policristalina y constatar la similitud entre la estructura resuelta con datos de monocristal y con datos de polvo, se han calculado las desviaciones cuadráticas de las posiciones atómicas de las estructuras excluyendo los hidrógenos, denominadas *root mean square* (r.m.s.). Los resultados se muestran en las tablas C.1 y C.2.

	r.m.s.
$C_{10}H_{18}O_4$	0.155
$C_{12}H_{22}O_4$	0.090
$C_{14}H_{26}O_4$	0.008
$C_{16}H_{30}O_4$	0.209
$C_{18}H_{34}O_4$	0.046
$C_{20}H_{38}O_4$	0.064

Tabla C.1. Principales valores de r.m.s. de la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número par de átomos de carbono a partir de las posiciones atómicas de la estructura resuelta por datos de monocristal y polvo excluyendo los hidrogenos.

Para la muestra $C_{10}H_{18}O_4$ las posiciones fraccionarias de los átomos utilizadas en el valor de r.m.s. se han extraído de la estructura de

monocristal de Thalladi y para el $C_{12}H_{22}O_4$ de la de Vanier ya que se ha medido a temperatura ambiente.

	r.m.s.
$\beta C_{11}H_{20}O_4$	0.008
$\beta C_{13}H_{24}O_4$	0.099
$\beta C_{15}H_{28}O_4$	0.165

Tabla C.2. Principales valores de r.m.s. de la forma β de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono a partir de las posiciones atómicas de la estructura resuelta por datos de monocristal y polvo excluyendo los hidrogenos.

En la forma α de los ácidos dicarboxílicos con número impar de átomos de carbono, no se han calculado valores de r.m.s., ya que las estructuras de monocristal se han resuelto a bajas temperaturas y las policristalinas a temperatura ambiente y por tanto la posición de las coordenadas atómicas no es comparable.

Las coordenadas fraccionarias de las formas de las formas α y γ del ácido dicarboxílico $C_{15}H_{28}O_4$ se muestran en la tablas C.3 y C.4 respectivamente.

Átomo	X/a	Y/b	Z/c
O1	0.79565	-0.02808	-0.06006
H2	0.80045	-0.07477	-0.03927
O3	1.20588	0.10739	-0.00019
C4	1.02451	0.07875	-0.03899
C5	0.99688	0.15402	-0.07192
H6	0.78925	0.23156	-0.08888
H7	1.23170	0.21451	-0.05314
C8	0.94048	0.05903	-0.10582
H9	1.14858	-0.01880	-0.08793
H10	0.70298	-0.00139	-0.12570
C11	0.93323	0.14556	-0.13689
H12	1.15741	0.21517	-0.11690
H13	0.70956	0.21561	-0.15743

C14	0.92925	0.05567	-0.16718
H15	1.15709	-0.01168	-0.14655
H16	0.71025	-0.01659	-0.18703
C17	0.91778	0.14451	-0.19828
H18	1.13192	0.21937	-0.17848
H19	0.68516	0.20899	-0.21992
C20	0.93139	0.05521	-0.22691
H21	1.16443	-0.00899	-0.20520
H22	0.71808	-0.02008	-0.24671
H23	0.68542	0.20635	-0.28016
O24	0.91510	0.18234	-0.48979
H25	0.93494	0.14023	-0.50874
O26	0.98449	-0.04224	-0.46578
C27	0.94762	0.08247	-0.46418
C28	0.93137	0.15780	-0.43405
H29	1.15871	0.22526	-0.41107
H30	0.70505	0.22620	-0.45506
C31	0.91854	0.05610	-0.40762
H32	0.69604	-0.01367	-0.43022
H33	1.14531	-0.01183	-0.38666
C34	0.90275	0.13942	-0.37847
H35	0.66192	0.19850	-0.39988
H36	1.10645	0.21936	-0.35964
C37	0.93421	0.04924	-0.34611
H38	0.72987	-0.03016	-0.36466
H39	1.17487	-0.00993	-0.32438
C40	0.91824	0.13918	-0.31792
H41	0.68078	0.20080	-0.34002
H42	1.12667	0.21689	-0.29901
C43	0.93758	0.05241	-0.28603
H44	0.72862	-0.02511	-0.30513
H45	1.17482	-0.00928	-0.26398
H46	1.13201	0.21912	-0.23845
C47	0.92012	0.14305	-0.25803

Tabla C.3. Coordenadas atómicas de la formas de las formas α del ácido dicarboxílico $C_{15}H_{28}O_4$.

Átomo	X/a	Y/b	Z/c
O1	-0.25506	-0.05040	0.38805
C1	-0.28642	0.13600	0.35802
C2	-0.31497	0.01854	0.24734
H2A	-0.32768	-0.17805	0.27909
H2B	-0.29476	-0.02422	0.16994
C3	-0.35098	0.21182	0.20103
H3A	-0.33751	0.40177	0.16457
H3B	-0.36964	0.27204	0.27982
C4	-0.38035	0.07647	0.09681
H4A	-0.39766	-0.09360	0.13814
H4B	-0.36063	-0.01770	0.02740
C5	-0.41215	0.27073	0.02579
H5A	-0.39455	0.43184	-0.02083
H5B	-0.43152	0.37574	0.09263
C6	-0.44115	0.11616	-0.07294
H6A	-0.46018	-0.03456	-0.02438
H6B	-0.42131	-0.00350	-0.13358
C7	-0.47095	0.29907	-0.15740
H7A	-0.45191	0.44208	-0.21012
H7B	-0.49047	0.42639	-0.09894
H8A	-0.48031	-0.00690	-0.30421
O	-0.29012	0.35086	0.41267
H	-0.23649	0.01134	0.46042
C8	-0.50000	0.12898	-0.25000

Tabla C.4. *Coordenadas atómicas de la formas de las formas γ del ácido dicarboxílico $C_{15}H_{28}O_4$.*