



UNIVERSIDAD DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**POLIMORFISMO EN LA FAMILIA DE LOS α,ω -
ALCANODIOLES, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y
TERMODINÁMICO.**

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS DEL TIPO
N-CARBOALCOXIINDOLINAS Y ESTUDIO DE
SUS PROCESOS DINÁMICOS.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA**

P R E S E N T A:

GILGAMESH LUIS RAYA

ASESORES:

**DR. MÀRIUS RAMÍREZ CARDONA
M. en C. MARICRUZ SÁNCHEZ ZAVALA**

Pachuca de Soto, Hidalgo

2007

Parte de esta tesis se llevó a cabo con el apoyo del Programa de Mejoramiento al Profesorado (PROMEP) y forma parte del proyecto titulado **“Aleaciones moleculares: modelización molecular y materiales para el almacenamiento de energía térmica”** y del proyecto de CONACYT-Ciencia Básica 2004 n° 46858 **"Autoensamblaje por puentes de hidrógeno en complejos entre alcoholes, ácidos carboxílicos y aminas"**.

Parte de este trabajo se presentó en el V Congreso Nacional de Cristalografía, celebrado en la Ciudad de Guanajuato, Guanajuato, del 13 al 18 de Noviembre del 2005, *Resúmenes de trabajos*, CII-27, (2005). *El polimorfismo de un α,ω -alcanodiol ($C_nH_{2n+2}O_2$). Estudio del HO-(CH₂)₁₆-OH mediante PXRD con radiación estándar.*

También se presentó en la 2a Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica, celebrado en la ciudad de Guanajuato, Guanajuato, del 20 al 24 de febrero de 2006, *disco de memorias*, Cartel 34. *Síntesis y estudio de los procesos dinámicos en N-carboalcoxiindolinas.*

Doy gracias a dios por permitirme llegar hasta aquí.

Dedico esta tesis:

A mi madre Rosa Guadalupe Raya López por la labor que día a día va forjando con sus hijos y que gracias a su cariño y apoyo he podido llegar a ser lo que soy y lo que llegare a ser.

A mi padre Everardo Luis Torres por el ejemplo que me ha dado y por impulsarme a seguir adelante.

A mis hermano Pindaro, Orión, Hamurabi, Dolores y Andrómeda por su cariño, comprensión y apoyo.

A Martha Patricia Falcón León con quien he compartido gran parte de mi vida y con quien ahora comparto un hijo quien me da fuerza para seguir adelante y me impulsa a superarme y a ser mejor cada día.

A mis amigos más cercanos Manuel, Jorge Ernesto, Luis Miguel, Maciel, Fermín, Diego, Chantal, Rosa, Ricardo, Simplicio y Huicho por su sincera amistad.

A mis compañeros de laboratorio Lidia, Alberto, Jonh, quienes me brindaron su apoyo y me sacaron de muchas dudas y apuros.

Gracias a la Dra. Myriam Meléndez Rodríguez por apoyarme en el momento que lo necesité

Gracias al Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo y a Maricruz Sánchez Zavala por permitirme ampliar mi campo de investigación haciéndome participe de su grupo de trabajo.

Agradezco infinitamente al Dr. Marius Ramírez Cardona por aceptar ser mi asesor y en quien además encontré a un gran amigo al cual estimo y admiro.

ÍNDICE

I.1 INTRODUCCIÓN	1
I.1.1 Polimorfismo en compuestos alifáticos de cadena lineal	1
I.1.1.1 Descripción general de las fases de baja temperatura en compuestos alifáticos de cadena larga (alcanos normales, sus derivados monosustituidos normales n-alcoholes y disustituidos α,ω -alcanodiolos)	1
I.1.1.1.1 Fases desordenadas de alta temperatura	7
I.1.1.1.2 Fases "rotadoras"	9
I.1.1.1.3 Cristales líquidos	10
I.2 ANTECEDENTES	16
I.3 OBJETIVO GENERAL	19
I.3.1 Objetivos específicos	19
I.4 METODOLOGÍA	20
I.4.1 Técnicas experimentales	20
I.4.1.1 Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)	20
I.4.1.1.1 Principio de funcionamiento	20
I.4.1.1.2 Explotación de las señales de DSC	22
I.4.1.1.3 Precisión de las medidas	24
I.4.2 Difracción de rayos-X con muestra policristalina	24
I.4.2.1 Difractómetro de Bragg-Brentano: SIEMENS D-5000	25
I.4.2.2 Difractómetro Debye-Scherrer: INEL CPS120	27
I.4.3 Determinación de estructuras cristalinas a partir de difracción de polvos	33
I.4.3.1 Pasos para la determinación de estructuras cristalinas a partir de difracción de polvos	34
I.4.3.2 Método de templado simulado	38
I.4.3.3 El método de Rietveld	40
I.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
I.5.1 Propiedades térmicas de los α,ω -alcanodiolos a-j	53
I.5.1.1. Termogramas característicos	53
I.5.1.2 1,4-Butanodiol	53
I.5.1.3 1,5-Pentanodiol	55
I.5.1.4 1,6-Hexanodiol	56
I.5.1.5 1,7-Heptanodiol	57
I.5.1.6 1,8-Octanodiol	58
I.5.1.7 1,9-Nonanodiol	59
I.5.1.8 1,10-Decanodiol	60
I.5.1.9 1,12-Dodecanodiol	61
I.5.1.10 1,14-Tetradecanodiol	63
I.5.1.11 1,16-Hexadecanodiol	64
I.5.2 Correlaciones termodinámicas en la serie homóloga de los α, ω -alcanodiolos	66

I.5.3 Estructuras de alcanodiolos por difracción de rayos-X muestra polvo (DRXP)	73
I.6 CONCLUSIÓN	78
I.7 PARTE EXPERIMENTAL	79
I.7.1 Procedimientos para el análisis de los α,ω - alcanodiolos	79
II.1 INTRODUCCIÓN	82
II.1.1 Efectos dinámicos en compuestos orgánicos	82
II.1.1.1 Intercambio químico simétrico	83
II.1.1.2 Intercambio químico no simétrico	87
II.2 ANTECEDENTES	91
II.2.1 Efectos dinámicos en derivados indólicos	91
II.3 OBJETIVO GENERAL	98
II.3.1 Objetivos específicos	98
II.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	99
II.4.1 Síntesis de las <i>N</i> -carboalcoxiindolinas 14a-d	99
II.4.2 Estudio por RMN de ^{13}C , a baja temperatura, de la <i>N</i> -carbometoxiindolina 14a	122
II.4.2.1 Espectros de RMN de ^{13}C de 14a	122
II.5 CONCLUSIÓN	128
II.6 PARTE EXPERIMENTAL	129
III BIBLIOGRAFÍA	132
IV ANEXOS	137

RESUMEN

En esta tesis se presentan dos trabajos de investigación que aparecen como dos capítulos independientes sin ninguna relación entre sí. En el capítulo I se determinaron las propiedades termodinámicas de una serie de compuestos de la familia de los α,ω -alcanodiolos así como sus efectos de longitud de cadena y paridad en sus propiedades térmicas. El compuesto 1,16-hexadecanodiol mostró una transición sólido-sólido. La transición sólido-sólido se pudo determinar únicamente en enfriamiento (cristalización) y se demostró mediante difracción de rayos-x muestra policristalina que se encuentra presente una fase rotadora. Los análisis mediante los cuales se determinaron las propiedades térmicas de los α,ω -alcanodiolos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido METTLER TOLEDO DSC822° y la determinación de la estructura de rayos-x del 1,16-hexadecanodiol a baja temperatura se hizo en un Difractómetro SIEMENS D-5000.

En el capítulo II se llevó a cabo la síntesis de las *N*-carboalcoxiindolinas **14a-d** a partir de la reducción del indol **12** y posterior reacción de la indolina **13** con los carbonatos ó cloroformatos correspondientes para obtener **14a-d** en rendimientos de 98, 68, 73 y 96% de rendimiento respectivamente.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron obtenidos en un espectrómetro JEOL Eclipse 400 trabajando a 400 y 100 MHz, respectivamente usando como solvente CD_2Cl_2 y CDCl_3 como solventes. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C en solución de CD_2Cl_2 a 20 °C mostraron señales anchas, lo cual evidenció la presencia de un efecto dinámico en los compuestos **14a-d**, al disminuir la temperatura a 0 °C las señales se hicieron finas y comenzaron a aparecer dos señales para cada átomo. A -20 °C se observaron claramente dos juegos de señales correspondientes a los conformeros *E* y *Z* siendo el conformero *E* el más abundante.

ABSTRACT

Chapter I of this work deals with the determination of thermal properties of a series of α,ω -alcanodiols and their relationship with chain length and parity. 1,16-Hexadecanediol showed a solid-solid transition which was observed only on cooling (crystallization). The X-ray powder diffraction analysis evidenced that in this compound a rotator phase is present.

Chapter II deals with the synthesis of *N*-carboalkoxyindolines **14a-d** and their dynamic study by ^1H and ^{13}C NMR at room and low temperatures.

The thermal analysis was performed in a differential scanning calorimeter METTLER TOLEDO DSC822^e while X-ray powder analysis was carried out in a SIEMENS D-5000 diffractometer.

The ^1H and ^{13}C NMR spectra were performed on a JEOL Eclipse 400 spectrometer using CDCl_3 or $\text{DMSO}-d_6$ as the solvent and TMS as the internal reference.

CAPITULO I

I.1 INTRODUCCIÓN

I.1.1 POLIMORFISMO EN COMPUESTOS ALIFÁTICOS DE CADENA LINEAL

Hay muchas sustancias que pueden existir en más de una forma cristalina, esto es polimorfismo. Dentro de estas formas, la ordenación espacial es totalmente diferente y depende de la presión y temperatura a la que se somete dicha sustancia. Una misma sustancia en formas distintas tendrá por lo tanto propiedades diferentes.

Para comprender mejor el polimorfismo de los α , ω -alcanodiolos, introduciremos a continuación una comparación con el de familias similares: los alcanos y los alcoholes normales. Estas dos familias serán descritas conjuntamente debido a que presentan características polimórficas similares.

I.1.1.1 Descripción general de las fases de baja temperatura en compuestos alifáticos de cadena larga (alcanos normales, sus derivados monosustituídos normales –n-alcoholes y disustituídos - α , ω -alcanodiolos)

Los alcanos normales $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ son compuestos de cadenas lineales en los que se repite la unidad $-\text{CH}_2-$ y presentando dos grupos metilo ($-\text{CH}_3$) terminales. Aunque geoméricamente son compuestos muy sencillos, las estructuras cristalinas y su polimorfismo son bastante complejos. Los n-alcanos con número impar de átomos de carbono cristalizan a bajas temperaturas en fases ortorrómbicas; por otro lado, los de número par son triclinicos ($n < 26$) o monoclinicos ($n \geq 26$).¹ Los n-alcanos con número par de carbonos y $n \geq 36$ son ortorrómbicos.²⁻⁴ Así, el polimorfismo de baja temperatura en esta familia de compuestos viene regido por la paridad y la longitud de la cadena. Los alcanos normales presentan numerosas transiciones sólido-sólido al aumentar la temperatura, las fases ortorrómbicas, triclinicas y monoclinicas (formas ordenadas) transitan a fases desordenadas llamadas "rotadoras" poco antes de la fusión del compuesto. Los compuestos

con mayor longitud de cadena también pueden presentar otras transiciones de fase: de una ordenada a otra fase ordenada, siempre a temperaturas inferiores a la transición ordenada → "rotadora".⁵ Todas las fases que caracterizan el polimorfismo de los alcanos normales se pueden explicar por apilamientos diferentes de capas conformadas por las moléculas, dispuestas perpendicularmente o inclinadas respecto al plano de las capas.

Los alcoholes normales ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-OH}$) de cadena larga presentan un polimorfismo similar al de los n-alcanos, determinado por la paridad y longitud de cadena a bajas temperaturas, y por la aparición de fases "rotadoras" pocos grados antes de la fusión. Esta familia de compuestos son hidrocarburos sustituidos donde un único grupo OH reemplaza un átomo de hidrógeno en uno de los extremos de la cadena alifática. Esto implica la presencia de puentes de hidrógeno. Las moléculas se enlazan unas a otras, paralelamente, por puentes de hidrógeno y se apilan, igual que los alcanos, formando una estructura en capas. Las formas ordenadas de baja temperatura más frecuentes en esta familia son las llamadas γ y β . Las dos fases son monoclinicas pero la primera presenta el grupo de simetría $A2/a$ (también se puede transformar al grupo convencional $C2/c$) y la segunda con el grupo $P2_1/c$. La diferencia más importante entre ambas (y que determina el apilamiento diferente), es la presencia, en el 50% de las moléculas de la fase β , de un defecto *gauche* al final de la cadena, afectando al oxígeno.⁶ Esto determina diferentes tipos de puentes de hidrógeno y una inclinación molecular diferente: las fases β presentan una inclinación molecular muy pequeña, prácticamente normal al plano basal. La inclinación de las fases γ es mucho más pronunciada. Las moléculas de las fases β están inclinadas respecto al eje cristalográfico largo que define el plano basal rectangular, en cambio, las moléculas en las fases γ se inclinan respecto al eje corto. La figura 1 presenta los dos empaquetamientos tipo en la familia de los alcoholes normales. Estos empaquetamientos también son descritos para los n-alcanos y otros compuestos alifáticos monosustituidos terminalmente. Siguiendo la nomenclatura aplicada para los alcoholes normales, el diagrama (a) de la figura 1 corresponde a un empaquetamiento en las fases β , mientras que el dibujo (b) representa la fase γ .

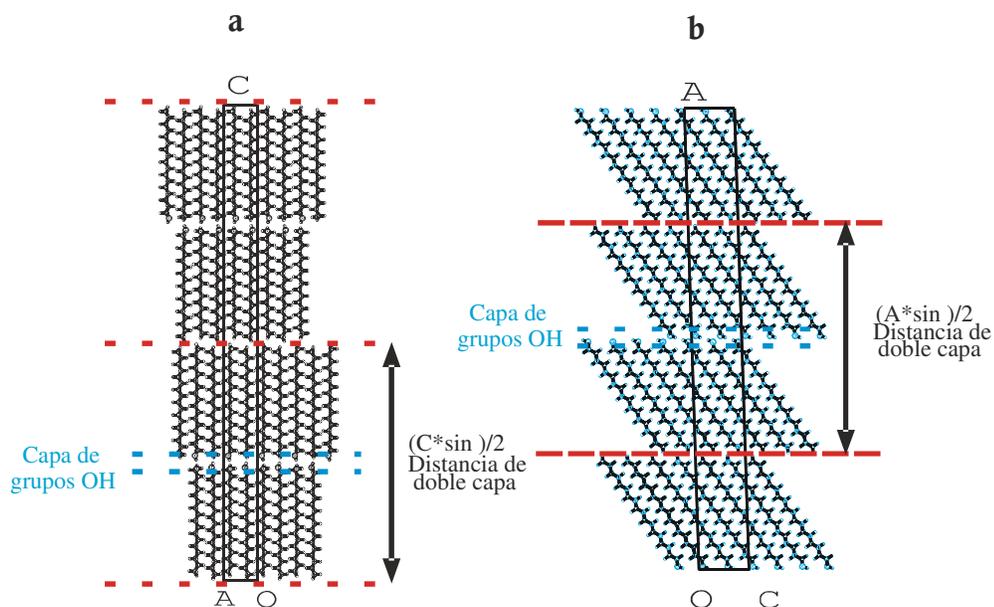


Figura 1. Dos tipos de apilamiento para n-alcenos y derivados monosustituídos (a) fase β y (b) fase γ .

Para los α , ω -alcanodiolos con número par de átomos de carbono, sus fases de baja temperatura (fases ordenadas) también pueden presentar otro tipo de apilamiento. Éste se basa en que las moléculas centrosimétricas forman igualmente una estructura en capas perpendiculares al eje largo, pero posicionándose según una estructura en *herring-bone*. El ángulo de inclinación del eje longitudinal de la molécula respecto al plano basal es igual en cada capa, pero la dirección del eje largo molecular es opuesto en capas adyacentes (Figura 2). Se diferencia de los apilamientos β y γ en que éstos presentan una inclinación molecular paralela a la de las capas contiguas.

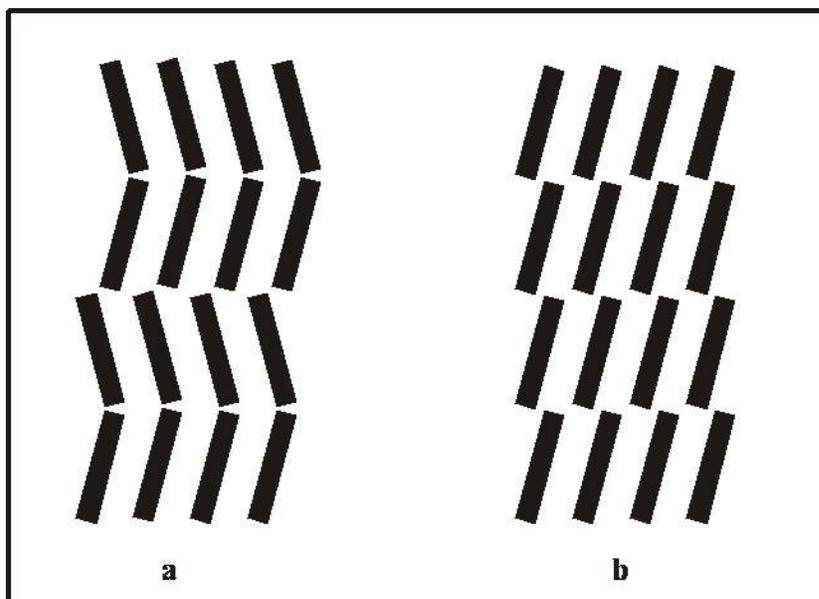


Figura 2: Esquema de estructuras a) *herring-bone* de alcoholes disustituidos de número de carbonos par, b) alcoholes monosustituidos de número de carbonos par.

Estos empaquetamientos pueden presentar diferentes modificaciones dependiendo del grado de inclinación molecular respecto al eje corto o largo (fases γ o β , respectivamente para el caso de los n -alcoholes) de la subcelda rectangular planar: $a_s \times b_s$ (figura 3).

Esta subcelda rectangular ($a_s \wedge b_s = 90^\circ$ y $a_s \neq b_s$) es la que define cristalográficamente las translaciones laterales, respecto a c_s , que es la separación entre dos posiciones equivalentes dentro de la molécula (distancia definida por la diferencia entre la posición de C_{n+2} y C_n , por ejemplo). La subcelda rectangular puede ser de dos tipos dependiendo del valor de los ángulos $a_s \wedge c_s$ y $b_s \wedge c_s$: cuando los ángulos son rectos la subcelda se llamará ortogonal, cuando éstos son diferentes a 90° , hablaremos de subcelda inclinada (figura 4). Este último caso sirve para reproducir la inclinación de los planos formados por los grupos CH_3 o por el grupo funcional correspondiente (OH, Br...). En el caso de estructuras triclinicas, el ángulo $a_s \wedge b_s \neq 90^\circ$, pero la sub-celda generada puede igualmente reproducir la inclinación de los planos formados por los grupos terminales. Así, es el caso general de sub-celda cristalográfica; la sub-celda rectangular implica la restricción $a_s \wedge b_s = 90^\circ$. Las redes ortorrómbicas implicarán siempre una definición de sub-celda ortogonal, no inclinada.

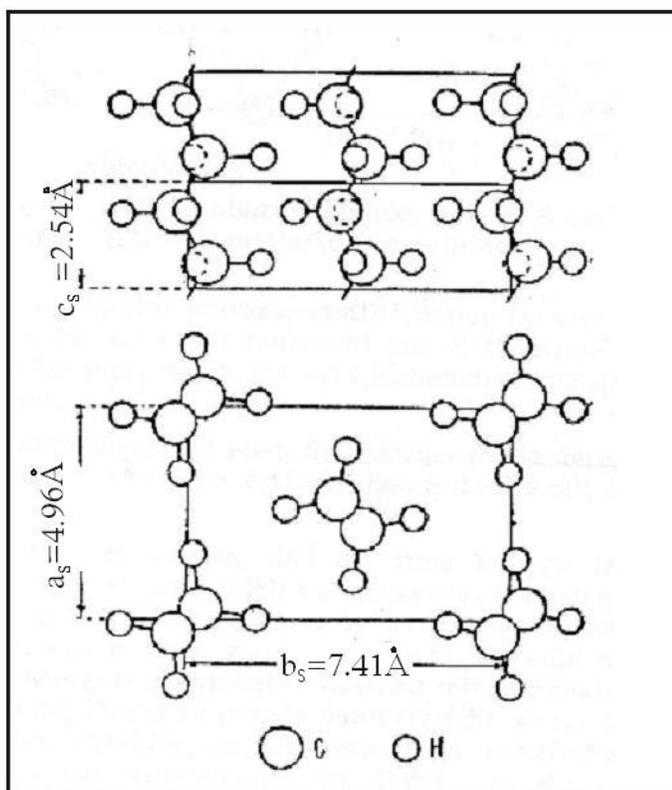


Figura 3. Definición de los tres ejes (a_s , b_s y c_s) de la subcelda para el caso de un alcano, según Vainshtein & Pinsker.

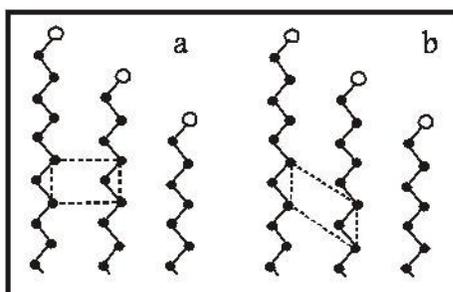


Figura 4: Tipos de sub-celda ortogonal (a) e inclinada (b).

La determinación de los parámetros de la sub-celda (a_s , b_s y c_s) no permite calcular directamente la inclinación de las moléculas respecto al plano basal (θ). Como se ha dicho anteriormente, los ángulos $a_s \wedge c_s$ o $b_s \wedge c_s$ (dependiendo de la fase considerada) nos indican la inclinación de los

planos formados por los grupos terminales o grupos CH_3 . Igualmente, los parámetros de celda cristalina (a , b , c , α , β y γ) tampoco definen directamente τ (inclinación molecular). Es decir, en una fase monoclinica, el ángulo β no es indicativo de la inclinación molecular. La figura 5 muestra las relaciones entre los parámetros de la subcelda (a_s , c_s , β_s) y los de la celda (a , c , β).

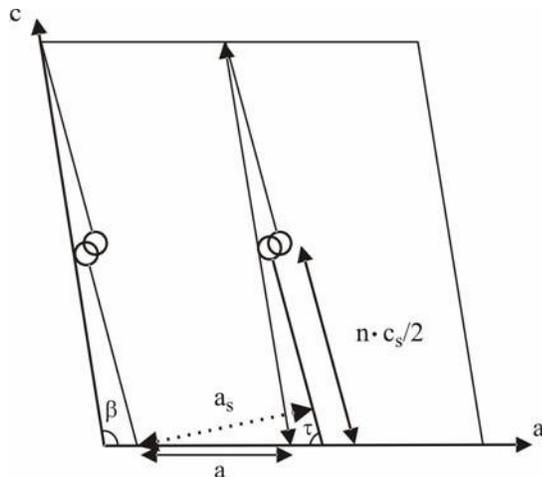


Figura 5: Esquema demostrativo de la inclinación molecular.

Según el esquema anterior, el ángulo de inclinación molecular τ se podrá calcular según las siguientes relaciones:

$$\sin \tau = \frac{a_s}{a} \quad (1) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\cot \tau = \frac{n \cdot c_s / 2}{a_s} \quad (2) \quad \text{Ecuación 2}$$

La molécula de un monoalcohol presenta una estructura esquemática representada en la figura 6:



Figura 6: Esquema del $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$.

La conformación molecular que se presentaba en la anterior figura corresponde a una cadena *all-trans* (-tt), pero a medida que aumentamos el número de átomos de carbonos o la temperatura, aparecen una serie de defectos intramoleculares típicos en cadenas alifáticas, Marroncelli *et al.*⁷ describen este tipo de conformaciones y las separa en cuatro clases (Figura 7).

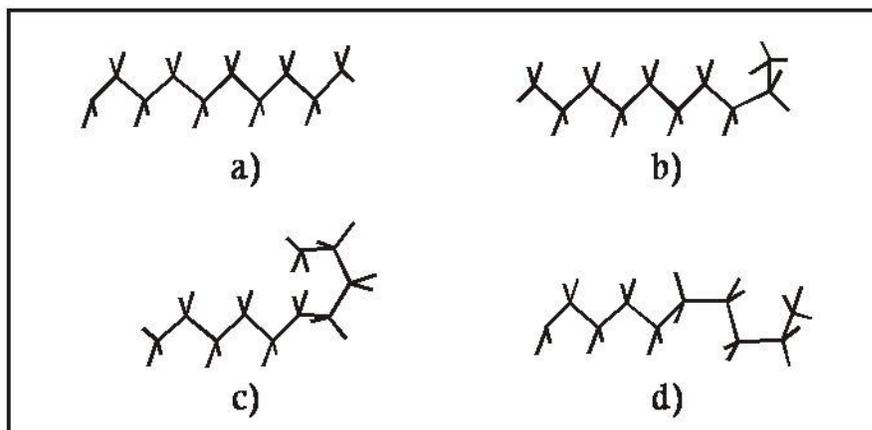


Figura 7: Defectos de conformación. a) molécula *all-trans*; b) defecto tipo *gauche* terminal; c) defecto tipo doble *gauche* terminal y d) defecto tipo *kink*.

Las moléculas de estas sustancias pueden presentar conformaciones diferentes al aumentar la longitud de cadena o la temperatura: *all-trans* (-tt), *end-gauche* (-tg), *kink* (-gtg) y *doble gauche terminal* (-tgg).

I.1.1.1.1 Fases desordenadas de alta temperatura

Las fases de alta temperatura (pocos grados antes de la fusión) normalmente son fases desordenadas caracterizadas por presentar diversos defectos de conformación (tal y como se reseñó en el apartado anterior) deslocalizados que pueden afectar a cualquier posición atómica de la cadena; además, estas fases presentan cierto grado de libertad de rotación según el eje longitudinal de la cadena. Estas dos características están relacionadas, ya que la aparición, por ejemplo de un defecto *kink* en posiciones centrales de la cadena se puede interpretar como una discontinuidad en la rotación molecular. Para el caso de los n-alcanos, estas fases de alta

temperatura han sido estudiadas por varios grupos de investigación desde la década de los sesenta,^{1,7-21} y con el avance tecnológico en las técnicas de caracterización se han podido sistematizar y concretar mejor las diferencias entre este tipo de fases.²²⁻²⁸ Para el caso de los alcoholes normales, también se han caracterizado comparándolas con las presentes en los n-alcanos.

En las diversas familias de compuestos alifáticos de cadena larga, pocos grados antes de la fusión (en proceso de calentamiento), aparecen en la mayoría de casos transiciones sólido-sólido en donde la fase cristalina ordenada transita a una fase desordenada llamada "rotadora" por su grado de libertad rotacional respecto al eje molecular. Hay diversos tipos de fases rotadoras diferenciándose en función del grado de desorden.

Así, siguiendo un esquema orden-desorden podemos encontrar también, en algunas familias, mesofases o cristales líquidos esmécticos. Este último caso de fases esmécticas se presenta en familias de compuestos alifáticos disustituidos terminalmente. En los α,ω -alcanodiolos, las fases rotadoras aparecen en los compuestos con mayor número de átomos de carbono ($n > 18$); en los compuestos con número de átomos de carbono inferior a 18, las fases que aparecen corresponden a cristales líquidos. Así, los α,ω -alcanodiolos aparecen como una familia modelo para el estudio de un polimorfismo completo ya que se pueden identificar fases cristalinas y desordenadas de dos tipos: rotadoras y mesofases. Uno de los objetivos de esta Tesis es precisamente establecer una secuencia de orden-desorden centrada en el polimorfismo de una serie homóloga de compuestos. Luego esta familia de n-alcanos disustituidos presenta un rico polimorfismo donde sus fases pueden ayudar a describir las fases de otras familias de compuestos alifáticos de cadena lineal.

En este apartado del capítulo, y considerando lo anteriormente mencionado, describiremos las fases de alta temperatura en términos generales (características comunes de las fases desordenadas) y siempre considerando parámetros de orden. Esto implica que hayamos separado el apartado en dos sub-apartados: fases rotadoras y cristales líquidos. Las diferencias y coincidencias en la descripción de ambos tipos de fases ayudarán a lo largo de la Tesis a entender mejor el polimorfismo y a una de las áreas más en auge actualmente en la física de la materia condensada: los estados de la materia "transitorios" o con grados de desorden cuantificado entre el sólido y el líquido.

I.1.1.1.2 Fases "rotadoras"

Las fases de alta temperatura en los n-alcános, n-alcánolos ($14 \leq n \leq 36$), α,ω -dibromoalcános y α,ω -alcánodíoles son fases desordenadas llamadas "rotadoras". Se consideran desordenadas porque presentan toda una serie de defectos de conformación deslocalizados que pueden afectar a cualquier posición atómica de la cadena. También se llaman "rotadoras" porque las moléculas rotan según el eje molecular de la cadena. El número de defectos por molécula y la cuantificación paramétrica de la rotación caracterizan cada una de las fases existentes en este tipo de fases desordenadas. Un defecto de tipo *kink* se puede interpretar como una discontinuidad en la rotación molecular. Este tipo de definición proviene de los trabajos aplicados a los n-alcánolos de la década de los 90. La síntesis de estos estudios viene a afirmar que la cantidad de defectos está relacionada directamente con los siguientes factores:

- Al aumentar la temperatura, aumenta el número de defectos de manera exponencial, dentro del rango de temperaturas donde se estabiliza la fase "rotadora".
- La existencia de defectos en las fases ordenadas es independiente de la temperatura considerada en el rango de estabilidad térmica de la fase. La transición de fases comporta la aparición de defectos estructurales deslocalizados. Los defectos de las fases de baja temperatura están localizados y no son significativos.
- Cuantos más carbonos tenga la cadena alifática, más cantidad de defectos de conformación aparecerán.
- Los defectos conformacionales probablemente se sitúan en posiciones terminales de la cadena: *gauche* o doble *gauche* terminales.

De todas maneras, en los últimos años, se han descrito las fases rotadoras en función de la distorsión de la sub-celda hexagonal basal, siguiendo la similitud con las fases de monocapas Langmuir de alcános y derivados.²⁷

I.1.1.1.3 Cristales líquidos

Tres estados de la materia son los que generalmente se conocen: sólido, líquido y gas. Esto, sin embargo, no es del todo cierto. Hay situaciones en las cuales más que sólo tres fases existen. Por ahora consideraremos solo las moléculas orgánicas las cuales muestran más de una transición del sólido cristalino al líquido (isotrópico) normal. Estas nuevas fases tienen propiedades mecánicas, ópticas y estructurales entre el sólido cristalino y el correspondiente líquido isotrópico. Por esta razón, estas fases son referidas como fases líquido-cristalinas.²⁹

Un cristal líquido fluye, se escurre y toma la forma del recipiente que lo contiene, de la misma manera que lo hace un líquido ordinario. Pero a diferencia de éste, cuyas moléculas son relativamente simples y prácticamente esféricas, las moléculas de un cristal líquido son, por lo general, o muy alargadas en forma de barra o aplanadas en forma de disco (Figura 8).

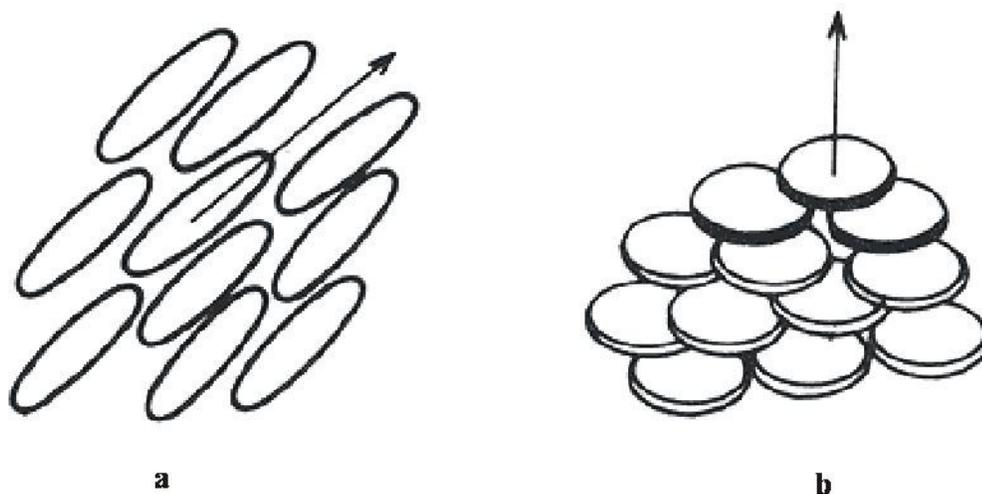


Figura 8. Formas típicas de las moléculas de un cristal líquido: **a)** barra alargada y **b)** de disco.

De acuerdo con el tipo de arreglos moleculares que pueden formar, Friedel (1922) clasificó los cristales líquidos en tres grandes clases: nemáticos, esmécticos y colestéricos. La fase nemática exhibe un orden orientacional (OO) de sus moléculas y al mismo tiempo desorden en la posición de sus centros de masa. Las moléculas pueden moverse lateralmente, girar alrededor del eje común o deslizarse paralelamente a él (Figura 9).

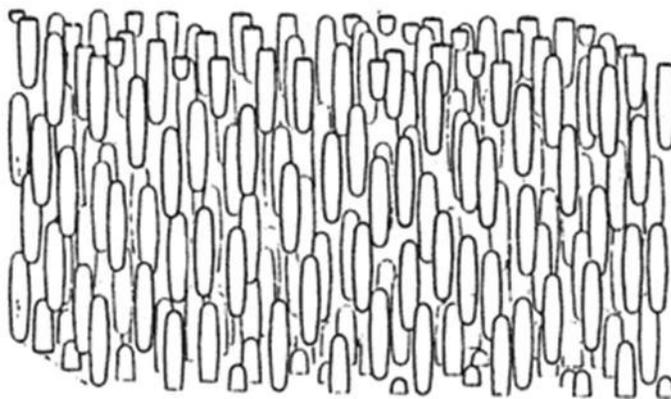


Figura 9. La fase nemática presenta orden orientacional (OO), pero desorden en la posición de los centros de masa moleculares.

Este arreglo molecular se puede comparar con el de los cerillos dentro de una caja: aunque pueden moverse, la presencia de los demás impone restricciones a estos movimientos y tiende a mantenerlos paralelos entre sí. De este modo, respecto a la posición de sus centros de masa, un nemático se comporta como un líquido ordinario y sus moléculas se mueven caóticamente. En cambio difiere totalmente de un líquido ordinario en que sus moléculas se orientan y al moverse mantienen sus ejes paralelos a una dirección común. Es preciso señalar que, por supuesto, este orden nunca es perfecto, sólo ocurre a temperaturas moderadas cuando las variaciones térmicas no son tan intensas como para destruir totalmente este orden de orientación. Recordemos que ya desde las primeras observaciones de Reinitzer sabemos que al calentar un cristal líquido éste se convierte en un líquido ordinario. También es importante mencionar que, además de la temperatura, otras propiedades, como la densidad, son de gran importancia para determinar el grado de orden o el tipo de fase líquido-cristalina que puede formarse. En efecto, cuando el número de moléculas por unidad de volumen es elevado, o sea, cuando la densidad es grande, las moléculas están más cerca unas de otras y las interacciones repulsivas entre ellas son más intensas, lo cual favorece la aparición de orden tanto de orientación como de posición en el cristal líquido. Sin embargo, estas fluctuaciones térmicas producen defectos en la orientación, los cuales dan lugar a estructuras microscópicas en forma de hilo que flotan en el nemático o que se adhieren a la superficie del recipiente. Precisamente esta característica fue el origen del nombre *nemático* que en griego significa hilo.

En contraste con los nemáticos, que son la fase más desordenada de los cristales líquidos, los esmécticos constituyen la fase más ordenada. Tienden a organizarse en capas planas paralelas entre sí, como las hojas de un libro pero con sus ejes moleculares perpendiculares a estos planos y paralelos entre sí. Éste es, por ejemplo, el arreglo de las moléculas en las capas superficiales de una pompa de jabón y es el que le proporciona la cohesión necesaria para formarse. De hecho, esméctico se deriva del vocablo griego que designa una sustancia de propiedades similares al jabón. Como en los nemáticos, las moléculas de esméctico también pueden girar alrededor de la dirección de orientación común pero no pueden hacerlo fuera de la capa en que se encuentran. En cada plano las moléculas pueden acomodarse en filas con diferentes grados de orden de posición de sus centros de masa. En el caso más ordenado se produce un arreglo regular muy parecido al de la red de un sólido, en el que hay orden y repetición en cada dirección (Figura 10).

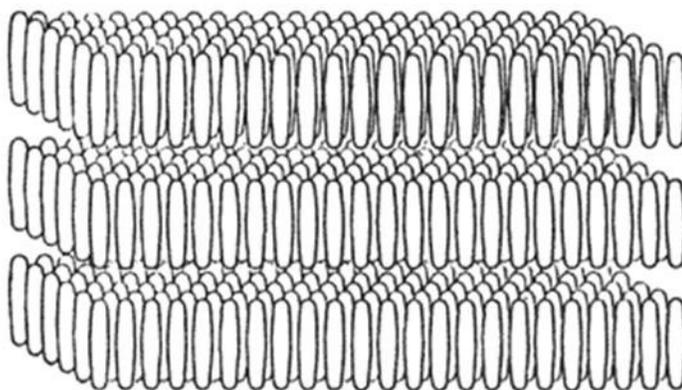


Figura 10. Cristal líquido esméctico con orden posicional (PO) de los ejes moleculares y orden en la posición de sus centros de masa.

En cambio, en el arreglo más desordenado los centros de masa moleculares se mueven caóticamente en cada plano, de modo que en este caso el esméctico es nemático por planos (Figura 11). Debe enfatizarse, sin embargo, que en cualquier caso el esméctico es siempre fluido y las diferentes capas se deslizan, en mayor o menor grado, unas sobre otras.

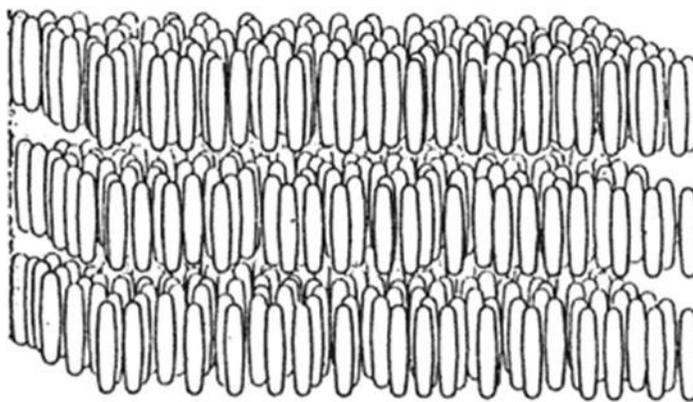


Figura 11. Capas de cristal esméctico en las que no existe orden posicional. Se comportan como nemáticas en cada plano.

El orden orientacional de enlace, no es un enlace químico pero es una línea en el espacio que acopla dos moléculas adyacentes. Si la orientación de estas moléculas se mantiene a lo largo de un rango, entonces un sistema posee orden orientacional de enlace (BOO). Esto se encuentra en la categoría de fases esmécticas llamadas esmécticas hexáticas. En estas fases, las moléculas sin un plano esméctico poseen BOO.

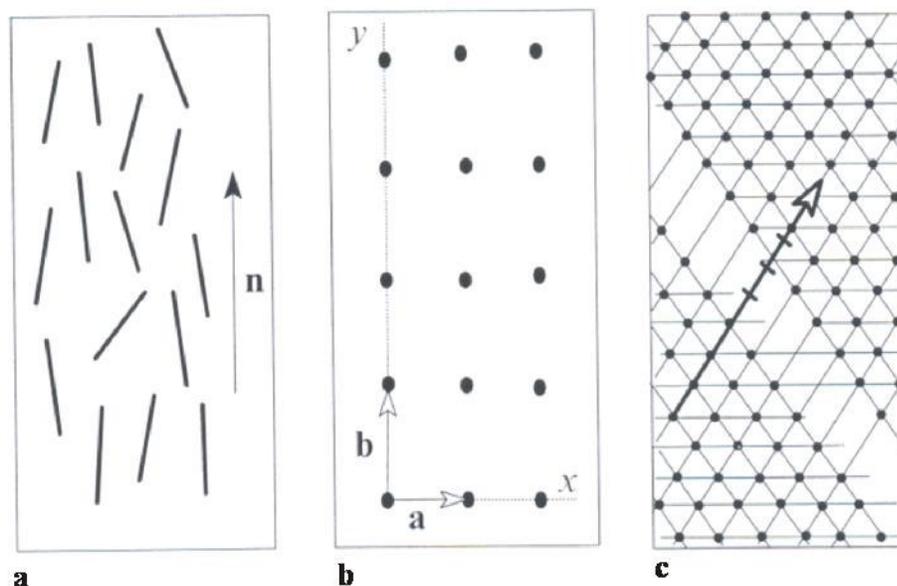


Figura 12. Representación esquemática de los tres tipos de orden: **a)** orden orientacional (OO) paralelo al director **n**, **b)** orden posicional (PO) en dos dimensiones con vectores celda **a**, **b** y **c)** orden orientacional de enlace (BOO).

La tercera clase de cristales líquidos posee una estructura molecular característica de muchos compuestos que contienen colesterol y por esta razón se le llama colestérica. Como en los esmécticos, las moléculas de colestérico también pueden acomodarse en capas superpuestas, pero con una diferencia crucial: los ejes moleculares se orientan en una dirección paralela al plano mismo de las capas. Más aún, esta dirección cambia ligeramente de capa a capa debido a la peculiar estructura molecular de los colestéricos, y en consecuencia el eje de orientación, al pasar de un plano a otro, describe una trayectoria en forma de hélice, como se indica en la figura 13.

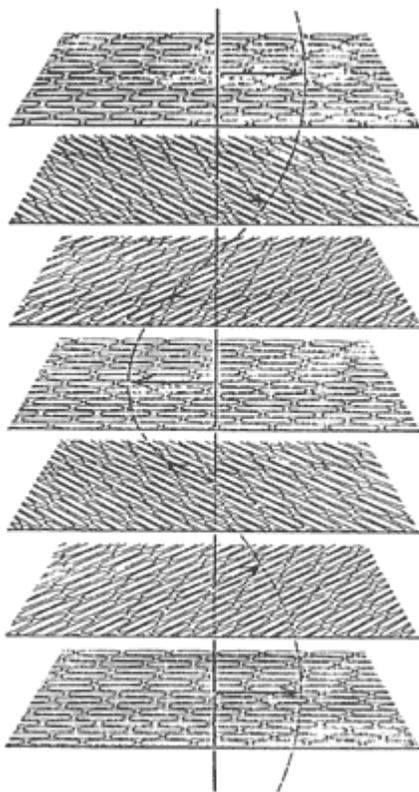


Figura 13. La dirección de orientación molecular en cada plano del cristal líquido colestérico describe una trayectoria helicoidal (línea discontinua).

Los datos bibliográficos acerca de las propiedades de la familia de los α,ω -alcanodiolos son particularmente pocos. En el presente trabajo las propiedades térmicas de estos compuestos serán estudiadas.

Algunas estructuras y propiedades termodinámicas de compuestos de cadena larga son sensibles a la paridad y longitud de cadena, por lo que se pretende determinar tendencias relacionadas a estos dos factores, así como llevar a cabo el estudio de las diferentes formas cristalinas presentes en los α,ω -alcanodiolos.

I.2 ANTECEDENTES

Los α,ω -alcanodiolos son compuestos de cadena muy simple con unidades $-\text{CH}_2-$ y dos grupos hidroxilo terminales, pero sus estructuras cristalinas y propiedades termodinámicas son muy complejas; estos compuestos son utilizados como reactivos en la síntesis de cristales líquidos poliméricos ó poliésteres biodegradables.

En la bibliografía se reportan estudios sobre las transiciones de fases de los α,ω -alcanodiolos de cadena larga³⁰, desde $\text{HOC}_{13}\text{H}_{26}\text{OH}$ hasta $\text{HOC}_{24}\text{H}_{48}\text{OH}$, en la figura 14 se muestra la evaluación de las temperaturas de transición (T_t) y de fusión (T_m) de estos compuestos en función de n (número de carbonos de la cadena). La figura 15 muestra las entalpías de transición sólido-sólido ΔH_t y entalpías de fusión ΔH_m representadas como la suma de éstas respecto de n , también para los dioles antes mencionados. En el caso de los α,ω -alcanodiolos, estas fases también pueden ser descritas como cristales líquidos, demostrado por la relación $\Delta H_t / \Delta H_{\text{tot}}$, en el caso de los dioles que presenten transiciones con números de carbono menor a 18.

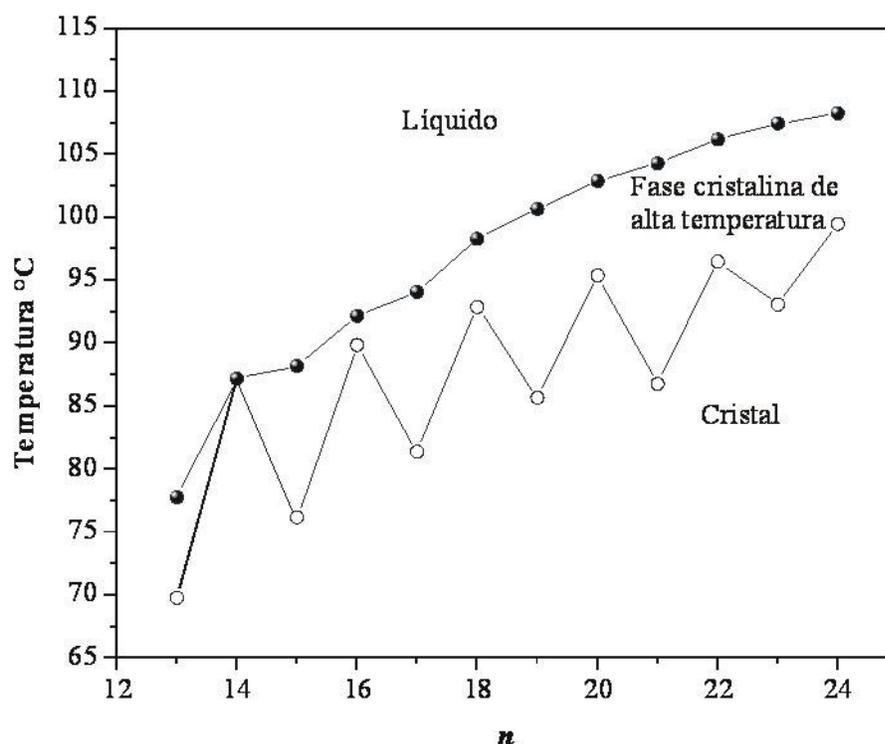


Figura 14. Evolución de las temperaturas de fusión T_m (●) y temperaturas de transición sólido-sólido T_t (○) de α,ω -alcanodiolos en función de la longitud de cadena.

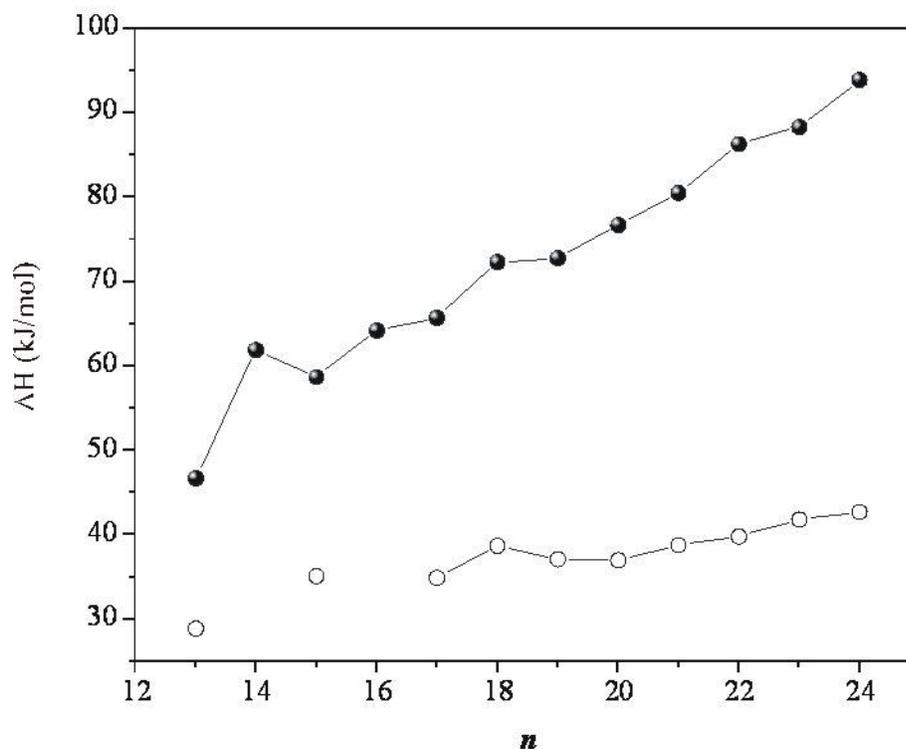


Figura 15. Evolución de cristal-líquido ΔH_{tot} (●) y entalpías de transición sólido-sólido ΔH_t (○) en los α,ω -alcandioles en función de la longitud de cadena.

En la figura 16 se muestra un ejemplo de termograma con tres curvas de DSC. Dos de las cuales corresponden a calentamiento de la muestra hasta la fusión, la otra es un enfriamiento partiendo del líquido. La muestra es de un n-alcanol: 1-heptadecanol ($C_{17}H_{36}O$).³¹ Este experimento fue realizado en un calorímetro PERKIN ELMER DSC-7. El software asociado a dicho calorímetro representa el endotérmico hacia la parte superior del gráfico.

En el primer calentamiento (1a Fusión) se aprecia como los picos de transición sólido-sólido y de fusión se superponen entre sí (Figura 16), lo que hace difícil obtener las temperaturas y entalpías de fusión y transición sólido-sólido, esto se explica porque se puede ver que la transición sólido-sólido no acaba en la línea base.

La cristalización presenta un fenómeno de histéresis, que es el rango de temperatura entre la cristalización y la fusión.

La 2a fusión (calentamiento posterior a la cristalización), muestra cómo se separan los dos fenómenos, lo que facilita la determinación de temperaturas y entalpías de fusión y transición sólido-sólido, la diferencia entre estos dos fenómenos es de aproximadamente 4 K, según la figura 16.

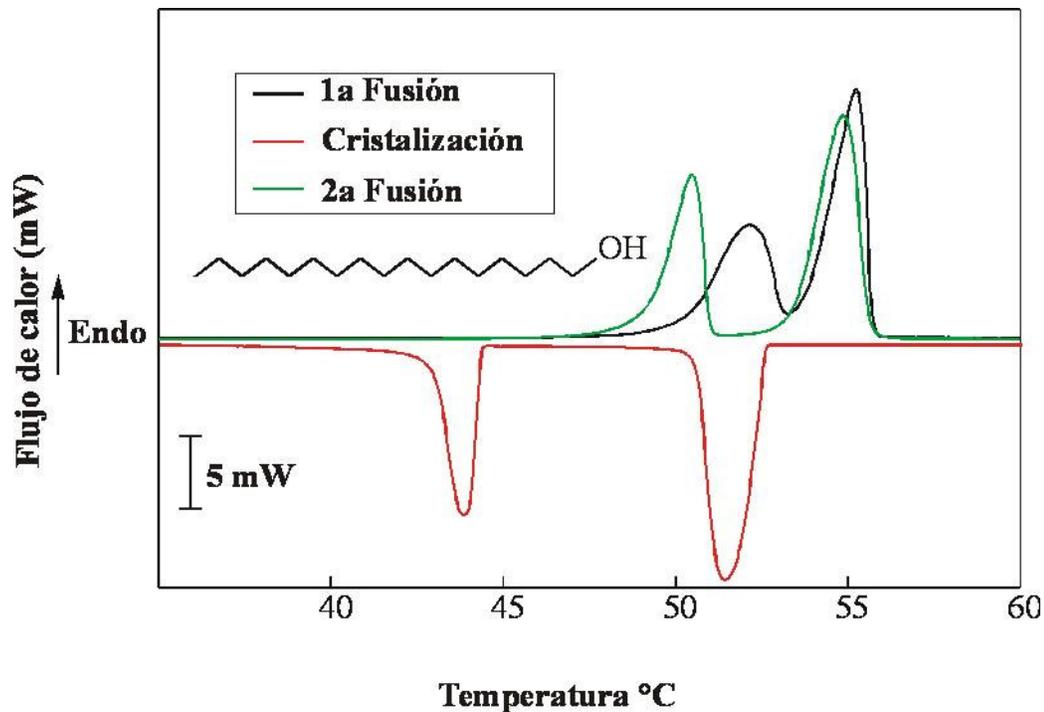


Figura 16. Curvas de calentamiento y enfriamiento de DSC para el compuesto $C_{17}H_{36}O$.

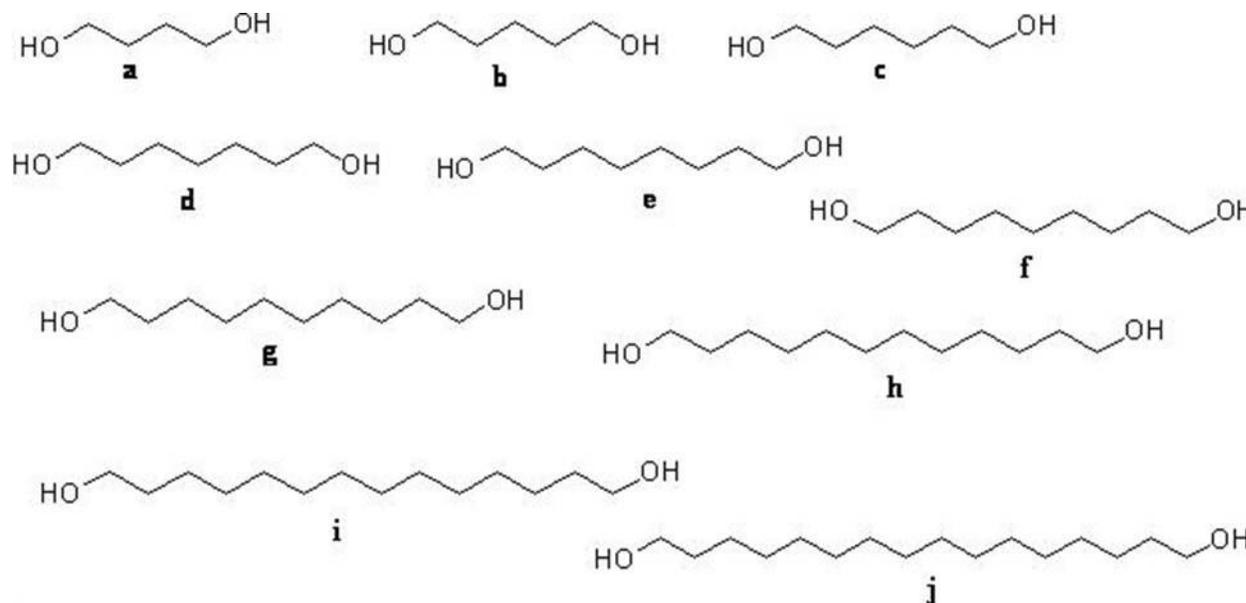
A partir de éstos antecedentes se presentan los objetivos que se plantearon para el desarrollo del presente trabajo.

I.3 OBJETIVO GENERAL

Determinar la evolución polimórfica en una familia de compuestos orgánicos alifáticos de cadena lineal (alfa, omega-alkanodiolos) mediante métodos de caracterización termodinámica y estructural.

I.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Llevar a cabo el estudio térmico de los compuestos **a-j** para poder establecer relaciones entre el valor de propiedades termodinámicas y la longitud de cadena.
- Determinar la estructura de baja temperatura del 1,16-hexadecanodiol mediante difracción de rayos-X con muestra policristalina.



I.4 METODOLOGÍA

I.4.1 Técnicas experimentales

I.4.1.1 Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica permite detectar la presencia de transiciones de fases, precisar la temperatura y, para las transiciones de primer orden, determinar las variaciones de entalpía asociadas al proceso correspondiente. Las medidas se efectuaron mediante un analizador Mettler-Toledo 822^e.

I.4.1.1.1 Principio de funcionamiento

La figura 17 muestra de manera esquemática las partes más importantes de este tipo de instrumento.

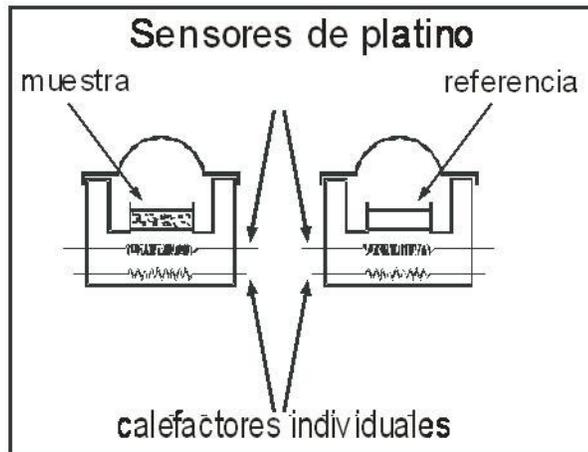


Figura 17. Esquema del sistema de calentamiento y medida del analizador Mettler-Toledo 822.

El analizador de este instrumento está compuesto por un bloque cilíndrico macizo, en el interior del cual se encuentran dos soportes o *holders*, uno de referencia y otro el de la muestra para analizar. Debajo de cada uno de ellos encontramos dos resistencias y dos sensores, ambos de platino e independientes entre sí.

Una de estas resistencias actúa como elemento calefactor y la otra mide la temperatura. Tanto la muestra como la referencia se someten a un mismo programa de temperatura. El método consiste en suministrar calor a la muestra o a la referencia (según la transición sea endotérmica o exotérmica), para que la diferencia de temperatura entre ambos materiales sea nula durante la experiencia. Esto significa que si la muestra y la cápsula de referencia se calientan linealmente, indicaría que las dos están a la misma temperatura. Por otro lado, en el momento que se produce una transición de fases en la muestra que se está estudiando, se encuentra una diferencia de temperatura. Al producirse esta diferencia de temperatura, la resistencia calefactora aumenta (o disminuye, según el caso) de potencia para volver a igualar las temperaturas; de esta forma, la potencia eléctrica de la resistencia será función de la temperatura. Mackenzie hizo la siguiente relación para representar el principio que sigue este método:

$$\frac{d(\Delta Q)}{dt} = \frac{dQ_m}{dt} - \frac{dQ_r}{dt} \quad (3) \quad \text{Ecuación 3}$$

Este $\frac{d(\Delta Q)}{dt}$ se representa en forma de picos en un sistema de referencia en que las ordenadas es la potencia (mcal/s o mWatts/s) y las abscisas son temperaturas. La programación de temperaturas y velocidades de calentamiento o enfriamiento se realiza a través de un software especializado (STARe).

Este instrumento puede funcionar entre 100 y 950 K. La regulación de la temperatura se hace efectiva mediante un bloque metálico que envuelve los dos recintos (el de referencia y el de la muestra). A bajas temperaturas, el envolvente de los recintos se enfría con nitrógeno líquido que está circulando dentro del bloque refractario. Entre el bloque y los recintos circula un gas (N₂) que favorece la transferencia térmica por convección.

El rango de temperaturas en el que se puede trabajar con el Mettler-Toledo 822° es muy amplio y para el estudio del polimorfismo de estas sustancias, sólo hemos utilizado un rango que va de 298 a 415 K.

Antes de las medidas cuantitativas, se requiere de una calibración del instrumento para que los resultados puedan ser comparados independientemente del modelo utilizado: la respuesta (entalpía y temperatura) sólo es función de la naturaleza de la sustancia, sin influencia, teóricamente, del instrumento. Para la calibración del equipo se utilizan sustancias de elevada

pureza de In, agua, naftaleno o metano, en nuestro caso. Sus entalpías y temperaturas de fusión son conocidas con mucha precisión.

Las condiciones experimentales que utilizaremos en nuestras mediciones se resumen a continuación:

I.4.1.1.2 Explotación de las señales de DSC

La explotación de las señales DSC permite acceder a los parámetros térmicos de la sustancia, determinando las entalpías y temperaturas características de los fenómenos energéticos revelados por las diferencias de la señal con la línea base, que se traduce en picos de varias formas.

El carácter dinámico del método provoca problemas de interpretación de las señales para determinar las temperaturas de transición del material estudiado. Por ejemplo, en el caso de una sustancia pura (sin formar aleación molecular), el fenómeno isotérmico de la fusión, o de una transición en general, se manifiesta por una señal que se extiende entre dos temperaturas T_D y T_R . Éstas son las temperaturas correspondientes a los puntos donde las temperaturas empiezan a separarse (T_D) o a coincidir de nuevo con la línea base (T_R). Sobre esta señal se pueden determinar dos valores de manera reproducible: T_o definida por la ICTAC (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry) y T_{fin} . Éstos corresponden a los puntos de intersección entre la línea base extrapolada y la tangente al punto de máximo pendiente en la primera parte del pico para la T_o , y a la segunda parte del pico para la T_{fin} (Figura 18).

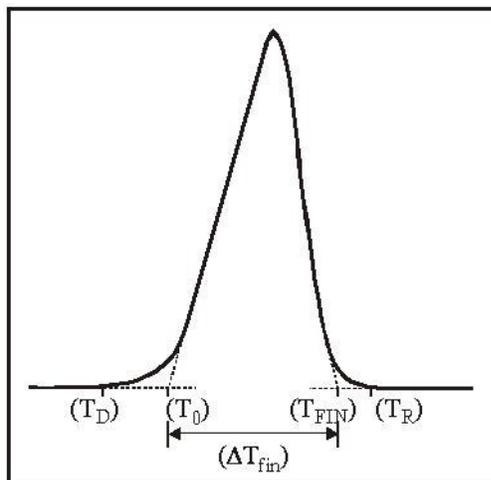


Figura 18. Ejemplo de señal DSC.

Estas dos temperaturas permiten definir el factor de forma, tal y como se indica en la siguiente ecuación:

$$\Delta T_{\text{fin}} = T_{\text{fin}} - T_{\text{O}} \quad (4) \quad \text{Ecuación 4}$$

Este factor de forma depende de la naturaleza del producto utilizado y de las condiciones experimentales: tipo de equipo, velocidad de calentamiento y masa de la muestra.

Entonces, la temperatura característica del fenómeno puede ser estudiado de dos maneras diferentes (Ecuación 5 y 6):

$$T = T_{\text{O}} \quad (5) \quad \text{Ecuación 5}$$

$$T = T_{\text{fin}} - \Delta T_{\text{fin}} \quad (6) \quad \text{Ecuación 6}$$

Este método de determinación del factor de forma es muy útil en el momento de determinar magnitudes termodinámicas de fusión o transición de fenómenos no isotérmicos, como es el caso de las aleaciones moleculares, pero no fue el caso de la presente Tesis, en la que se intenta estudiar el polimorfismo de algunas sustancias puras. La variación de entalpía de un fenómeno se calcula simplemente por integración del pico correspondiente.

I.4.1.1.3 Precisión de las medidas

La precisión debe considerar dos tipos de errores: los errores sistemáticos y los errores aleatorios. Los errores sistemáticos $\Delta X_{\text{sist.}}$ no son despreciables aunque se haya hecho una calibración periódica del equipo. En nuestro caso, se evaluaron con un error sistemático de 0.2 K en las temperaturas y del 2% en el valor de las entalpías.

Los errores aleatorios ΔX_{alea} son evaluados por un método estadístico de tipo Student, siguiendo la siguiente función:

$$\Delta X_{\text{alea.}} = \frac{t_{n-p} \cdot \sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (7) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde t_{n-p} es un coeficiente tabulado por Student, evaluado a partir de un nivel de confianza que, en nuestro caso, establecemos en un 95%. Se escoge el valor t como aquel que coincida entre el valor de confianza y el nombre de grados de libertad surgido de hacer la resta $n-p$, siendo n el número de medidas independientes y p el número de parámetros que se quiere determinar. El valor total del error será equivalente a la suma del sistemático más el aleatorio:

$$\Delta X_{\text{tot}} = \Delta X_{\text{sist.}} + \Delta X_{\text{alea.}} \quad (8) \quad \text{Ecuación 8}$$

I.4.2 Difracción de rayos-X con muestra policristalina

Los experimentos por difracción de rayos-X con muestra policristalina nos han permitido determinar la naturaleza y los límites de los diferentes dominios que caracterizan el polimorfismo de cada uno de los compuestos. Se utilizaron dos técnicas complementarias:

- Difractómetro con geometría de Bragg-Brentano (SIEMENS D-5000): este equipo funciona isotérmicamente, aunque se pueden hacer experimentos a diferentes temperaturas y obtener un difractograma para cada una de ellas. Es un difractómetro con muy buena resolución según el ángulo de Bragg 2θ (nuestros experimentos se realizaron con una resolución $0.025^\circ 2\theta$).
- Difractómetro con geometría Debye-Scherrer (INEL CPS120): este difractómetro se utilizó poco para determinar el polimorfismo. Aunque fue una herramienta útil para resolver y afinar las estructuras de algunos de los compuestos.

I.4.2.1 Difractómetro de Bragg-Brentano: SIEMENS D-5000

Este difractómetro, controlado por computadora, opera en modo reflexión. Está incorporado a un sistema de regulación de temperatura mediante nitrógeno líquido, permitiendo preestablecer programas de temperatura entre el rango de 140 K a 500 K. La muestra se deposita en un portamuestras plano (Cu+Ni), situado en el centro del goniómetro. El haz de rayos-X que incide en la muestra en un ángulo θ se focaliza, después de la difracción, en el ángulo 2θ , sobre un detector de centelleo. Se utiliza un anticátodo de Cu. Un monocromador emplazado entre la muestra y el detector permite eliminar la componente K_{β} del Cu. La separación entre las componentes $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del haz difractado se realiza después de la adquisición de datos, con la ayuda de un tratamiento informático de los difractogramas. La variación angular θ se realiza por rotación de la muestra, en el momento en que el detector se posiciona en un ángulo 2θ . La medición consiste en el registro de la intensidad del haz en función del ángulo 2θ .

Las mediciones realizadas se registran en el rango que va de 1.5 a $60^{\circ} 2\theta$, con un paso de 0.025 2θ , con un tiempo de adquisición variable dependiente de la sustancia estudiada (entre 6 y 10 segundos). El programa de temperatura consiste en velocidades de calentamiento de 0.02°C/s. Bajo la muestra se posiciona un vidrio absorbente para evitar la difracción del material del portamuestras (aleación CuNi).

La explotación de los diagramas de difracción obtenidos se divide en varias etapas que culminan con la proposición de unos parámetros de celda y la determinación del polimorfismo (transiciones de fases), comparando con los resultados de temperatura de la caracterización termodinámica. Aunque la masa considerada (0.8-1 g) implica que se observen rangos de temperatura con coexistencia de fases, fenómeno teóricamente ilógico, tratándose de sustancias puras, la temperatura de transición o fusión establecida con el DSC debería estar dentro del rango donde se observa esta coexistencia observada por difracción de rayos-X.

A continuación se enumeran esta serie de pasos ordenados metodológica y cronológicamente (de las etapas iniciales después de la adquisición de datos hasta la propuesta de parámetros cristalográficos):

- La información bibliográfica proporciona algunos parámetros de celda que ayudan en la indexación de las sustancias isomórficas. De todas formas, es necesario hacer una calibración del desplazamiento del cero o de la muestra; éste se determina mediante la posición 2θ de las

reflexiones (001) o (100), dependiendo del grupo de simetría considerado. También es posible calcular este desplazamiento mediante la inclusión de un patrón interno (Si). Cuando la fase es desconocida, se procede a una búsqueda de parámetros cristalinos mediante el programa DICVOL91³² y la consecuente deducción del grupo espacial.

- Después de obtener las indexaciones para diversas posiciones 2θ , procedemos al refinamiento de los parámetros de celda iniciales mediante el programa CELREF que utiliza el método de los mínimos cuadrados para determinar unos parámetros finales óptimos con sus índices de Miller correspondientes.
- A partir de aquí se procede a hacer un análisis de perfil ("Pattern Matching") utilizando el programa FULLPROF³³. Una explicación exhaustiva de este método se llevará a cabo en el apartado donde se explica la determinación estructural.

En la figura 19 se muestra un esquema ilustrativo de este difractómetro.

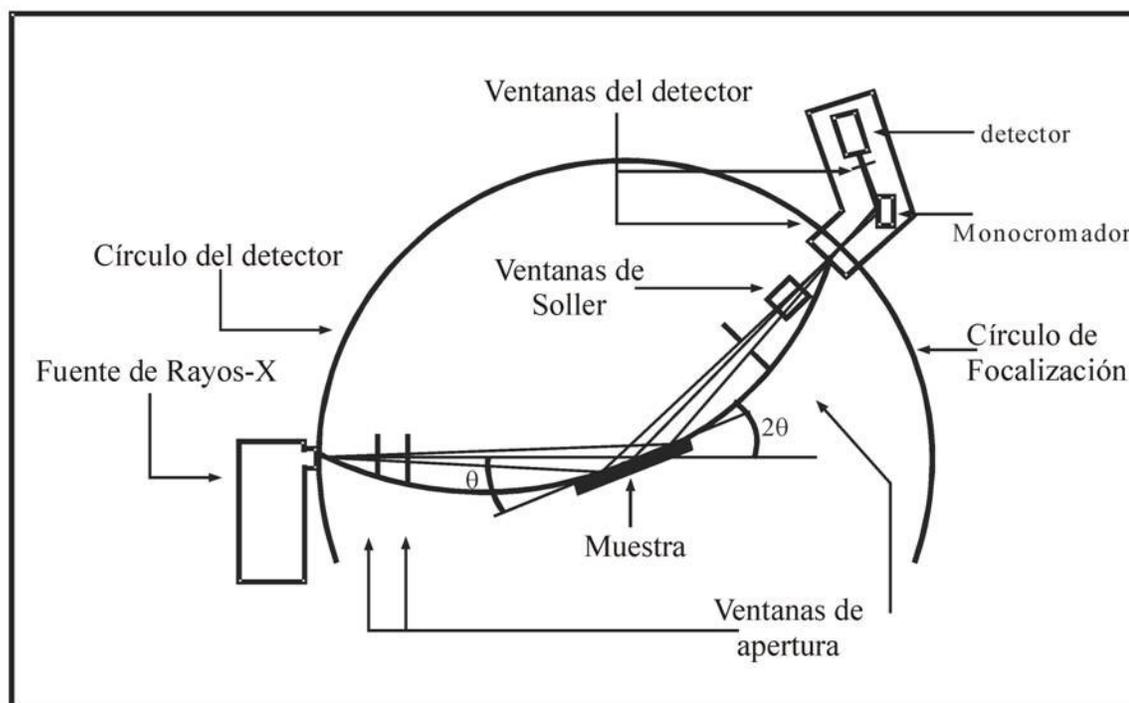


Figura 19. Esquema del difractómetro SIEMENS D-5000 con geometría Bragg-Brentano.

I.4.2.2 Difractómetro Debye-Scherrer: INEL CPS120

El difractómetro de muestra policristalina INEL utiliza la geometría Debye-Scherrer de rayos-X monocromática. La geometría de Debye-Scherrer no es de focalización y, por lo tanto, la resolución que se obtiene es menor que en la geometría Bragg-Brentano. Este tipo de difractómetro se utiliza cuando se dispone de poca cantidad de muestra y para evitar al máximo la orientación preferencial. Las muestras en polvo se introducen en un capilar Lindemann de 0.5 mm de diámetro exterior (la naturaleza de las muestras de los α , ω -alcanodioses dificulta el relleno de Lindemans de diámetros menores, como 0.3 mm) que suelen ser de vidrio de Be-Li-Be o de cuarzo y absorben poco los rayos-X.

El capilar se sitúa en el centro del difractómetro donde inciden los rayos-X monocromáticos. Los rayos-X difractados son captados por un detector curvo que cubre un ángulo de 120° ("Curved Position Detector"). En los 120° del detector se distribuyen unos 4000 canales donde se registra la intensidad recibida en cada uno de ellos. El registro es simultáneo a lo largo de todos los canales, esto es lo que nos permite obtener un espectro de alta calidad con poca muestra y con un tiempo de exposición relativamente corto. El capilar de la muestra gira sobre su eje mayor durante todo el análisis para favorecer una mayor estadística en el registro de intensidades.

El haz incidente proviene de un tubo de rayos-X (30 mA y 40 kV) y pasa por un monocromador de cuarzo curvado que provoca la incidencia sobre la muestra de sólo la radiación del Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

Este difractómetro presenta un inconveniente. El registro de datos están en forma canales-intensidades y, lógicamente, se tiene que convertir a 2θ -intensidad (para proceder a la posterior indexación y calcular los parámetros de celda mediante el refinamiento de perfil). Normalmente, para saber en qué ángulo corresponde cada canal, se utiliza un estándar del que se conoce con precisión la posición de los picos. Se pueden utilizar estándares corrientes, pero no todos tienen el número suficiente de reflexiones repartidas uniformemente para todo el rango de $120^\circ 2\theta$. Esta transformación de canales a ángulos 2θ se ha hecho utilizando el programa PEACOCK que se basa en el método propuesto por Evain³⁴ (dividido en dos etapas):

- **Relación 2 θ -canal:** este método consiste, en primer término, en obtener un difractograma de un patrón (por ejemplo el $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$), más conocido como NAC) del que se conocen las posiciones 2θ de sus reflexiones. Utilizando la función pseudo-Voigt, el programa del difractómetro INEL puede detectar automáticamente la posición de cada pico; de todas formas, este proceso se puede realizar manualmente asegurando un buen ajuste automático de todo el perfil del difractograma, controlando siempre los parámetros de "anchura en la mitad del pico" ("Full-Width-at-Height-Medium", FWHM) y forma de pico (η). Así se puede determinar la influencia de más de una reflexión hkl en la intensidad y anchura total de un pico. Pero esto último no tiene sentido hacerlo en un patrón porque si se utiliza como tal es porque se dispone de reflexiones independientes de las que se conocen bien sus índices de Miller. En cualquier caso, sí que se hará el proceso de asignación de posiciones manualmente para los compuestos motivo de estudio dado la elevada superposición de reflexiones. Una vez detectadas las posiciones 2θ del patrón, se realiza una regresión lineal entre las posiciones leídas en canales y su valor teórico 2θ . La figura 20 muestra esta relación lineal entre el ángulo 2θ y el número de canal para el patrón NAC.

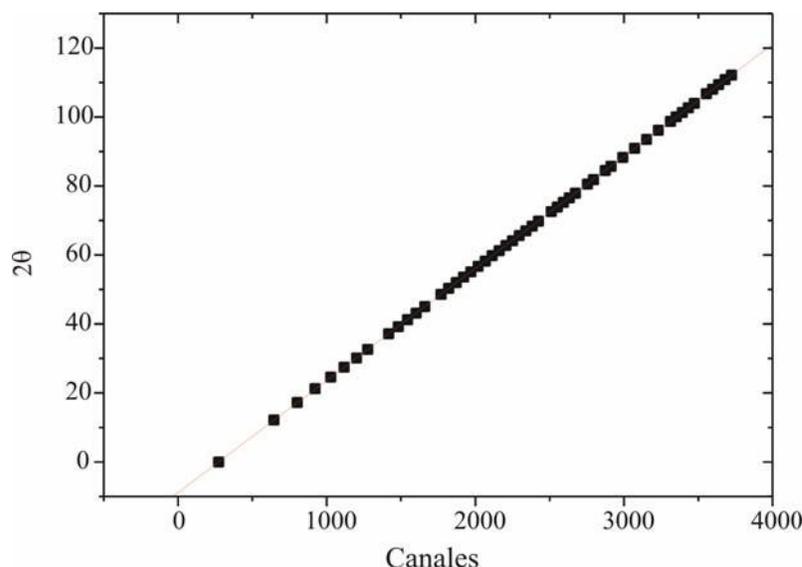


Figura 20. Relación lineal entre el ángulo 2θ y el número de canales del detector curvado.

No existe, pero, un patrón universal para la calibración; el patrón que se escoge dependerá de la naturaleza de la muestra que se tiene que estudiar: distribución de las reflexiones en los 120° , parámetros de absorción... El NAC es uno de los más utilizados, pero en este estudio, y considerando que uno de los ejes cristalográficos de las fases estudiadas es, proporcionalmente,

mucho mayor a los demás, el NAC no es suficiente para la calibración debido a que no presenta espaciados reticulares (reflexiones de ángulo 2θ bajo) y puede inducir a errores en la determinación del eje largo de las fases de α , ω -alcanodiolos. Por eso se intentó buscar un patrón que tuviera reflexiones para valores de espaciado altos. De todas maneras, el NAC es óptimo para valores de espaciado bajos y utilizaremos una mezcla de dos patrones, uno de los cuales será el NAC. El objetivo es encontrar una mezcla para todo el rango ≈ 1.5 -120°.

Los patrones más aceptados para su utilización en difracción de rayos-X con muestra policristalina son los siguientes (Tabla 1):

Tabla 1 Características de los patrones más aceptados para el difractómetro INEL.

nombre	fórmula	Absorción lineal (para la $K_{\alpha 1}$ del Cu) (cm^{-1})	Rango angular utilizable (°)
Hexatriacontano	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$	3.728	2-19
Docosanoato de Plata	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$		1.5-13
Grafito	C	10.148	26-83
Bohemita	AlOOH	85.632	14.5-72.5
Quarzo	SiO_2	94.6-95.5	20.8-114.5
Fluoroflogopita	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	119.6-121.3	8.5-62
Alúmina	Al_2O_3	125.7-126.3	28.5-114
Silicio	Si	147.8-149.1	28.5-114
NAC	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	177.42	12-115
Óxido de zinc	ZnO	273.4-277.1	31.5-90
Óxido de itrio	Y_2O_3	501.4-547.5	20.5-114.5
Rutil	TiO_2	530.39	27.5-70
Óxido de cromo II	Cr_2O_3	899.4-902.9	24.5-109

En la tabla anterior se observa como el NAC es aplicable para valores de 2θ superiores a 12°, pero para valores de ángulos inferiores resultan mejores otros compuestos (ver cuarta columna de la tabla 1): el hexatriacontano, el docosanoato de plata o la fluoroflogopita. Rechazamos la fluoroflogopita como patrón porque la reflexión con más bajo ángulo 2θ no alcanza las reflexiones de menor ángulo de nuestros productos. En lo que atañe al hexatriacontano, aunque presente unas propiedades de absorción lineal parecidas a las de los compuestos objeto de estudio, la falta de estudios rigurosos en la determinación exacta de las posiciones de las reflexiones (y su indexación) nos obligó a no utilizarlo como posible patrón. En cambio, el

docosanoato de plata se consideró un buen candidato por la presencia de reflexiones de bajo ángulo y por la precisión en la medida de la posición angular de las reflexiones, gracias a un "round robin" realizado entre varios laboratorios de todo el mundo³⁵ con varias experiencias de difracción de rayos-X con muestra policristalina.

El docosanoato es un compuesto utilizado en el revelado fotográfico y es muy degradable con la exposición a la luz. Por eso es recomendable que cuando se utilice como patrón, se mezcle con una reina, que lo estabilice sin que el difractograma quede modificado para ángulos bajos. En la figura 21 se puede observar un esquema del difractograma para ángulos bajos, mostrando las reflexiones (00 ℓ).

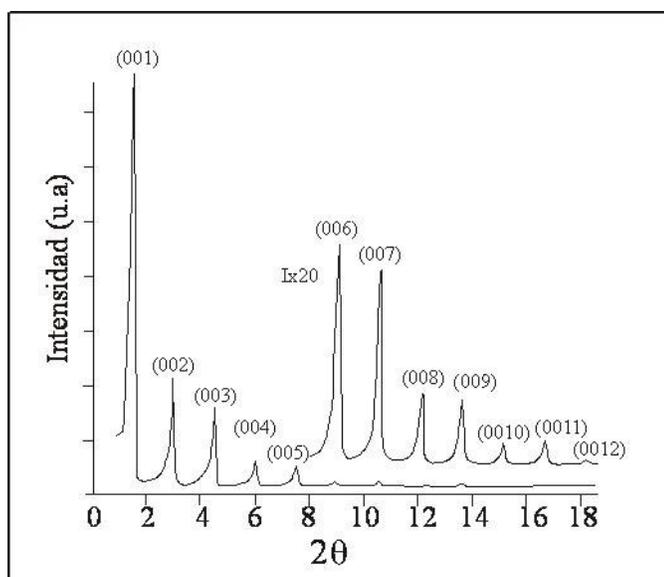


Figura 21. Perfil de difracción del docosanoato de plata, utilizando la geometría de Bargg-Brentano.

En los estudios de determinación del espaciado (001) del docosanoato de plata ha sido necesario hacer refinamientos de perfil debido a la asimetría de picos para espaciados grandes.

Pero es partiendo de todas las reflexiones (00 ℓ) con las que se determinó un valor de espaciado para la reflexión (001); así se vio como las diferencias entre varias experiencias con difractogramas de alta calidad eran mínimas, determinando un espaciado entre 58.358(6) y 58.361(6) Å.

En este trabajo se elaboró una mezcla entre el NAC y el docosanoato de plata (0.0295g de NAC y 0.0180g de docosanoato de plata) y se midió un difractograma. De este difractograma se seleccionaron las reflexiones que se resumen en la tabla 2:

Tabla 2. Valores de canales y ángulos 2θ del patrón utilizado.

Canal	2θ	Canal	2θ	Canal	2θ	Canal	2θ
320.00	1.513	1416.99	37.1841	2250.57	64.1974	3072.04	90.9460
366.00	3.025	1481.59	39.2757	2295.11	65.6265	3151.79	93.5367
411.00	4.537	1543.61	41.2778	2338.98	67.0397	3231.67	96.1347
457.06	6.053	1603.15	43.2032	2382.28	68.4382	3311.45	98.7455
503.25	7.568	1659.42	45.0620	2425.24	69.8234	3352.12	100.0574
549.96	9.085	1767.66	48.6114	2509.44	72.5582	3392.51	101.3746
597.17	10.603	1820.31	50.3144	2550.83	73.9099	3432.87	102.6980
689.74	13.645	1871.24	51.9765	2591.86	75.2525	3473.62	104.0283
736.33	15.169	1921.61	53.6016	2632.79	76.5869	3554.84	106.7131
783.97	16.697	1970.56	55.1935	2673.29	77.9139	3596.89	108.0694
923.08	21.2144	2018.96	56.7552	2754.14	80.5491	3638.61	109.4363
1025.88	24.5439	2066.65	58.2894	2794.57	81.8588	3680.87	110.8147
1117.04	27.4946	2113.80	59.7987	2874.07	84.4661		
1200.17	30.1783	2159.80	61.2852	2913.56	85.7651		
1277.26	32.6612	2205.49	62.7508	2992.84	88.3572		

En la anterior tabla los canales y ángulos marcados en rojo corresponden a reflexiones del docosanoato de plata. En negro, los correspondientes al NAC. En referencia al número de canales, se puede comprobar que no son números enteros como sería lógico. Esto es debido a que la asignación de este ángulo es resultado del ajuste de perfil utilizando la función pseudo-Voigt. Ahora ya se puede proceder a hacer la representación gráfica de la relación 2θ -canal, añadiendo la mezcla NAC+docosanoato de plata (Figura 22).

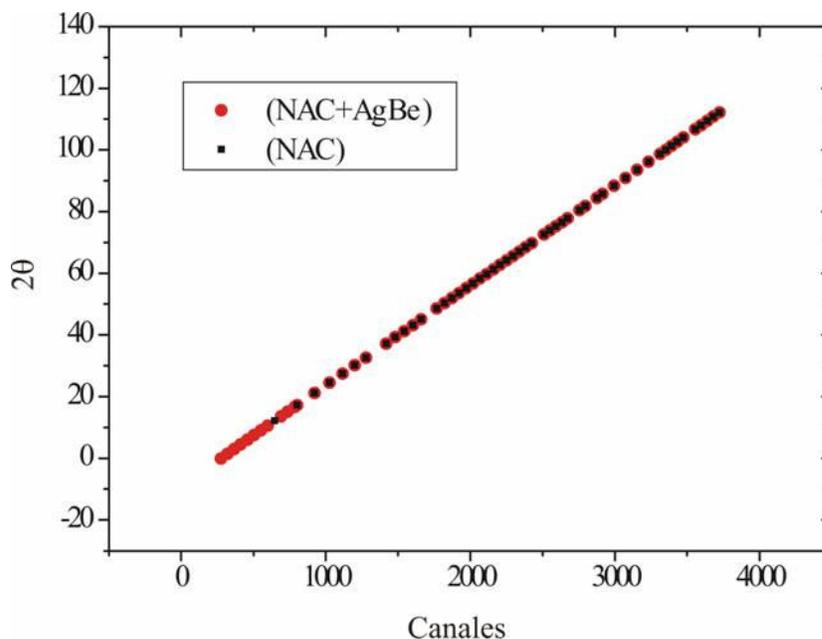


Figura 22. Relación lineal ángulo-canal del NAC solo y la mezcla NAC+docosanoato de plata.

Relación $\Delta 2\theta$ -canal: una vez determinada la correspondencia 2θ -canal, se calcula la diferencia entre el 2θ calculado a partir de la recta anterior y el ángulo teórico para cada canal. Las diferencias ($\Delta 2\theta$), se representan en función del canal y después se puede hacer una interpolación (normalmente la interpolación cúbica), con todos los puntos y así podemos obtener un valor de $\Delta 2\theta$ para cada canal del detector. Una representación de esta relación se puede ver en la figura 20, para el patrón del NAC y NAC+docosanoato de plata. Las pequeñas diferencias que se observan en los puntos correspondientes al NAC (altos ángulos) son debidas a las variaciones del detector en el tiempo. De todas formas, se puede comprobar como el docosanoato ayuda a tener una mayor determinación de las diferencias en 2θ para ángulos bajos ya que tenemos más puntos.

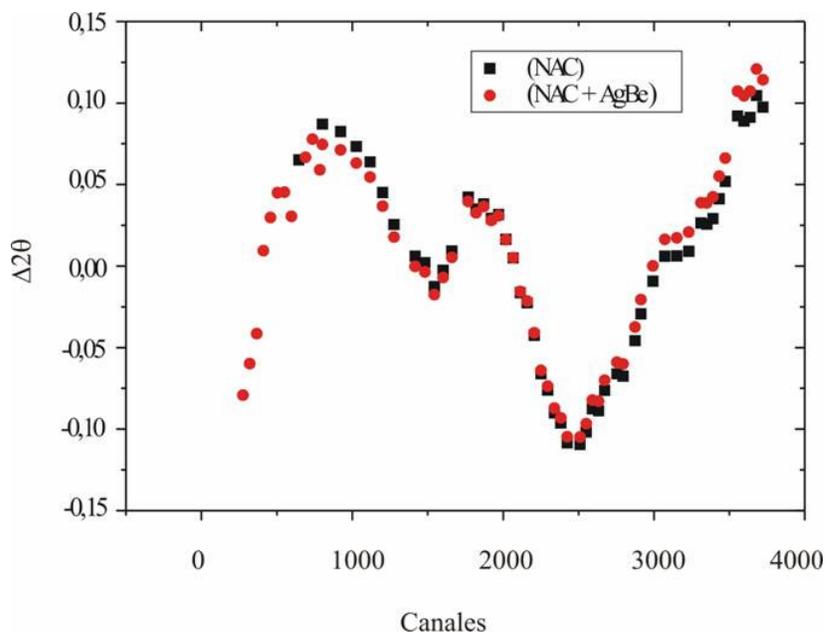


Figura 23. Relación $\Delta 2\theta$ -canal.

I.4.3 Determinación de estructuras cristalinas a partir de difracción de polvos

El “arte” de resolver estructuras cristalinas a partir de difracción de polvos ha sufrido un extraordinario avance en los últimos 15 años. Antes de 1990, eran muy pocas las estructuras cristalinas desconocidas que habían sido resueltas directamente a partir de difracción de polvos y pocos casos se pueden encontrar que son el resultado de esfuerzo y perseverancia no de la aplicación de una metodología sistemática. Hoy la situación es completamente diferente, ya que hay una enorme cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos que han sido resueltos a partir de difracción de polvos. Esto se debe a los enormes desarrollos que se han registrado en instrumentación, en tecnología computacional y en software para el tratamiento de datos. De todos modos, el camino hacia la resolución exitosa de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos, no es tan directo y rutinario como lo es a partir de datos de difracción de monocristales. Desafortunadamente la determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos es mucho más difícil que a partir de monocristales. Esto está asociado casi enteramente al colapso de la información cristalográfica tri-dimensional en la única dimensión que posee el patrón de difracción de polvos (Intensidad vs. Ángulo de difracción). El enorme solapamiento de los picos de difracción y la consecuente imposibilidad de asignar intensidades correspondientes a cada una de las reflexiones hkl crea un problema particular en la

determinación de una celda unidad y en la aplicación de los tradicionales “método directo” y “método de Patterson”.^{36, 37} De todas maneras, como se menciona previamente, con los avances de instrumentación y el desarrollo de algoritmos acoplados a una gran capacidad computacional, se han estado resolviendo últimamente estructuras con más de 50 átomos independientes en la celda unidad.

¿Por qué usar difracción de polvos para resolver una estructura si el método de monocristal es tanto más directo? La respuesta es simple: hay muchos materiales para los cuales no se pueden obtener datos de monocristal con facilidad. Si los datos de monocristal se pueden obtener con relativa facilidad, luego la resolución de la estructura se debe hacer por dicho método. La potencialidad de los métodos de polvos aparece justamente en aquellos casos en los cuales los materiales están disponibles con facilidad sólo como polvos y que la obtención de monocristales puede llegar a ser extremadamente demandante en tiempo y esfuerzo o aún peor, imposibles de obtener. También se puede tener el caso de materiales que aún estando disponibles como monocristales, se hace necesario su estudio “in situ” en su forma de aplicación práctica, como puede ser el caso de los catalizadores con estructuras de zeolitas. Hay muchas áreas en las cuales la determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos ha tenido un impacto mayor. Claramente, el área de nuevos materiales y compuestos de interés farmacéutico se han favorecido ampliamente con estos desarrollos.^{36, 37}

I.4.3.1 Pasos para la determinación de estructuras cristalinas a partir de difracción de polvos.

Existen en la literatura diversos “reviews” sobre el proceso de determinación de estructuras cristalinas a partir de polvos.³⁸⁻⁴⁰ En su mayoría coinciden en que el proceso puede ser convenientemente separado en una serie de pasos:

1. Determinación de la celda unidad
2. Descomposición del patrón de difracción e intensidades integradas.
3. Asignación de un grupo espacial a partir de las ausencias sistemáticas.
4. Determinación del modelo estructural de partida.
5. Refinamiento del modelo estructural, típicamente por Análisis Rietveld.

El paso 1, la “indexación” del patrón de difracción de polvos para determinar de esta manera la celda unidad, se lleva a cabo normalmente por métodos de “autoindexado”, para lo cual hay en el presente un gran número de programas de computación muy potentes. Entre los más importantes se encuentran: ITO⁴¹, TREOR⁴² y DICVOL⁴³. El punto clave es que el éxito en esta etapa de “autoindexado” depende fuertemente de la calidad de los datos tomados. En la práctica, con una alineación cuidadosa del instrumento y una determinación exacta de la posición de los picos de difracción, muy pocas determinaciones de estructuras pueden fracasar en este punto. Generalmente es aconsejable la toma de datos de radiación sincrotron de alta resolución.

El segundo paso de la determinación estructural, la descomposición del patrón de difracción e intensidades integradas individuales (I_{hkl}) es frecuentemente el más desafiante de todos los pasos, porque es aquí donde surgen ambigüedades debido al solapamiento de los picos de difracción. Tal solapamiento puede ser accidental o puede ser una consecuencia de la simetría (p. ej. Solapamiento exacto de ciertas reflexiones no equivalentes en sistemas cristalinos de alta simetría). Existen un gran número de poderosas estrategias de un solo paso que han sido desarrolladas para encarar este proceso, que están incorporadas en programas computacionales tales como: ALLHKL⁴⁴, WPPF⁴⁵, GSAS⁴⁶, FULLPROF⁴⁷ y EXTRA⁴⁸. El desarrollo temprano en esta área debido a Pawley⁴⁴, estuvo basado en el procedimiento de “ajuste” Rietveld, en el cual se ajustan además de las intensidades integradas, los parámetros de red y los parámetros de perfil. El método de Le Bail⁴⁹ está relacionado con el de Pawley, pero de alguna manera es más robusto en el tratamiento de los solapamientos de los picos de difracción.

A partir del paso tres, en algunos casos el análisis puede reflejar los pasos que se siguen en la determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de monocristal. En el paso tres se pueden asignar los posibles grupos espaciales a partir de las ausencias sistemáticas, aunque en casos de incertidumbre puede ser útil realizar la descomposición del patrón de difracción en un número de grupos espaciales alternativos. Estas incertidumbres son también una consecuencia del alto solapamiento de los picos de difracción que se observa en patrones de difracción de polvos. De todas maneras, las incertidumbres pueden mantenerse (como lo hacen también en los métodos de monocristal), en cuyo caso deberán ser resueltas en el proceso de determinación del modelo estructural o del refinamiento Rietveld.

El paso 4 puede ser subdividido en tres grandes sub-grupos a) Métodos en el espacio recíproco; 4b) Métodos en el espacio directo o 4a) una combinación de los dos anteriores:

El paso 4a es un exacto reflejo de los métodos de monocristales: se debe resolver el problema de la fase, lo cual se consigue por medio de los métodos Directo o de Patterson. La selección del método, al igual que para monocristales, está dictada por la naturaleza química del material. Existen un cierto número de códigos que han sido adaptados es la metodología de monocristal a la de polvos, entre otros figuran: EXPO⁵⁰ y SIMPEL.⁵¹ Como con las metodologías de monocristal, problemas con átomos livianos normalmente deberán ser resueltos por métodos Directos mientras que para estructuras que contienen átomos pesados será más adecuado utilizar el método Patterson. La principal dificultad es que, aún de que no haya ambigüedades debidas al solapamiento de picos, el conjunto de intensidades integradas (I_{hkl}) será considerablemente más pequeño que aquel obtenido para un monocristal y consecuentemente el problema de la fase será más difícil de resolver. A pesar de esto es aún posible determinar estructuras bajo estas condiciones desfavorables.

El paso 4b, el cual es una alternativa al paso 4a, está siendo utilizado cada vez con mayor frecuencia en la resolución de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos. La mayor parte de los métodos de resolución en el espacio directo comprenden los denominados métodos de optimización global.⁵² Los métodos tradicionales discutidos en el paso 4a, presentan la dificultad de que necesitan obtener mapas de densidad electrónica de resolución atómica de alta calidad, los cuales a veces son muy difíciles de obtener con difracción de polvos debido al excesivo solapamiento de los picos de difracción. Esto hace en algunos casos, que la localización de posiciones atómicas a partir de mapas de densidad electrónica sea sumamente compleja. Una manera de evadir este problema, es la utilización de métodos en el espacio directo. En estos métodos, se realizan ajustes en el espacio directo, de un modelo estructural de prueba, de manera tal de minimizar una función de costo que puede estar definida de diferentes maneras, pero que tiene como condición necesaria que sea mínima para la estructura real.

Las funciones de costo más utilizadas en la literatura son aquéllas basadas en la energía de red,⁵²⁻⁵⁶ la diferencia entre los difractogramas experimental y calculado PSSP,⁵⁷ una combinación entre ambas⁵⁸ o alguna figura de mérito definida a partir de la desviación de sus valores experimentales de parámetros tales como longitudes y ángulos de enlace.^{59, 60}

Otra aproximación a este problema es la propuesta de Harris,⁶¹ que busca el modelo estructural a través de una exploración del espacio de las fases sin realizar una minimización.

El método de optimización global más usado para llevar a cabo la minimización es el templado simulado.⁵⁴⁻⁵⁸ Aunque recientemente ha sido usado para tal fin el método del algoritmo genérico⁵⁹ ó el método del pivote.^{53, 54}

Finalmente, una vez obtenido el modelo estructural por los pasos previamente descritos, sólo resta realizar su refinamiento, lo cual, en el caso de la difracción de polvos se realiza por análisis de Rietveld utilizando algunos programas más populares como FULLPROF,⁴⁷ GSAS.⁴⁶

Un resumen de los pasos a seguir para la resolución *ab initio* de estructuras cristalinas a partir de difracción de polvos es la propuesta por Reinaudi,⁵⁴ la cual se puede ver en la figura 24.

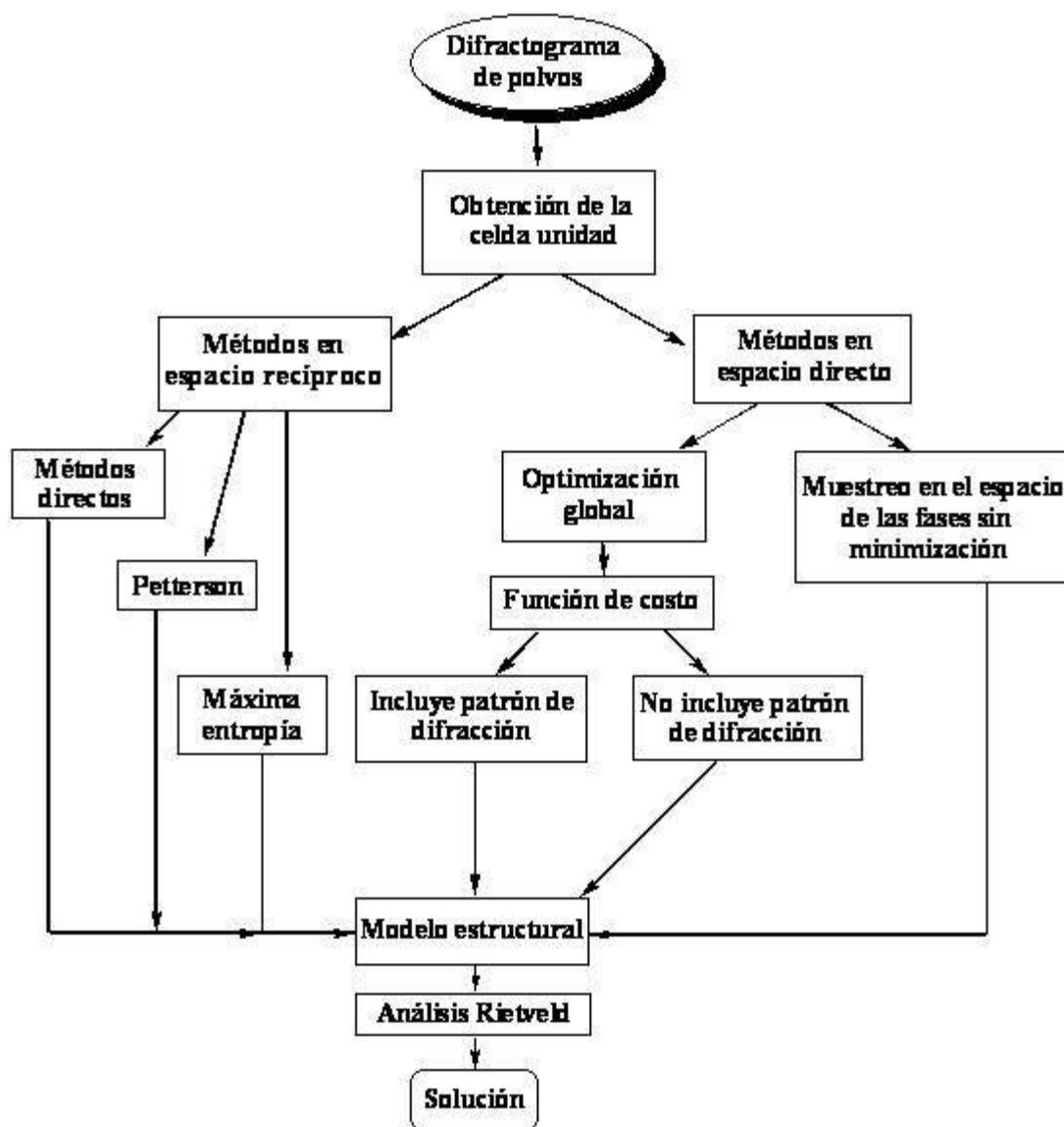


Figura 24. Esquema de los diferentes procedimientos a seguir para la resolución de una estructura cristalina a partir de datos de difracción de polvos.

I.4.3.2 Método de templado simulado

El método de templado simulado,⁶² es un método de optimización global basado en el método de Montecarlo, con la aproximación de Metrópolis.⁶³

En la esencia de este método hay una analogía con la termodinámica, especialmente con la manera en que los líquidos se congelan y cristalizan, las soluciones cristalizan o los metales se enfrían y se templan. En el caso particular de un líquido a altas temperaturas, sus partículas

constituyentes unas con respecto de otras, si el líquido es enfriado lentamente, las partículas pierden su movilidad térmica y son capaces de agregarse en un arreglo ordenado para formar un cristal. Este cristal representa el estado de menor energía del sistema. Si el líquido es enfriado rápidamente, no alcanza este estado de mínima energía, sino que acaba en un estado policristalino o amorfo con una energía algo más alta (un estado metaestable). La esencia del proceso es el *enfriado lento*, que da tiempo para la redistribución de las partículas conforme pierden movilidad. Esta es la definición técnica de *templado* y es esencial para asegurarse que se alcanza un estado de baja energía.

La forma de llevar a cabo dicha analogía es la siguiente: se comienza por realizar una exploración del espacio de las fases a una cierta temperatura utilizando el método de Metrópolis.⁶³ Después de un cierto número de pasos a esa temperatura, una vez que se ha alcanzado el equilibrio térmico, la temperatura desciende a una cierta cantidad. A esa nueva temperatura, se realiza una nueva exploración del espacio de las fases hasta que el equilibrio se alcanza nuevamente. A cada paso, con el sistema en el estado i , se genera un intento de transición entre el estado i y un estado j . Luego se evalúa la probabilidad de transición. Esta probabilidad será igual a la unidad si la energía del nuevo estado j es menor que la energía del estado i , y será igual a $\exp(-\Delta E_{ij} / k_B T)$ si la energía del estado j es mayor que la del estado i . Como puede observarse, a $T > 0$ hay una probabilidad finita de aceptar una transición que implique disminución de la energía que se acepta siempre. Sin embargo, esta probabilidad de aceptar una transición que implique un aumento en la energía disminuye al descender la temperatura, que es, a fin de cuentas, el parámetro que regula el tamaño de la región del espacio de las fases accesibles al sistema. Esta paulatina disminución de la temperatura va confinando al sistema hacia lo que, si el proceso ha sido exitoso, debería ser el mínimo global de la función a minimizar.

La clave del procedimiento está en que el sistema tiene $T > 0$, probabilidades de aceptar movidas que impliquen aumento de la energía, lo cual le permite al sistema escapar de mínimos locales.

La aplicación del método es totalmente general, no sólo se restringe a sistemas termodinámicos. En el caso más general, para aplicar este método se deben especificar los siguientes elementos.

- a) Una descripción de las posibles configuraciones del sistema.
- b) Un generador de cambios aleatorios en la configuración. Esto equivale a especificar la matriz subyacente a la cadena de Markov.
- c) Una función de costo E , análoga a la energía, cuya minimización es el objetivo del procedimiento.
- d) Un parámetro de control T , análogo a la temperatura, junto con un esquema de templado, que determina la forma en que la temperatura desciende conforme procede la simulación.

Hay mucho de sutileza dependiente de cada problema en particular para elegir un esquema de templado. El más utilizado es el dado por $T_{n+1} = \alpha T_n$, con $0 < \alpha < 1$.

El valor adecuado de α , así como el número de pasos a cada temperatura también dependen enormemente de cada problema en particular y deben ser determinados en cada caso.

I.4.3.3 El método de Rietveld

La disposición en el espacio de las moléculas ayuda al conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los materiales moleculares. Esta información se puede obtener a partir de experimentos de difracción o difusión de electrones, neutrones o radiación electromagnética. Normalmente estos estudios se llevan a término utilizando la difracción de rayos-X con muestra monocristalina; esto implica obtener monocristales de la sustancia que se quiere estudiar. Desgraciadamente, no todas las sustancias cristalizan dando cristales de un tamaño suficiente para ser estudiadas y, en estos casos, sólo se dispone de polvo cristalino. Así, la información de la celda recíproca se ve reducida considerablemente a dos dimensiones en la escala 2θ y, por eso, se trata de obtener la máxima información estructural a partir del diagrama de polvos mediante los métodos de análisis de perfil.

Lo más remarcable de los métodos de análisis de perfil es que consiguen, mediante un análisis del perfil completo, obtener una información de la estructura cristalográfica. Al principio, Rietveld⁶⁴ aplicó este método para la difracción de neutrones. El hecho que los picos de difracción obtenidos con la difracción de neutrones tengan mayoritariamente una forma simétricamente gaussiana, facilitó la aplicación de los métodos de afinamiento de perfil.

La aplicación de este método para la difracción de rayos-X ha tenido un desarrollo más lento, a causa de la naturaleza no simétrica o no gaussiana de las reflexiones. Malmros & Thomas⁶⁵ y Young⁶⁶, fueron los primeros en aplicar este método para los datos de difracción de rayos-X. En los últimos años, este método ha evolucionado mucho y ahora ya se pueden incorporar nuevas opciones a los programas informáticos para ajustarse el máximo posible al perfil.

Pero el gran avance de este método fue el obtener las intensidades integradas para cada reflexión observada que hasta entonces no se podían determinar con precisión porque normalmente aparecían reflexiones superpuestas con otras. El método desarrolla unos procedimientos para extraer, con una función de perfil, las intensidades integradas mediante un ajuste de todas las reflexiones presentes en un espectro. Esto permite obtener una información estructural bastante detallada a partir de datos de difracción de rayos-X con muestra policristalina.

En este método, el objetivo es obtener el mejor ajuste mediante el refinamiento por mínimos cuadrados entre el perfil observado y un perfil calculado. Si consideramos y_i la intensidad observada en el punto i del espectro, este valor estará afectado por el modelo estructural que difracta, la geometría del instrumento, orientación y tamaño de los cristales. La cantidad minimizada en un refinamiento por mínimos cuadrados es el residual S_y , indicado en la ecuación 9:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (9) \quad \text{Ecuación 9}$$

Esta sumatoria se realiza para todos los puntos observados i ; w es igual a $1/y_{ci}$ donde y_{ci} es la intensidad calculada. Un difractograma está formado por diferentes picos que se identifican como las reflexiones individuales (simplificación de idea de perfil). Cada una de éstas se caracterizan por tener una altura, una posición, una anchura que disminuye a medida que nos alejamos del punto que marca la posición del pico y un área integrada que es proporcional a la intensidad de Bragg y_k (donde k expresa los índices de Miller correspondientes h, k y l). y_k es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura $|F|^2$. F está determinado según la expresión (10):

$$F_K = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \exp[-M_j] \quad (10) \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde N es el número de átomos de la celda unidad y f_j es el factor de difusión para el átomo j. M_j es un factor proporcional al desplazamiento térmico del átomo j, paralelo al haz incidente; el sumatorio de los exponenciales de estos factores térmicos para todos los átomos daría lo que se llama factor de temperatura. Las intensidades calculadas (y_{ci}) se determinan a partir de los valores $|F|^2$, calculados con el modelo estructural dado, más las contribuciones a la intensidad de las reflexiones vecinas y el fondo, según la expresión :

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (11) \quad \text{Ecuación 11}$$

donde S es el factor de escala, L_K es un término que contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad, ϕ es la función de perfil, P_K es la función que corrige la orientación preferencial, A es el factor de absorción a los rayos-X y y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i.

El factor de absorción A difiere en función de la geometría del instrumento utilizado. En la geometría de Bragg-Brentano normalmente es un factor constante, mientras que con otras geometrías depende del ángulo de difracción.

Para determinar la función de perfil (ϕ), será necesario conocer la función que genera un pico de difracción observado y diferenciar las contribuciones del instrumento y las de la misma muestra, en el pico de difracción. Las reflexiones que se ajustarán durante el refinamiento serán el producto de convolución de dos contribuciones más el fondo, tal y como se expresa en la ecuación 12.

$$h(x) = f(x) * g(x) + fondo \quad (12) \quad \text{Ecuación 12}$$

donde $h(x)$ es el perfil de difracción observado experimentalmente, $g(x)$ es el perfil de difracción debido al instrumento y $f(x)$ representa las contribuciones propias de la muestra. Paralelamente, la función instrumental $g(x)$ estará formada normalmente por una componente gaussiana y una lorentziana. Por lo tanto, tenemos que:

$$g(x) = g_G(x) * g_L(x) \quad (13) \quad \text{Ecuación 13}$$

Estas dos contribuciones instrumentales son debidas al ángulo de incidencia de los rayos-X. Igualmente, la función $f(x)$ dependiente de la muestra tendrá dos componentes: una gaussiana y la otra lorentziana:

$$f(x) = f_G(x) * f_L(x) \quad (14) \quad \text{Ecuación 14}$$

El símbolo * indica el producto de convolución entre dos funciones. Finalmente, la función que genera un pico de difracción observado ($h(x)$), sería:

$$h(x) = [g_G(x) * f_G(x)] * [g_L(x) * f_L(x)] \quad (15) \quad \text{Ecuación 15}$$

El perfil de difracción que observamos estará formado por contribuciones de tipo gaussiano y lorentziano, en diferentes proporciones según la geometría de difracción utilizada y el tipo de muestra.

Cada una de estas contribuciones (lorentziana y gaussiana) y otras dependen de unos parámetros que también son definitorios de los picos de difracción:

- Anchura a media altura o FWHM (Full-width-at-half-maximum): este parámetro depende del ángulo 2θ . Caglioti *et al.* predigieron una función experimental dependiendo del ángulo para FWHM:

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (16) \quad \text{Ecuación 16}$$

donde U, V i W son parámetros refinables. Existen dos parámetros más que son refinables y que se incorporan a la ecuación de anchura a media altura: la microdeformación (D_{ST}) y el tamaño de partícula (I_G). La ecuación 16, quedaría transformada en:

$$FWHM^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + I_G / \cos^2 \theta \quad (17) \quad \text{Ecuación 17}$$

De cualquier forma, existen otras funciones que se ajustan a $h(x)$, ver tabla 4

Tabla 4. Las funciones de perfil más utilizadas

Nombre de la función	Expresión
Gaussiana (G)	$\frac{C_0^{1/2}}{FWHM\pi^{1/2}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2 / FWHM^2)$
Lorentziana (L)	$\frac{C_1^{1/2}}{FWHM\pi} \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{FWHM^2}\right]}$
Lorentziana (modificada 1)	$\frac{2C_2^{1/2}}{FWHM\pi} \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{FWHM^2}\right]^2}$
Lorentziana (modificada 2)	$\frac{C_3^{1/2}}{2FWHM} \frac{1}{\left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{FWHM^2}\right]^{3/2}}$
pseudo-Voigt	$\eta L + (1 - \eta)G$ on $\eta = \eta_0 + X2\theta$
Pearson VII	$\frac{C_4}{FWHM} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2}{FWHM^2}\right]^{-m}$ on $m = A + B/2\theta + C/2\theta^2$
Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada	$\eta L + (1 - \eta)G$ on $\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3$ $q = \Gamma_L / \Gamma_i$ $\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^3 + \Gamma_L^5)^{0.2} = FWHM$ on $A = 2.69269 \quad B = 2.42843$ $C = 4.47163 \quad D = 0.07842$ $\Gamma_G = (U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + Z/\cos^2\theta)^{1/2}$ $\Gamma_L = X \tan\theta + Y/\cos\theta$

Los valores de los parámetros C que se introdujeron en la tabla anterior, se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 5. Parámetros C de las funciones de perfil

Valor del parámetro C
$C_0 = 4 \ln 2$
$C_1 = 4$
$C_2 = 4(2^{1/2} - 1)$
$C_3 = 4(2^{2/3} - 1)$
$C_4 = \frac{2m(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{(m - 0.5)\pi^{1/2}}$

La función pseudo-Voigt introduce un parámetro η que es refinable según una relación lineal con 2θ , con los parámetros η_0 y X como variables. La función Pearson VII tiene otro parámetro, m , que se refina también según una relación lineal de 2θ , con las variables A , B y C . Finalmente, la función de Thompson-Cox-Hastings (TCH-Pseudo-Voigt) va a depender de los parámetros U , V , W y Z (para la componente gaussiana, y de X e Y para la lorentziana, siendo todos ellos parámetros refinables.

- La geometría que se utiliza normalmente es la de Bragg-Brentano que produce una asimetría de los picos de difracción para ángulos pequeños que se puede corregir según dos modelos, el de Berar & Baldinozzi⁶⁶, y el de Howard⁶⁷.

$$A = 1 + \frac{P_1 F_a(z) + P_2 F_b(z)}{\tan \theta} + \frac{P_3 F_a(z) + P_4 F_b(z)}{\tan 2\theta} \quad (18) \quad \text{Ecuación 18}$$

$$z = \frac{2\theta_i - 2\theta - shift}{FWHM} \quad (19) \quad \text{Ecuación 19} \quad F_a(z) = 2z \exp(-z^2) \quad (20) \quad \text{Ecuación 20}$$

$$F_b(z) = 2(2z^2 - 3)F_a \quad (21) \quad \text{Ecuación 21}$$

$$\omega(x) = \frac{7g(x) + 32g(x + c_2 P) + 12g(x + c_3 P) + 32g(x + c_4 P) + 7g(x + c_5 P)}{90} \quad (22)$$

Ecuación 22

$$x = 2\theta_i - 2\theta - shift \quad \cot an(2\theta) = 16c_2 = 4c_3 = 16/9c_4 = c_5$$

En el primer modelo, la asimetría se corrige refinando cuatro parámetros independientes (P_1 , P_2 , P_3 , P_4). El término $\Delta 2\theta$ incluye las correcciones del cero del difractor, por desplazamiento de la muestra y por transparencia. En el segundo modelo, el perfil se obtiene como superposición de cinco funciones de perfil calculadas en los puntos desplazados. En este último caso, sólo se afina el parámetro P .

- La corrección "del cero" es aquella que causa el desplazamiento sistemático de las reflexiones, por un emplazamiento incorrecto de la muestra o por la naturaleza de la propia muestra. El método de Rietveld corrige los errores provocados por el desplazamiento del

plano de difracción de la muestra y por la transparencia de la muestra. Este último fenómeno proviene de un coeficiente de absorción lineal bajo, característico de muchos compuestos orgánicos como los que aquí se estudian. Teóricamente, estos errores se pueden corregir según la geometría del difractómetro utilizado y el coeficiente de absorción lineal en el caso del desplazamiento causado por la baja absorción de la muestra (ver ecuaciones 23-27):

$$\Delta 2\theta = \frac{-2s}{R} \cos \theta \quad (23) \quad \text{Ecuación 23}$$

Desplazamiento de la muestra para la geometría de Bragg-Brentano.

$$\Delta 2\theta = \frac{1}{2\mu R} \sin 2\theta \quad (24) \quad \text{Ecuación 24}$$

Desplazamiento por transparencia de la muestra para la geometría de Bragg- Brentano.

$$\Delta 2\theta = \frac{e}{R} \cos \theta \quad \Delta 2\theta = \frac{e}{R} \sin 2\theta \quad (25) \quad \text{Ecuación 25}$$

Descentrado de la muestra para la geometría de Debye-Scherrer.

$$\Delta 2\theta = \frac{r}{R} \cos \theta \quad (26) \quad \text{Ecuación 26}$$

Desplazamiento por transparencia de la muestra para la geometría de Debye-Scherrer.

En las anteriores ecuaciones, μ es el coeficiente de absorción lineal de la muestra y e es la excentricidad del cono producido por descentralización de la muestra. Además, experimentalmente, el desplazamiento se puede determinar con un patrón interno de la muestra. Para eso, se deberá procurar que el patrón presente picos en todo el rango 2θ que se quiera estudiar y que estos no se solapen con los de la muestra.

- Otra corrección es la debida a la orientación preferencial de la muestra. La orientación preferencial es uno de los problemas que más preocupan ya que tiene consecuencias muy negativas en las precisiones de los parámetros estructurales que se obtienen del refinamiento. Existen pocas muestras que no presenten este efecto. Una forma de estimar si una muestra presenta orientación preferencial o no es la comparación entre diferentes difractogramas obtenidos con diferentes geometrías instrumentales. Normalmente, y a causa de la disposición plana de la muestra, la geometría de Bragg-Brentano favorecerá la orientación en nuestras muestras (el eje más largo se orienta paralelo al plano de difracción). De todas formas, los

programas que utilizan el método de Rietveld incluyen la posibilidad de corregir la orientación preferencial. La mayor parte de las correcciones por orientación preferencial se basan en una aproximación a la distribución de densidades de cristalitas orientados específicamente mediante una función de uno o dos parámetros refinables. Existen dos funciones que permiten modelizar la orientación preferencial:

$$P_{hkl} = \exp(-G_1 \alpha_{hkl}^2) \quad (27)^{68} \quad \text{Ecuación 27}$$

$$P_{hkl} = (G_1^2 \cos^2 \alpha_{hkl} + (1/G_1) \sin^2 \alpha_{hkl})^{-3/2} \quad (28)^{69} \quad \text{Ecuación 28}$$

En las que G_1 es un parámetro refinable y α_{hkl} es el ángulo entre d_{hkl}^* y la dirección del eje largo (cristal fibroso o tabular, como en nuestros casos). Según el valor que toma G_1 durante el refinamiento, tenemos una idea del hábito de los cristales de la muestra. Durante el refinamiento, se necesita introducir la dirección de orientación preferencial de la muestra que se puede deducir de forma aproximada observando si todas las reflexiones de una misma familia presentan una intensidad anómala.

De las dos funciones de orientación preferencial citadas, la más utilizada actualmente es la llamada de March-Dollase porque considera el fenómeno de la difusión.

- Fondo: cualquier espectro de difracción incluye la difusión coherente de la parte cristalina ($I_{cx}(Q)$), la difusión incoherente del fondo (difusión incoherente, difusión producida por el aire, difusión térmica), $I_b(Q)$ y la difusión producida por posibles componentes no cristalinos de la muestra ($I_{nc}(Q)$). El término Q se refiere a la magnitud del vector de difusión ($Q=4\pi\sin\theta/\lambda$). Por lo tanto, las intensidades del fondo que podemos observar pueden ser expresadas como la suma de todas las difusiones:

$$I_{obs}(Q) = [I_{cx}(Q) + I_b(Q)] + I_{nc}(Q) \quad (29) \quad \text{Ecuación 29}$$

La difusión producida por los componentes no cristalinos se puede expresar como funciones de interferencia desarrolladas a partir de interacciones de corta distancia entre los átomos que conforman la muestra. Para eliminar la contribución de la intensidad del fondo existen varias formas de proceder, todas basadas en la simulación del fondo (su intensidad) en todos los puntos del difractograma:

- ✓ Interpolación lineal de n puntos: en el momento del análisis del difractograma, se introducen una serie de puntos que interseccionan con el fondo. El programa utiliza estos puntos para hacer una interpolación lineal entre ellos y sustraer la intensidad producida por este fondo. Este método es útil cuando el fondo tiene una forma compleja y es el que nosotros utilizamos en general para todos los difractogramas realizados con cualquier geometría.
- ✓ Polinomio de grado n: se asigna un polinomio que representa el fondo. El programa ajusta los términos independientes del polinomio. El polinomio tiene la forma siguiente:

$$I_{bi} = \sum_j B_n \left(\frac{2\theta_i}{2\theta_o} - 1 \right)^n \quad (30) \quad \text{Ecuación 30}$$

donde $2\theta_o$ es el origen del polinomio (también nombrado como BKPOS), I_{bi} es la intensidad observada del fondo, n es el grado del polinomio y B_n son términos independientes del polinomio que se tienen que ajustar.

- ✓ Fórmula de Debye: se utiliza para describir los perfiles de difracción en los que la contribución del fondo proviene en gran parte de un cuerpo no cristalino, isótropo y estadísticamente homogéneo. Cuando este cuerpo está compuesto por un conjunto de grupos idénticos de átomos con una geometría conocida pero con orientación y posición aleatorias, el fondo puede ser modelizado, igual que en la ecuación anterior, así:

$$I_{ci} = \sum_j Bc_j \frac{d_j \sin Q_i}{d_j Q_i} \quad (31) \quad \text{Ecuación 31}$$

donde Bc_j son términos independientes para ajustar junto con d_j que representan las distancias interatómicas medias entre los átomos que forman los grupos³³. En condiciones favorables se puede obtener una estimación de las distancias interatómicas del cuerpo cristalino a partir del ajuste del fondo.

- ✓ Se pueden realizar otros tipos de correcciones para hacer el refinamiento de perfil, como consecuencia de lo cual también se aumenta el número de parámetros refinables. Algunas de estas correcciones suplementarias son:
 - ✓ Corrección por tamaño de partícula: afecta la anchura de pico difractado, cuando más pequeño sea el tamaño de cristal, más ancho será el pico. También será inversamente proporcional al $\cos \theta_{hkl}$.

- ✓ Corrección por microdeformaciones: dependerá de un parámetro de deformación cristalina (ϵ) y de la $\tan \theta_{hkl}$.
- ✓ Microabsorción: afecta sobretodo en estudios cuantitativos de difractogramas ya que una de las fases puede quedar camuflada (provocando intensidades erróneas) a causa de su elevada absorción.

Todas estas correcciones involucran parámetros refinables, además de los que caracterizan la función de perfil. En la tabla 6 se resumen todos los parámetros susceptibles de ser refinados:

Tabla 6. Parámetros ajustables en un refinamiento por el método de Rietveld.

Parámetros refinables simultáneamente	para cada fase presente (el número de parámetros refinables se multiplicará por el número de fases presentes)	Parámetros atómicos coordenadas atómicas (x, y i z) parámetro térmico isotrópico (B) o anisotrópicos factor de ocupación atómico (N)
		Factor de escala (para refinamiento estructural)
		Parámetros de anchura de pico (FWHM)
		Parámetros de celda
		Factor de temperatura
		Parámetros de orientación preferencial
		Tamaño de partícula y microdeformaciones
		Extinciones
	Perfil (parámetros globales)	Perfil instrumental
		Parámetros de asimetría
		Fondo
		Longitud de onda (λ)
		Absorción
		Transparencia de la muestra
		Desplazamiento de la muestra respecto el plan de difracción o corrección del cero

El proceso de refinamiento por el método de Rietveld consiste en ajustar los parámetros variables hasta que S_y (ver ecuación 9) haya sido minimizado. Se minimiza la suma de los cuadrados de las diferencias entre las intensidades observadas y las calculadas en cada punto i del espectro. En otras palabras, se trata de conseguir la mejor convergencia entre el diagrama calculado y el observado. Pero un buen ajuste dependerá directamente de si el modelo introducido es el más adecuado, y si se llega al mínimo global y no a uno local. Se necesitan diversos índices de acuerdo para comprobar si el ajuste es óptimo y determinar si podemos dar por terminado el proceso. Utilizando la nomenclatura de los cristalógrafos de difracción de rayos-X por monocristal, se adaptaron algunos de los valores "R". Los índices "R" que más se utilizan en el método Rietveld son: R_{wp} ("R-weighted pattern") y R_p ("R-pattern").

El R_{wp} es el que tiene más significado matemático ya que su numerador es la cantidad que minimiza el algoritmo y proporciona una buena indicación sobre el progreso del refinamiento:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_{ci}^2} \right\}^{1/2} \quad (32) \quad \text{Ecuación 32}$$

donde w_i es el peso específico de la intensidad observada, y_i es la intensidad observada en el punto i (2θ), e y_{ci} la intensidad calculada. En cambio, el índice de acuerdo R_p no considera el peso de las intensidades observadas w_i :

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (33) \quad \text{Ecuación 33}$$

Existe otro índice que sirve como indicador de cual es el valor mínimo que pueden alcanzar los valores de "R" para validar el refinamiento. Este índice es el que en inglés se llama "R-expected" (R mínimo esperado), y su expresión es la siguiente:

$$R_e = \left\{ \frac{(N - P + C)}{\sum w_i y_{ci}^2} \right\}^{1/2} \quad (34) \quad \text{Ecuación 34}$$

donde N es el número de puntos observados, P es el número de parámetros refinables y C el de las restricciones que se pueden introducir.

Otro índice útil es χ^2 o, traducido literalmente del inglés, bondad de ajuste ("goodness of fit"). Su expresión viene dada en la ecuación 35.

$$\chi^2 = \left\{ \frac{S_y}{(N - P + C)} \right\}^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (35) \quad \text{Ecuación 35}$$

Un valor de χ^2 igual o menor a 1.3 (entre 1.3 y 1), normalmente es indicativo de un buen refinamiento. De todas maneras, un valor de χ^2 inferior a 1 no es indicativo de un refinamiento muy bueno, sino que indica que se intentaron ajustar demasiadas variables en relación a la calidad de los datos que se obtienen. Un valor de χ^2 demasiado bajo también puede obtenerse cuando el valor R_e es alto (debido a un tiempo de adquisición demasiado corto), y cuando R_{wp} es bajo (el fondo fue modelado con valores demasiado altos y, realizando una interpolación de puntos sin demasiadas singularidades o extrayendo un polinomio de bajo grado). Por eso, un buen refinamiento siempre será fruto de la explotación de un difractograma con una buena estadística de intensidades detectadas y una determinación del fondo muy exacta: por ejemplo, en el caso del método por interpolación de puntos; cuantos más puntos se consideren, mejor.

Podemos citar también dos índices más: el R de Bragg (R_B) y el R factor de estructura (R_F). Estos dos últimos R son los más cercanos a los utilizados en difracción de rayos-X con muestra monocristalina, ya que sus expresiones no se basan en las intensidades observadas, sino en las integradas, que dependen directamente del modelo estructural introducido. Éstos son útiles porque son insensibles a los errores que puedan existir en la parte del perfil donde no hay reflexiones de Bragg relacionadas con la fase que se está estudiando. Las expresiones del R_B y del R_F son:

$$R_F = \frac{\sum | (I_{hkl,obs})^{1/2} - (I_{hkl,calc})^{1/2} |}{\sum (I_{hkl,obs})^{1/2}} \quad (36) \quad \text{Ecuación 36}$$

$$R_B = \frac{\sum | I_{hkl,obs} - I_{hkl,calc} |}{\sum I_{hkl,obs}} \quad (37) \quad \text{Ecuación 37}$$

En las ecuaciones 36 y 37, las I son las intensidades integradas y se diferencian de las y (que las utilizamos para describir el significado de R_p y R_{wp}) en que las primeras sólo representan las intensidades que pertenecen a una reflexión de la fase estudiada, es decir, a las contribuciones de Bragg. Estos últimos valores de intensidad (para R_B y R_F) no consideran todos los puntos que componen el perfil, sólo computarán aquellas reflexiones a las que se le puedan asignar un índice (hkl). Se obtendrán tantos R_B y R_F como fases haya en el perfil. Los R_p , R_{wp} y el χ^2 son índices de acuerdo al fruto del estudio "step-to-step" de todo el perfil, son índices globales. La intensidad integrada se calcula de la siguiente manera, sin utilizar funciones de perfil⁵¹

$$I_{hkl} = I_{hkl,calc} \sum_i \frac{w(2\theta_i - 2\theta_{calc})(I_{obs,i} - B_i)}{I_{calc,i} - B_i} \quad (38) \quad \text{Ecuación 38}$$

donde B_i es la contribución del fondo y la $I_{hkl,calc}$ es la intensidad calculada de esa reflexión de una fase en concreto para el modelo estructural introducido. Cada una de las I_i es la contribución a la intensidad total integrada asignada para la reflexión hkl .

Como se puede deducir de la descripción de este conjunto de índices, el criterio numérico para establecer si el refinamiento es bueno o no, se debe tomar con precaución. El mejor método para establecer la validez es la inspección directa del gráfico donde se observe el perfil observado y el calculado. Un ejemplo clarificador de esto podría ser el caso en el que, después de haber realizado el refinamiento, se puede obtener un valor de R_B óptimo y un R_{wp} demasiado alto; la justificación puede ser sencillamente que el modelo es bueno pero aparecen reflexiones que se pueden asignar a otra fase proveniente del porta muestras o debido a la existencia de impurezas. De hecho, en este caso, aunque R_{wp} sea elevado, el modelo que se extrae puede ser correcto. Por eso sólo se podrá confirmar a partir del registro de diferencia entre el diagrama experimental y el calculado.

I.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I.5.1 PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS α,ω -ALCANODIOLES a-j

I.5.1.1. TERMOGRAMAS CARACTERÍSTICOS

A diferencia de los gráficos representados a partir del calorímetro PERKIN ELMER DSC-7, en el calorímetro METTLER-TOLEDO DSC822^e el pico exotérmico se representa hacia la parte superior del gráfico, esto debido al software asociado a este último equipo, en el cual se llevaron a cabo todos los experimentos de los dioles.

A partir de los datos obtenidos del calorímetro, estos se procesaron mediante la hoja de cálculo del programa ORIGIN y se representan para todos los casos tres líneas que se identifican entre sí mediante distintos colores, indicativos del proceso llevado a cabo sobre el diol en cuestión. Para el caso de la fusión inicial la línea representativa se ilustra en color azul, el pico exotérmico (cristalización) se muestra en color rojo y la segunda fusión (posterior a la cristalización) se indica en color verde. Las letras C y L dispuestas a los costados de los picos de fusión y cristalización representan el estado sólido cristalino y líquido respectivamente.

I.5.1.2 1,4-BUTANODIOL

La primera fusión muestra sólo un pico ancho, que corresponde a la transición del estado cristalino a líquido (Figura 25 en color azul) con un valor de ΔH_{fus} de 16.94 ± 1.19 kJ/mol a 291.49 ± 0.7 K.

La cristalización, se muestra en color rojo (Figura 25) y representa la transición de líquido a cristal. El pico es mucho más fino y agudo que el de las fusiones, debido a la buena dispersión del líquido sobre el crisol de aluminio en el que se lleva a cabo el análisis. Presenta valores de ΔH_{crist} 15.96 ± 0.5 kJ/mol a 243.15 ± 0.6 K. El rango de temperatura entre la fusión y cristalización, es debida al fenómeno de histéresis.

La segunda fusión, que se refiere a un calentamiento posterior a la cristalización, se muestra en color verde y coincide en entalpía de fusión y temperatura con la 1a fusión. Así pues, podemos decir que se encuentra presente la misma fase cristalina antes de fundir el compuesto por primera vez y después de cristalizarlo. En ocasiones, las fases cristalinas del compuesto cambian debido a cinéticas relacionadas con la síntesis del material ó recristalización del mismo. En este caso la fase que funde es la misma que la que cristaliza.

Los resultados que surgen del estudio de los diagramas provenientes del 1,4-butanodiol se presentan en la tabla 7 (Pág. 66) y los valores presentados son un promedio de 4 experimentos realizados sobre el compuesto.

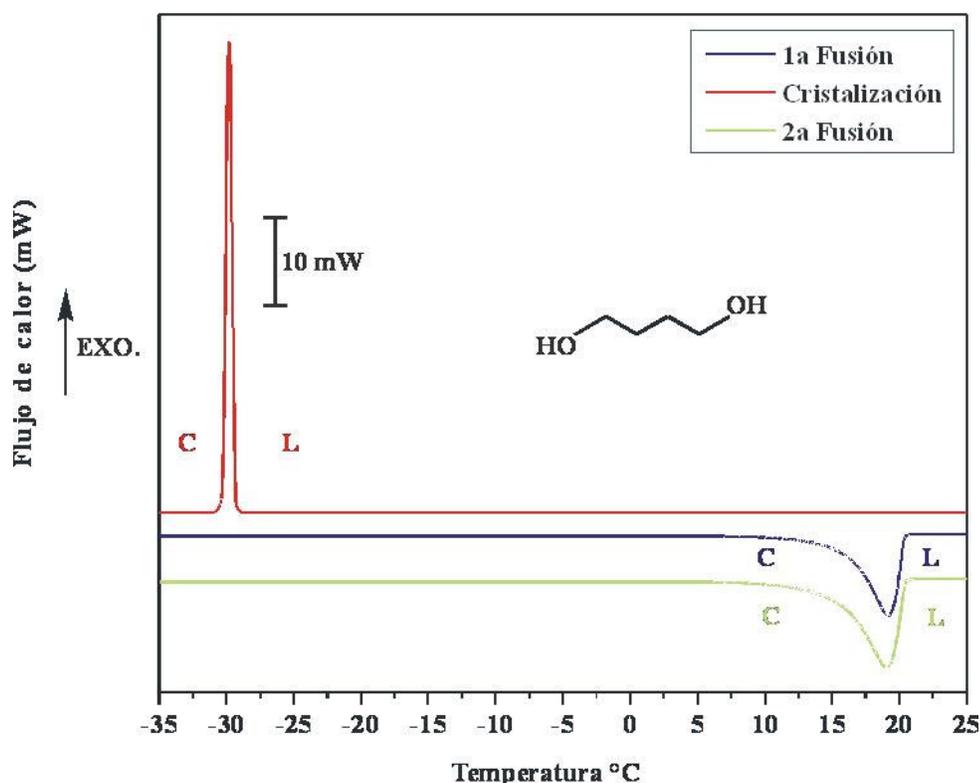


Figura 25. Termograma de DSC para el compuesto 1,4.butanodiol, a 2 K/min.

I.5.1.3 1,5-PENTANODIOL

A continuación se describen las tres curvas que se obtuvieron del análisis de este producto:

Primera fusión, muestra solo un pico ligeramente ancho, que corresponde a la transición del estado cristalino a líquido y que se muestra en la figura 26 en color azul, con un valor de ΔH_{fus} de 15.96 ± 3.05 kJ/mol y temperatura de fusión de 255.95 ± 0.62 K.

La cristalización se muestra en la figura 26 en color rojo, y representa la transición de líquido a cristal, con un valor de ΔH_{crist} de 16.07 ± 1.45 kJ/mol a 123.87 ± 0.65 K.

La segunda fusión (calentamiento posterior a la cristalización) muestra un pico ligeramente ancho igual al de la 1a fusión, se muestra en color verde y coincide en temperatura y entalpía de fusión, esto quiere decir, que se encuentra presente la misma fase cristalina antes de fundir el compuesto y después de cristalizarlo, los datos obtenidos se pueden ver en la tabla 7 (Pág. 66).

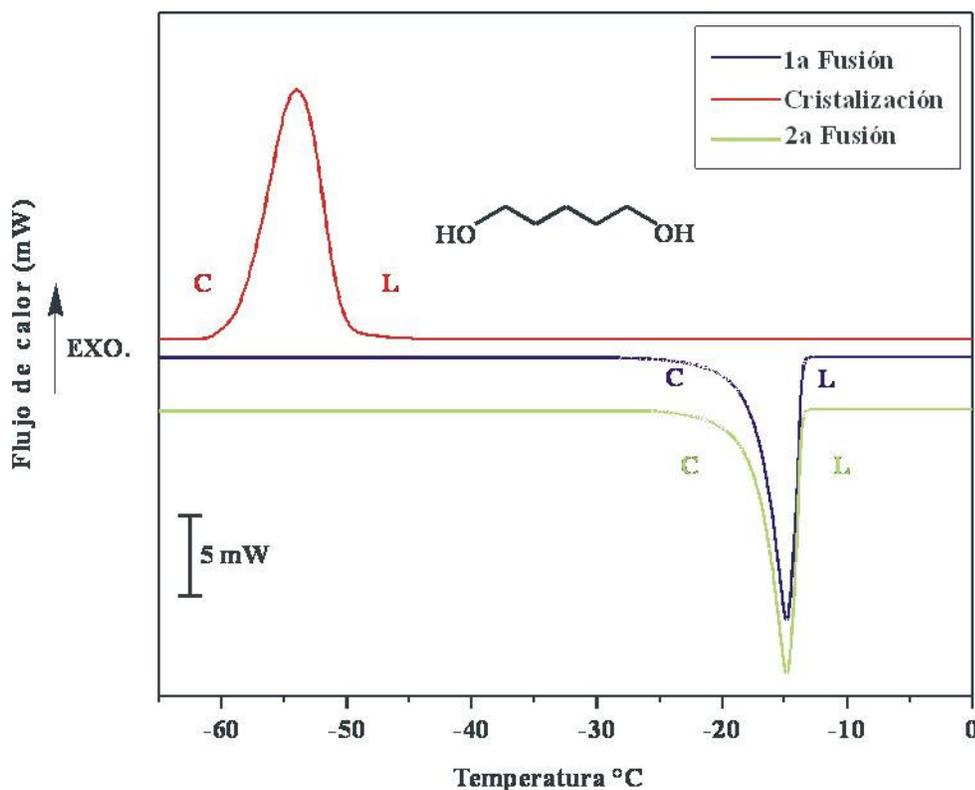


Figura 26. Termograma de DSC para el compuesto 1,5-pentanodiol, a 2 K/min.

I.5.1.4 1,6-HEXANODIOL.

Para el caso del compuesto $C_6H_{14}O_2$, en la figura 27 se muestran dos curvas de fusión y una de cristalización, y se describen a continuación:

La primera fusión muestra solo un pico ligeramente ancho, que corresponde a la transición del estado cristalino a líquido se observa en color azul y tiene un valor de ΔH_{fus} de 25.27 ± 1.05 kJ/mol a 314.60 ± 0.36 K.

La cristalización, en color rojo, presenta un pico ancho en forma escalonada. Esto se atribuye a la formación heterogénea de núcleos de cristalización (nucleación diferencial) y representa la transición de líquido a cristal, con un valor de ΔH_{crist} de 25.86 ± 1.53 kJ/mol a 306.97 ± 0.52 K, el rango de temperatura entre la fusión y cristalización es debida a la histéresis del compuesto.

La segunda fusión muestra un pico ligeramente más ancho en comparación con la 1a fusión, que se refiere a un calentamiento posterior a la cristalización. Se muestra en color verde y coincide en temperatura y entalpía de fusión 314.44 K y 25.32 kJ/mol respectivamente, esto quiere decir que se encuentra presente la misma fase cristalina antes de fundir el compuesto por primera vez y después de cristalizarlo.

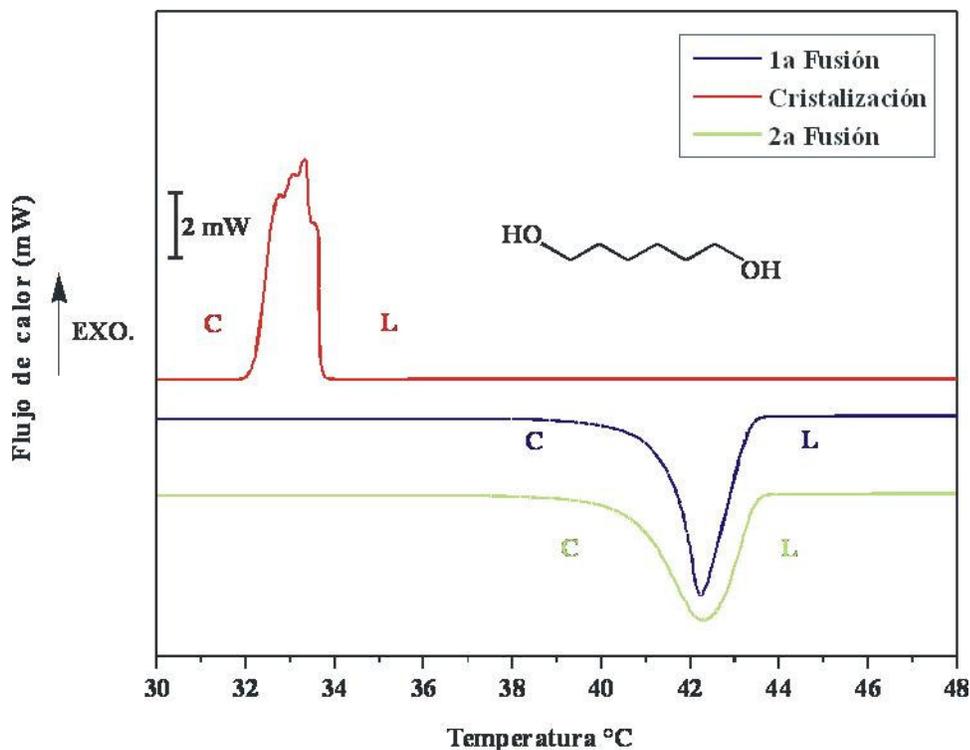


Figura 27. Termograma de DSC para el compuesto 1,6-hexanodiol, a 2 K/min.

Los resultados que surgen del estudio de los diagramas provenientes del compuesto **c** se presentan en la tabla 7 (Pág. 66).

I5.1.5 1,7-HEPTANODIOL

En el caso del compuesto $C_7H_{16}O_2$ se resumen los siguientes puntos correspondientes a las características de las señales del termograma de DSC (Figura 28).

La primera fusión muestra sólo un pico ligeramente ancho, que corresponde a la transición del estado cristalino a líquido y que se muestra en la figura 28 en color azul y que tiene un valor de ΔH_{fus} de 23.08 ± 0.78 KJ/mol a 293.26 ± 0.27 K.

En color rojo se muestra la cristalización, que presenta un pico delgado característico de una fusión ideal, esto se atribuye a la buena dispersión del líquido sobre el crisol de aluminio en el que se lleva a cabo el análisis. Los valores obtenidos son ΔH_{crist} de 23.8 ± 1.24 KJ/mol a 276.69 ± 0.55 K, el rango de temperatura entre la fusión y cristalización es debida a la histéresis del compuesto.

La segunda fusión muestra un pico ancho parecido al de la 1a fusión, se muestra en color verde y coincide en temperatura y entalpía de fusión, así pues, podemos decir que se encuentra presente la misma fase cristalina antes de fundir el compuesto y después de cristalizarlo.

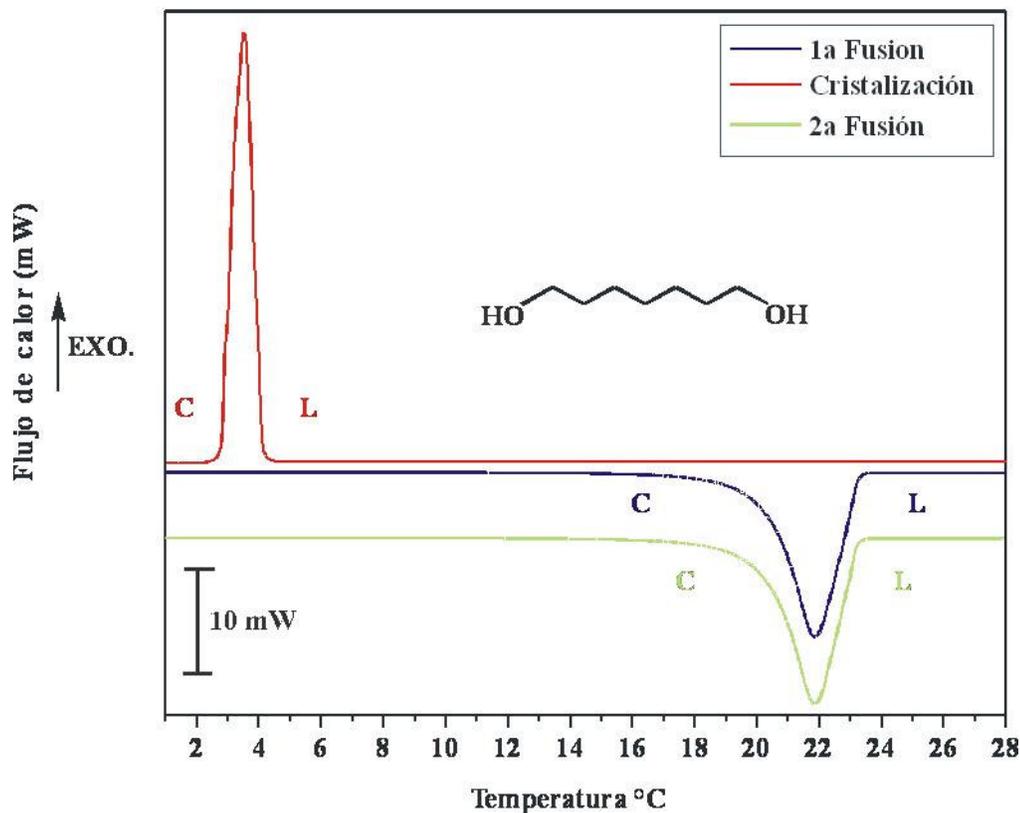


Figura 28. Termograma de DSC para el compuesto 1,7-heptanodiol, a 2 K/min.

En la tabla 7 (Pág. 66), se presentan los valores obtenidos del estudio de este compuesto.

I.5.1.6 1,8-OCTANODIOL

En los siguientes puntos se resume el análisis hecho de las señales del termograma de DSC para el compuesto C₈H₁₈O₂.

La primera fusión muestra solo un pico ligeramente ancho, que corresponde a la transición del estado cristalino a líquido, que se muestra en la figura 29 en color azul y que tiene un valor de ΔH_{fus} de 34.21 ± 0.61 kJ/mol a 331.16 ± 1.02 K.

En color rojo se muestra la cristalización, que presenta un pico delgado escalonado y que se debe a la formación heterogénea de núcleos de cristalización (nucleación diferencial). Los valores

obtenidos son $\Delta H_{\text{crist}} 34.08 \pm 1.34$ kJ/mol a 324.75 ± 0.60 K, en este compuesto también se presenta el fenómeno de histéresis.

La segunda fusión muestra un pico ancho, se muestra en color verde y coincide en entalpía de fusión y temperatura con los datos obtenidos de la primera fusión, por lo tanto tenemos presente la misma fase cristalina antes y después de fundir el compuesto. Los datos del análisis se presentan en la tabla 7 (Pág. 66).

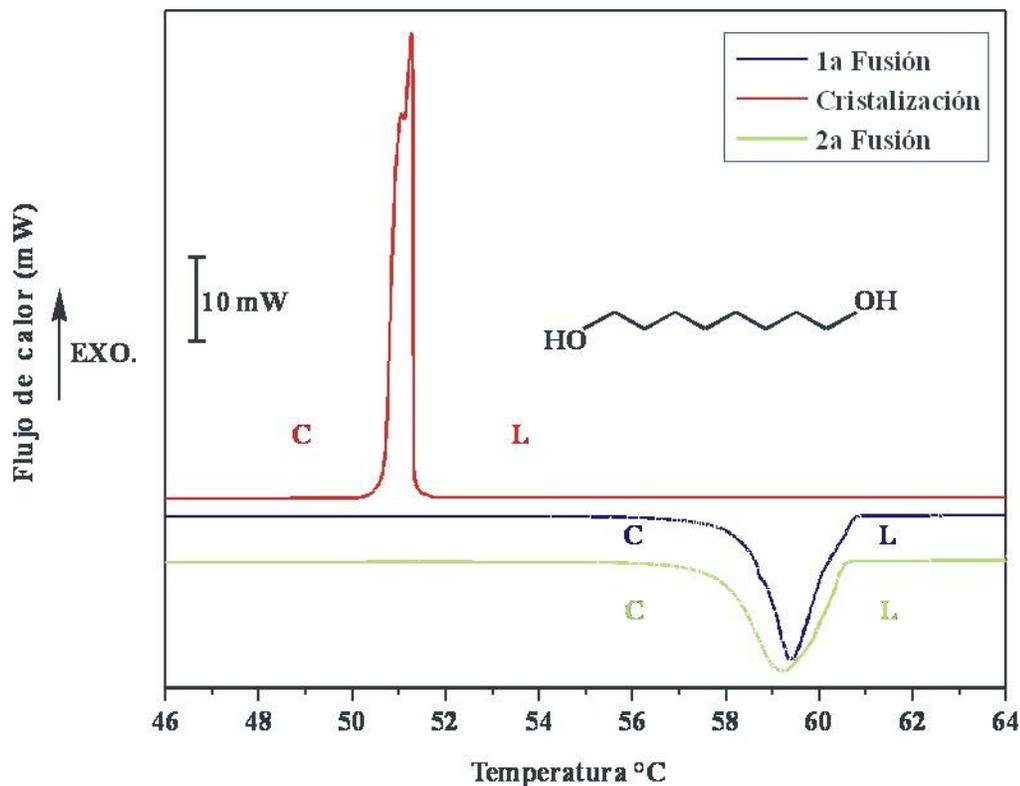


Figura 29. Termograma de DSC para el compuesto 1,8-octanodiol, a 2K/min.

I.5.1.7 1,9-NONANODIOL

Las características de las señales del termograma de DSC para el compuesto $C_9H_{20}O_2$ se resumen en los siguientes puntos:

La primera fusión muestra solo un pico ancho y un poco deformado, que se debe a la distribución heterogénea de masas en el crisol y que corresponde a la transición del estado cristalino a líquido y que se muestra en la figura 30 en color azul con un valor de ΔH_{fus} de 34.56 ± 1.14 kJ/mol a 318.47 ± 0.45 K.

En color rojo se muestra la cristalización, que presenta un pico delgado característico de una fusión ideal y se presenta por la buena dispersión del líquido sobre el crisol de aluminio en el que se lleva a cabo el análisis. Los valores obtenidos son $\Delta H_{\text{crist}} 34.56 \pm 1.14 \text{ kJ/mol}$ a $318.47 \pm 0.45 \text{ K}$, el rango de temperatura entre la fusión y cristalización, en este compuesto al igual que en los anteriores, se presenta la histéresis.

La segunda fusión muestra un pico ancho, se muestra en color verde y coincide en entalpía de fusión y temperatura con la primera fusión.

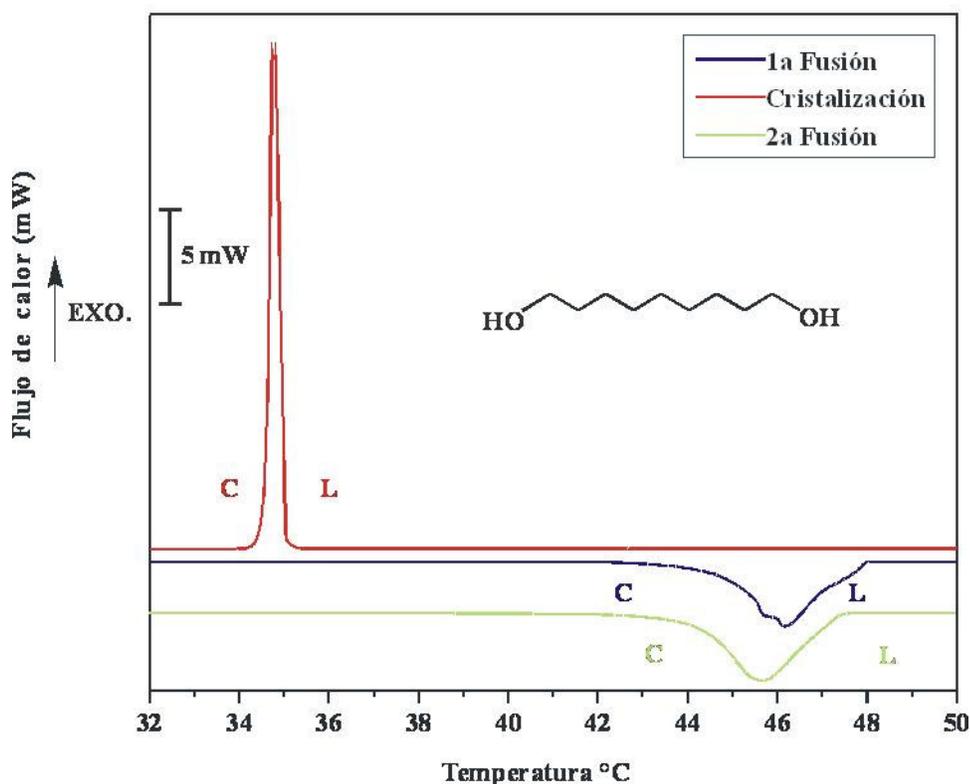


Figura 30. Termograma de DSC para el compuesto 1,9-nonanodiol, a 2 K/min.

I.5.1.8 1,10-DECANODIOL

A continuación se resumen los siguientes puntos correspondientes a las características de las señales del termograma de DSC para el compuesto $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (Figura 31).

La primera fusión muestra solo un pico ligeramente ancho, que corresponde a la transición del estado cristalino a líquido, que se muestra en la figura 31 en color azul y que tiene un valor de ΔH_{fus} de $40.68 \pm 1.58 \text{ kJ/mol}$ a $343.27 \pm 0.60 \text{ K}$.

La cristalización se muestra en color rojo y representa la transición de líquido a cristal, con un valor de ΔH_{crist} de 41.05 ± 0.84 kJ/mol a 340.61 ± 0.61 K, el rango de temperatura entre la fusión y cristalización, es debida a la histéresis del compuesto.

El calentamiento posterior a la cristalización en este compuesto se muestra en color verde y coincide en temperatura y entalpía de fusión con el primer calentamiento, se tiene la misma fase antes y después de fundir el compuesto. En la tabla 7 (Pág. 66), se presentan los datos obtenidos del análisis de este compuesto.

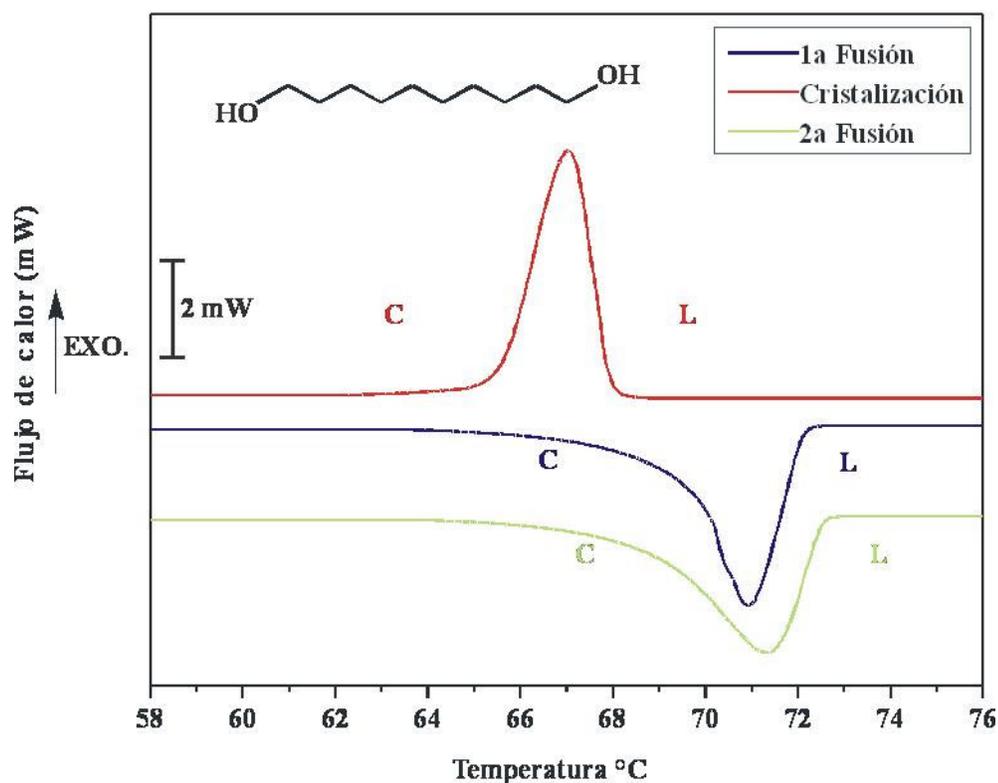


Figura 31. Termograma de DSC para el compuesto 1,10-pentanodiol, a 2 K/min.

I.5.1.9 1,12-DODECANODIOL

En los siguientes puntos correspondientes a las características de las señales del termograma de DSC para el compuesto $C_{12}H_{26}O_2$ (Figura 32) se resume el análisis de este compuesto.

La primera fusión muestra solo un pico ligeramente ancho, que corresponde a la transición del estado cristalino a líquido, que se muestra en la figura 32 en color azul y que tiene un valor de ΔH_{fus} de 51.88 ± 1.48 kJ/mol a 352.37 ± 0.35 K.

La cristalización se muestra en color rojo y representa la transición de líquido a cristal, con un valor de ΔH_{crist} de 51.20 ± 2.34 kJ/mol a 350.43 ± 0.53 K, el rango de temperatura entre la fusión y cristalización es debida a la histéresis del compuesto.

La segunda fusión muestra un pico más ancho que la 1a fusión, que se refiere a un calentamiento posterior a la cristalización y ocurre debido a la formación de núcleos de cristalización (nucleación diferencial), se muestra en color verde y coincide en entalpía de fusión y temperatura con la primera fusión.

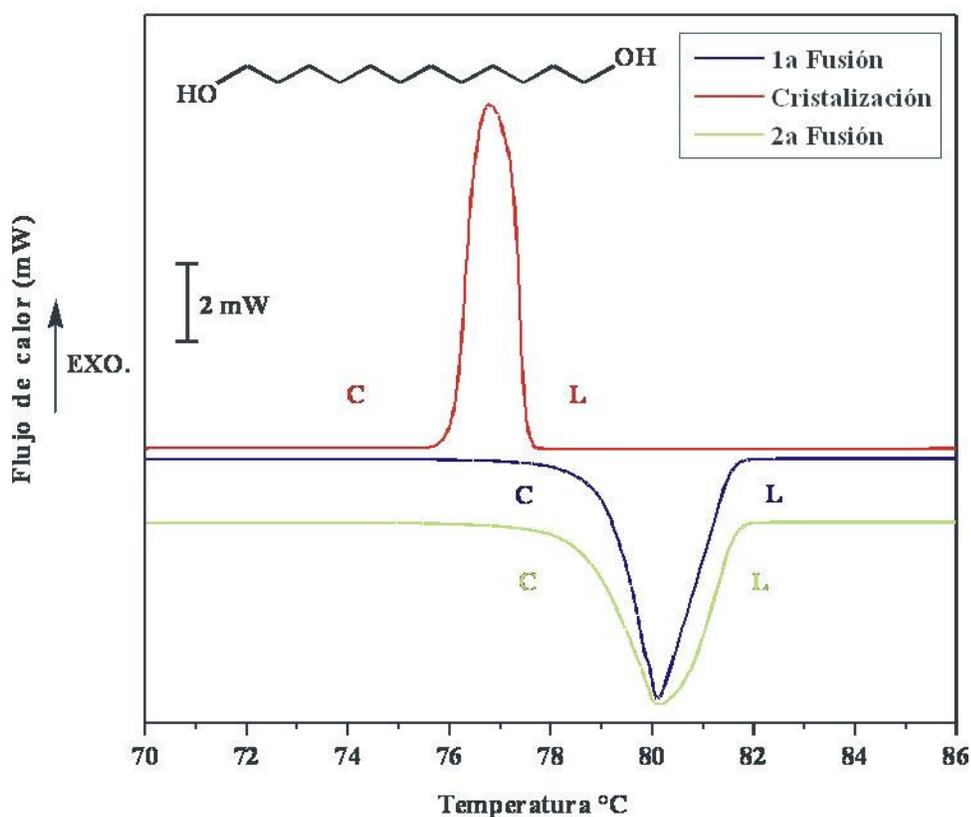


Figura 32. Termograma de DSC para el compuesto 1,12-dodecanodiol, a 2 K/min.

Los resultados que surgen del estudio de los diagramas provenientes del compuesto **h**, se presentan en la tabla 7 (Pág. 66).

I.5.1.10 1,14-TETRADECANODIOL

A continuación se resumen los puntos correspondientes a las características de las señales del termograma de DSC para el compuesto $C_{14}H_{30}O_2$ (Figura 33).

La primera fusión muestra solo un pico ligeramente ancho, que corresponde a la transición del estado cristalino a líquido y que se muestra en la figura 33 en color azul, tiene un valor de ΔH_{fus} de 59.13 ± 2.78 kJ/mol a 357.78 ± 0.3 K.

En color rojo se muestra la cristalización, que presenta un pico delgado característico de una fusión ideal, esto se atribuye a la buena dispersión del líquido sobre el crisol de aluminio en el que se lleva a cabo el análisis. Los valores obtenidos son ΔH_{crist} 59.28 ± 1.13 kJ/mol a 354.79 ± 0.6 K, el rango de temperatura entre la fusión y cristalización, es debida a la histéresis del compuesto.

La segunda fusión muestra un pico ancho parecido al de la 1a fusión, se muestra en color verde y coincide en temperatura y entalpía de fusión y se encuentra presente la misma fase cristalina antes y después de la fusión del compuesto. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 7 (Pág. 66).

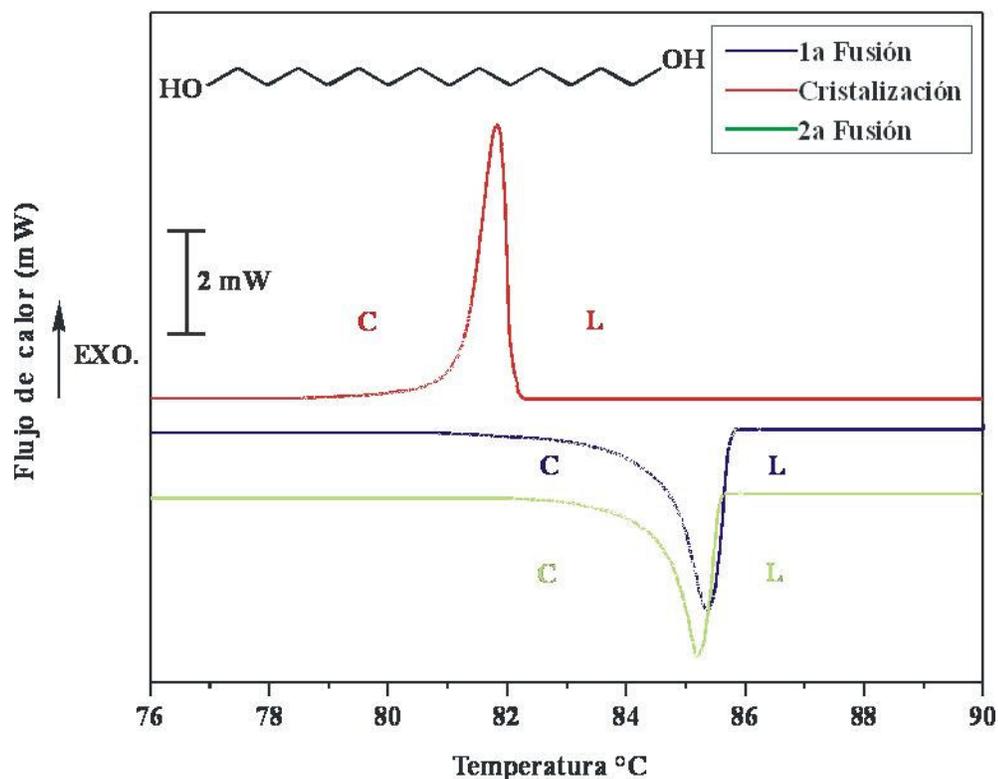


Figura 33. Termograma de DSC para el compuesto 1,14-tetradecanodiol, a 2 K/min.

I.5.1.11 1,16-HEXADECANODIOL

Para este compuesto a continuación se dan las características de los termogramas de DSC.

La primera fusión muestra un pico ancho escalonado debido a una transición sólido-sólido, que corresponde al paso del estado cristalino a líquido y que se muestra en la figura 34 en color azul, tiene un valor de ΔH_{fus} de 64.87 ± 0.85 kJ/mol a 362.93 ± 0.52 K.

En color rojo se muestra la cristalización que presenta dos picos, el primero en enfriamiento es pequeño y ancho, el segundo es más grande y delgado en comparación con el primero, debido a que el segundo es una transición sólido-sólido que presenta el compuesto después de cristalizar mientras que el primer pico es la transición de líquido a sólido. Los valores obtenidos son ΔH_{crist}

28.37 ± 1.40 kJ/mol y ΔH_{Tr} 35.43 ± 0.60 a 354.79 ± 0.74 K. El rango de temperatura entre la fusión y cristalización es debida a la histéresis del compuesto.

La segunda fusión muestra un pico ancho, se muestra en color verde y coincide en temperatura y entalpía de fusión con el primer calentamiento, esto quiere decir que se encuentra presente la misma fase cristalina antes de fundir el compuesto por primera vez y después de cristalizarlo.

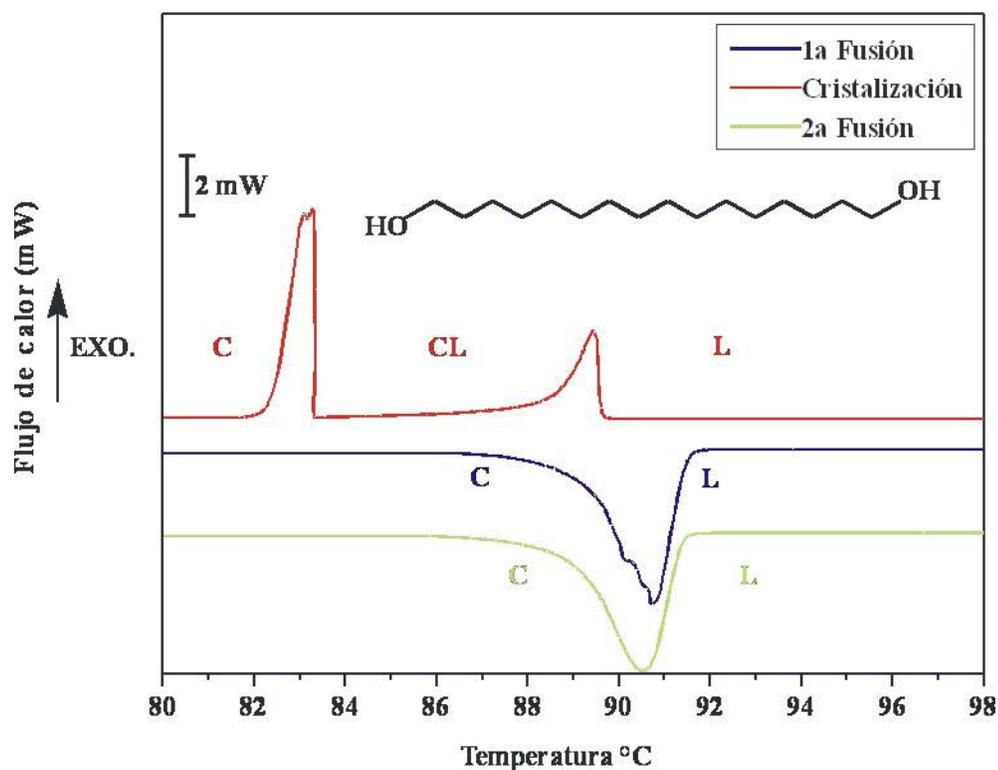


Figura 34. Termograma de DSC para el compuesto 1,16-Hexadecanodiol, a 2 K/min.

Los resultados que surgen del estudio de los diagramas provenientes del compuesto **j**, se presentan en la tabla 7 (Pág. 66).

Tabla 7. Datos obtenidos del análisis de los α,ω - alcanodiolos.

Compuesto	ΔH_{fus} (kJ/mol)	Error	T fus ($^{\circ}C$)	Error
1,4-butanodiol	16.94	1.19	18.16	0.7
1,5-pentanodiol	15.96	3.05	-17.2	0.62
1,6-hexanodiol	25.27	1.05	41.45	0.36
1,7-heptanodiol	23.08	0.78	20.11	0.27
1,8-octanodiol	34.2	0.61	58.01	1.02
1,9-nonanodiol	29.66	1.33	45.32	0.45
1,10-decanodiol	40.68	1.58	70.12	0.6
1,12-dodecanodiol	51.88	1.48	79.37	0.35
1,14-tetradecanodiol	59.13	2.78	84.63	0.3
1,16-hexadecanodiol	28.37	0.85	91.95	0.52

I.5.2 Correlaciones termodinámicas en la serie homóloga de los α, ω -alcanodiolos

La evolución de una propiedad termodinámica en una familia de compuestos puede llegar a indicar el comportamiento polimórfico de la misma. Esto quiere decir que, por ejemplo, la relación entre la entalpía de fusión (ΔH_{fus}) y el número de carbonos en la cadena alifática (n_c , variable que diferencia los productos de la misma familia) nos indica diferentes evoluciones lineales que responden a la aparición de diversas fases en el estado sólido y/o líquido.

En lo que atañe a entalpías de transición, es remarcable su constancia en su valor, implicando que para $n < 19$ la entalpía de transición es superior a la de fusión. Por otro lado, para $n > 19$, la entalpía de fusión es superior. El hecho de que la relación $\Delta H_{tr}/\Delta H_{fus}$ sea superior a 1, indicaría la aparición de una forma cristal líquido.

En el caso particular de las magnitudes energéticas, consideramos que la entalpía de fusión es la propiedad característica que puede ofrecer información polimórfica. La figura 35 muestra el gráfico de evolución de la entalpía de fusión en función del número de átomos de carbono en la cadena, en donde se grafican los dioles de número de carbonos par, así como los de número impar. En esta gráfica se puede observar que en los dioles con $n \leq 10$, se presenta una tendencia

con respecto a la entalpía de fusión, esto es, a medida que aumenta n lo hace también la entalpía, pero el número que le precede (impar) es menor a este y cuando $n \geq 12$ se puede ver que en los dioles de número de carbonos impar la entalpía comienza a aumentar con respecto al diol anterior de menor longitud de cadena (par). Cabe mencionar que es la primera vez que en compuestos alifáticos de cadena se presenta este tipo de evolución de ΔH_f . Los diferentes colores que se presentan en esta gráfica (Figura 35) son para diferenciar los alcoholes estudiados en este trabajo con respecto a otros alcoholes estudiados por otros autores, así pues, los puntos en color azul son los presentados por Ogawa y Nakamura,⁷⁰ el punto en color negro fue estudiado por Nikolaev⁷¹ y colaboradores y los dioles representados en rojo son los estudiados en éste trabajo.

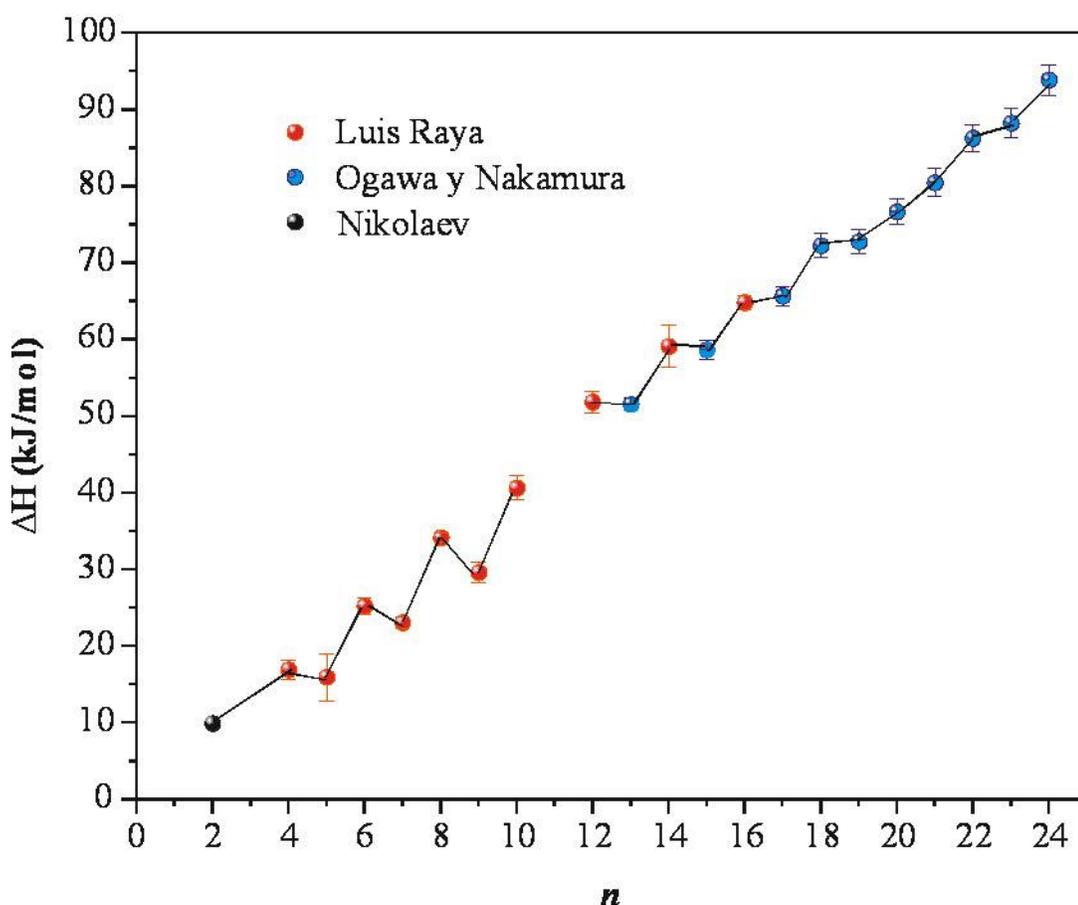


Figura 35. Tendencia en la entalpía de fusión de los α,ω -alcanodiolos con respecto a la longitud de cadena.

En la figura 36 se aprecia una única evolución lineal en las entalpías de fusión o totales (entalpía total corresponde a la suma de la entalpía de transición más la de fusión en aquellos compuestos con polimorfismo en el estado sólido, $n \geq 13$) de los dioles de número de carbonos pares. En esta gráfica se puede observar una linealidad a medida que se aumenta n .

La regresión lineal que se realizó a este gráfico dio una $R^2 = 0.99827$ y una desviación estándar de 1.7.

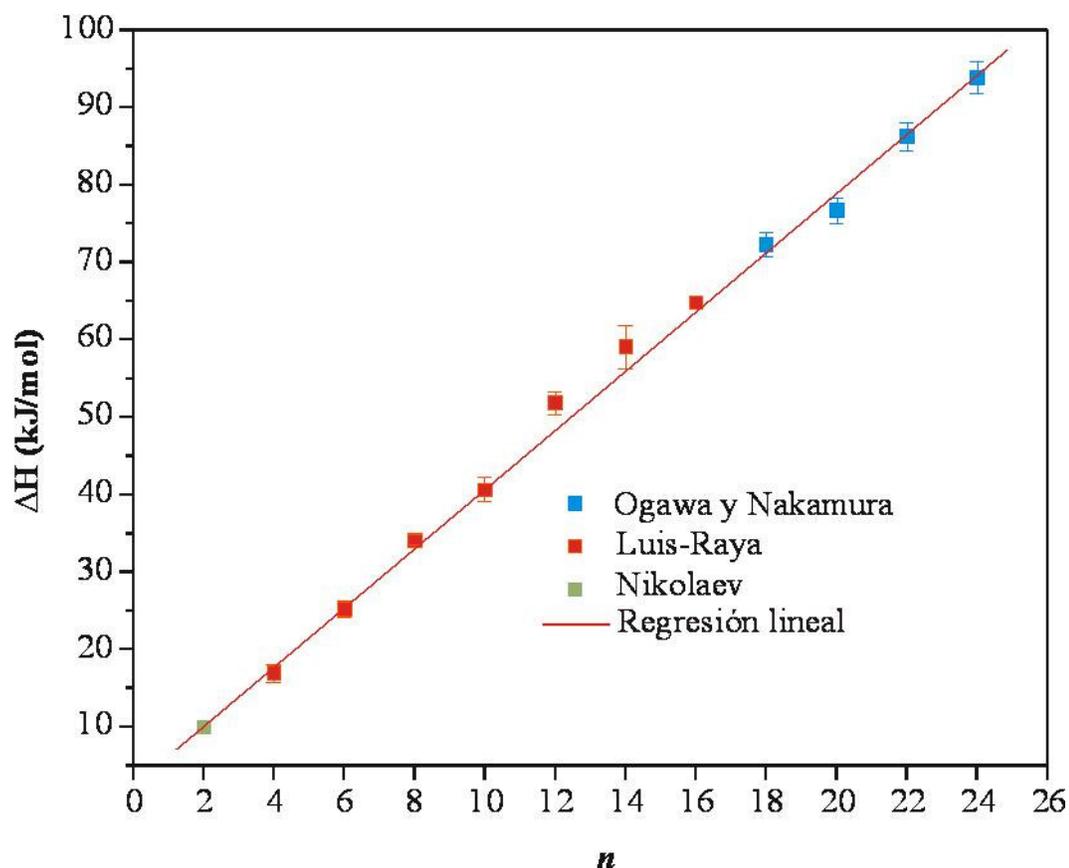


Figura 36. Gráfico que representa la regresión lineal de las entalpías de fusión de dioles con número de carbonos par.

El gráfico que muestra las entalpías correspondientes a los dioles de número de cadena impar se observa en la figura 37, donde aparecen dos tipos de evoluciones lineales; una corresponde a los dioles de cadena corta ($n \leq 9$) y otra que se presenta cuando $n \geq 13$. En este gráfico se puede ver que los dioles con 3, 5 y 7 átomos de carbono presentan una tendencia lineal que probablemente termine cuando se llega al diol con 11 átomos de carbono, lo podemos asumir así porque, al observar la figura 38 la tendencia en temperaturas es prácticamente igual a la seguida por las

entalpías. El cambio en la tendencia de las entalpías al pasar del diol con 11 átomos de carbono al de 13, se debe a que a partir del 1,13-tridecanodiol en adelante se presentan transiciones sólido-sólido, esto quiere decir que antes de fundir los compuestos la fase cristalina presente a temperatura ambiente sufre un cambio, debido a que a temperaturas más altas los átomos en la molécula se “reacomodan” tridimensionalmente, dando paso a una celda de mayor simetría.

La regresión lineal resultante para los dioles con $n \leq 9$ dio como resultado una $R^2 = 0.99974$ con una desviación estándar de 0.22045 y para los dioles con $n \geq 13$ $R^2 = 0.99971$ y una desviación estándar de 0.36647.

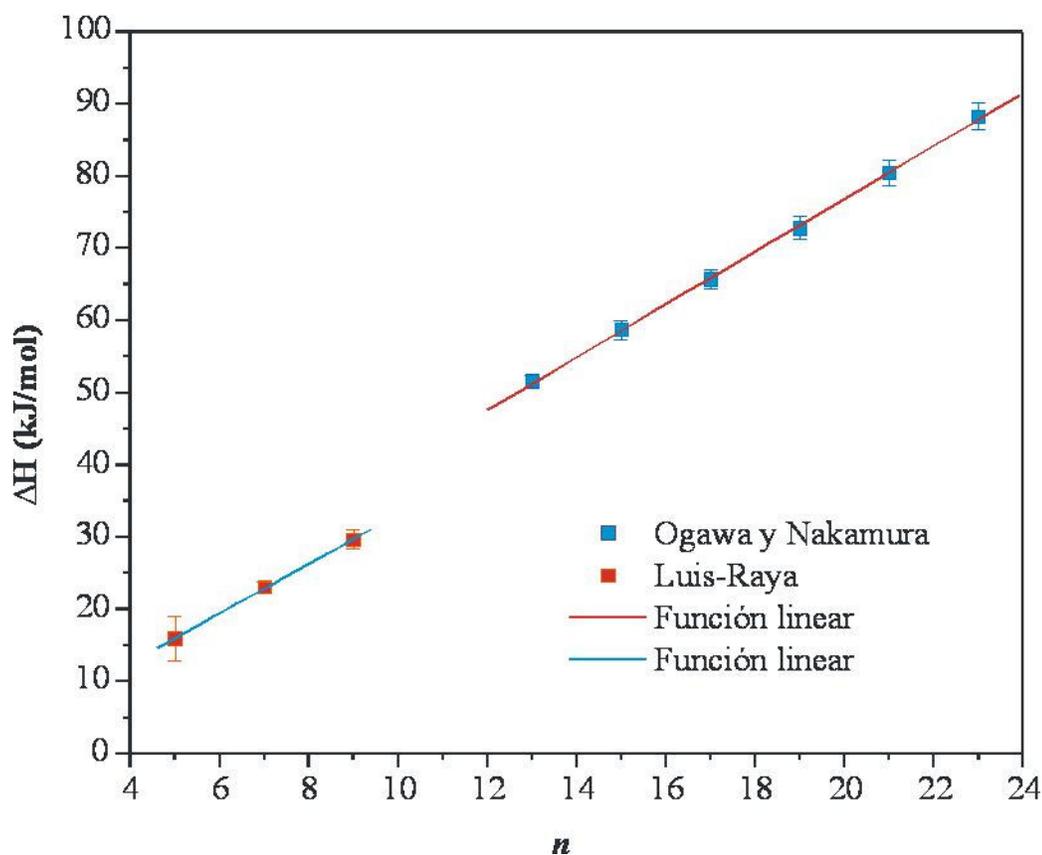


Figura 37. Gráfico que representa las diferentes evoluciones lineales en los dioles de número de cadena impar, con $n \leq 9$ y $n \geq 13$.

La tendencia en la evolución de las temperaturas de fusión en los α,ω -alcanodiolos se representa en la figura 38, donde se hace visible nuevamente el efecto par-impar, en el cual se puede

observar que este efecto es parecido al que presentan estos mismos compuestos pero en entalpías de fusión, en el caso de este efecto en la tendencia de la temperaturas de fusión, se presenta desde el diol con dos átomos de carbono hasta el diol con catorce átomos y a partir del 1,15-pentadecanodiol la tendencia cambia y a medida que aumenta el número de átomos de carbono, también lo hace la temperatura de fusión.

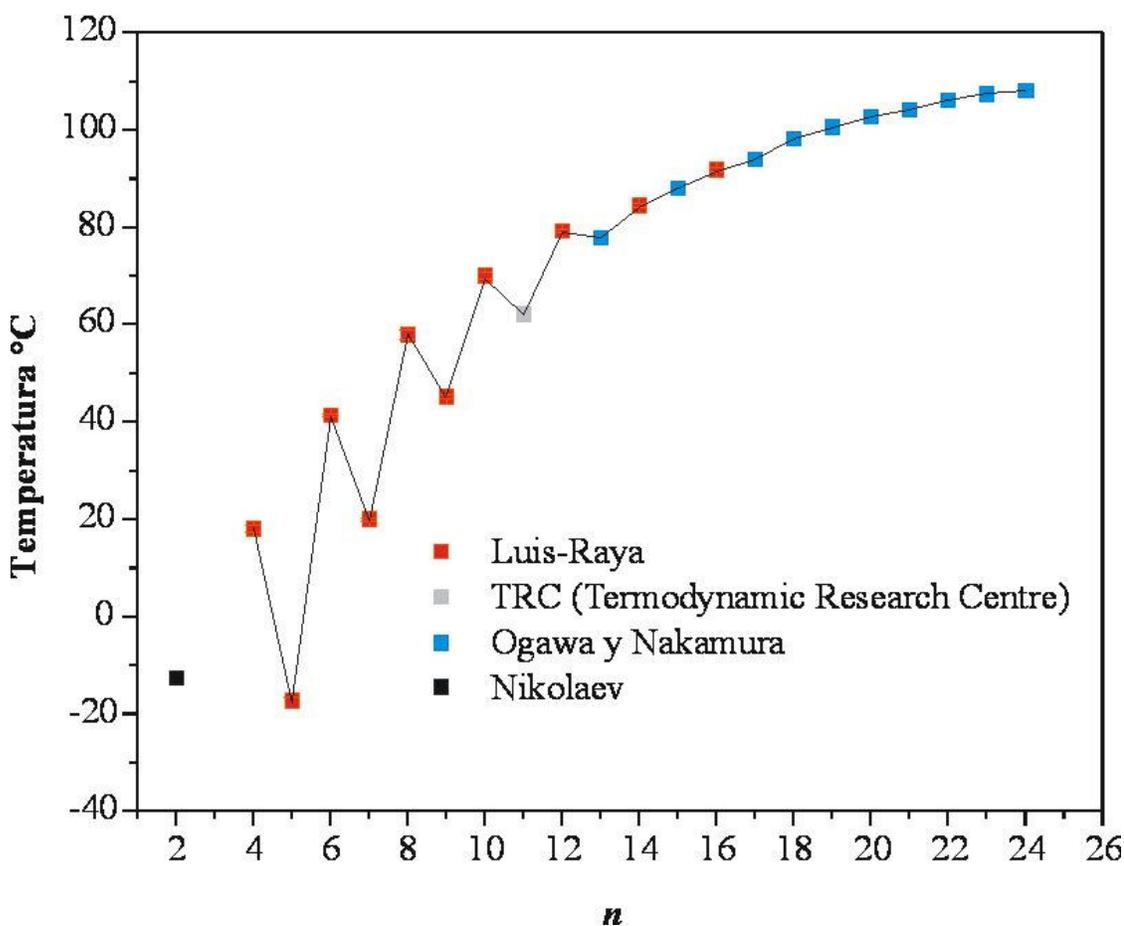


Figura 38. Tendencia de la temperaturas de fusión de los α,ω -alcanodiolos con respecto a la longitud de cadena.

La tendencia que siguen los dioles en cuanto a paridad se puede observar en la figura 39, donde también se aprecia que a partir del diol con catorce átomos de carbono la distribución de los

dioles pares e impares cambia y se mantiene una sola tendencia, esto es, a medida que aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada lo hace también la temperatura de fusión.

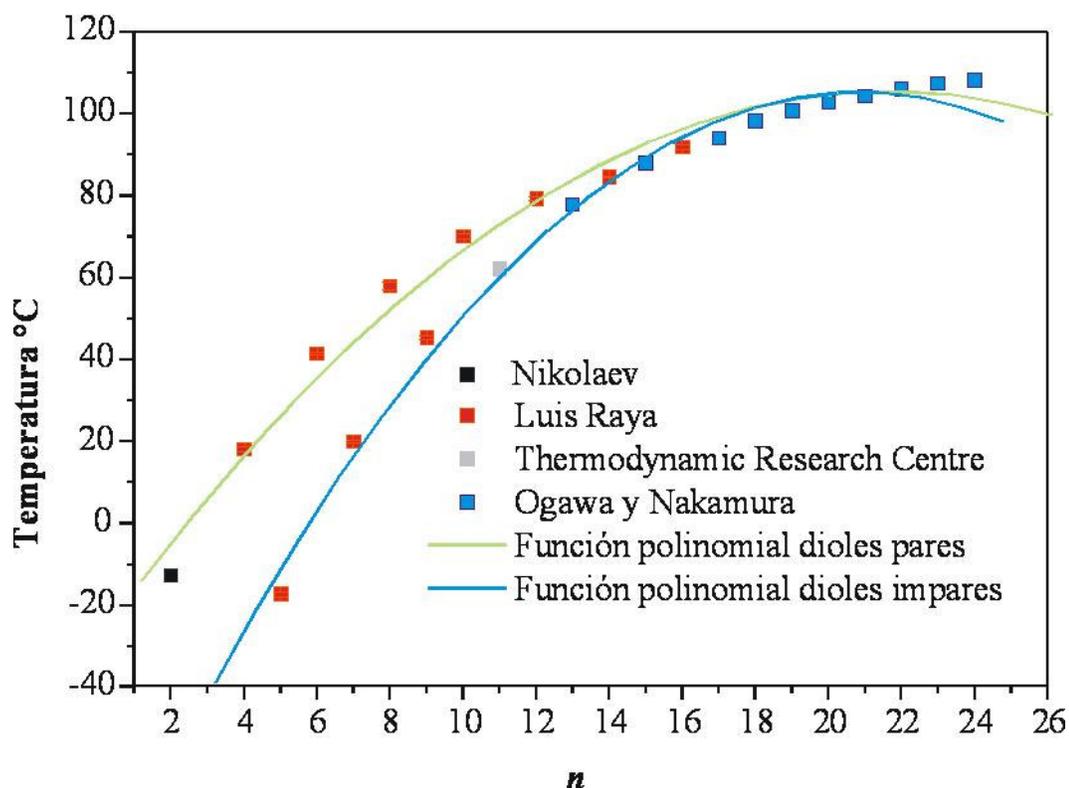


Figura 39. Tendencia de los α,ω -alcanodios de cadena par e impar.

En la figura 35 se puede observar la tendencia que siguen los dioles de cadena larga ($n \geq 14$), sin importar la paridad y que es igual a la seguida por los dioles de cadena impar, el que los compuestos sigan este tipo de tendencia probablemente se refiera a la estructura cristalina que presentan los dioles cortos de cadena impar y que pueda coincidir con los dioles de cadena larga.

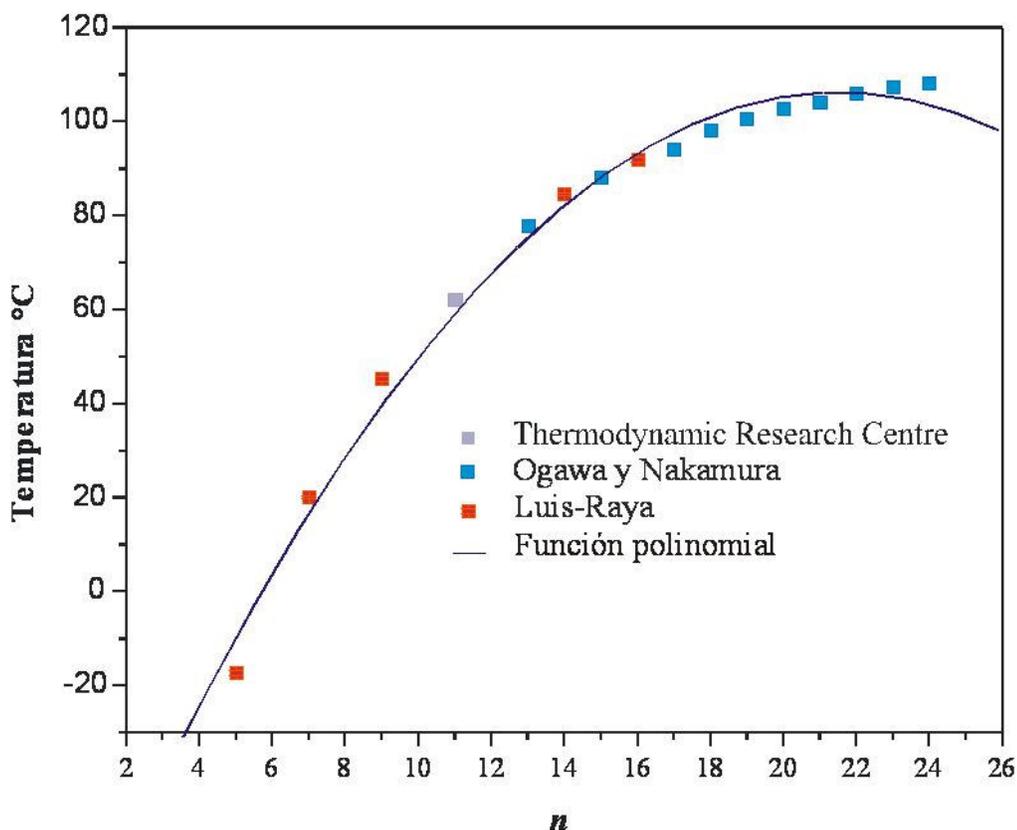


Figura 40. Tendencia que siguen los dioles de cadena larga (pares e impares) igual a la que presentan los dioles impares de cadena corta.

Para el caso del 1,14-tetradecanodiol en la literatura no se reporta algún tipo de transición sólido-sólido. En nuestro grupo se intentó separar esta transición pues al observar las tendencias que se tienen en esta familia podemos ver que este compuesto debería presentar este tipo de polimorfismo (Figura 23). Al llevar a cabo el análisis del compuesto, la transición se lograba apreciar únicamente cuando el calentamiento era muy rápido (10 K/min), sin embargo, los datos obtenidos eran insuficientes como para poder separar los picos de fusión y de transición sólido-sólido para conocer los valores de temperatura y entalpía.

Para el compuesto de 16 átomos de carbono, en la literatura tampoco se reporta transición sólido-sólido (Figura 23), en nuestro caso al hacer el análisis de este compuesto se pudo observar que sí presenta transición y se logró separar solamente en enfriamiento (Figura 34).

I.5.3 Estructuras de alcanodiolos por difracción de Rayos-X Muestra Polvo (DRXP)

El único compuesto sobre el que se realizó esta técnica fue el 1,16-hexadecanodiol debido a que de todos los dioles estudiados este fue el que presentaba un polimorfismo variado. La secuencia polimórfica en este compuesto varía en comparación con los demás dioles estudiados, debido a la aparición de una fase rotadora. Esta secuencia polimórfica se muestra en la figura 41, según el programa de calentamiento-enfriamiento aplicado.

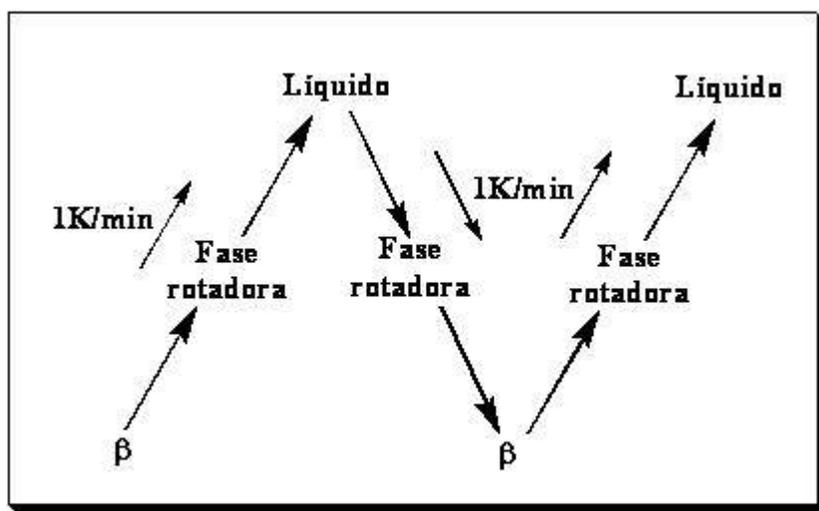


Figura 41. Secuencia polimórfica del 1,16-hexadecanodiol

Se utilizó un difractómetro SIEMENS D-5000. En la figura 42 se muestran los difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas para comprobar la existencia de dos fases presentes en el compuesto $C_{16}H_{34}O_2$. La primera, la fase β cambia a una fase rotadora mediante procesos térmicos de enfriamiento ó calentamiento.

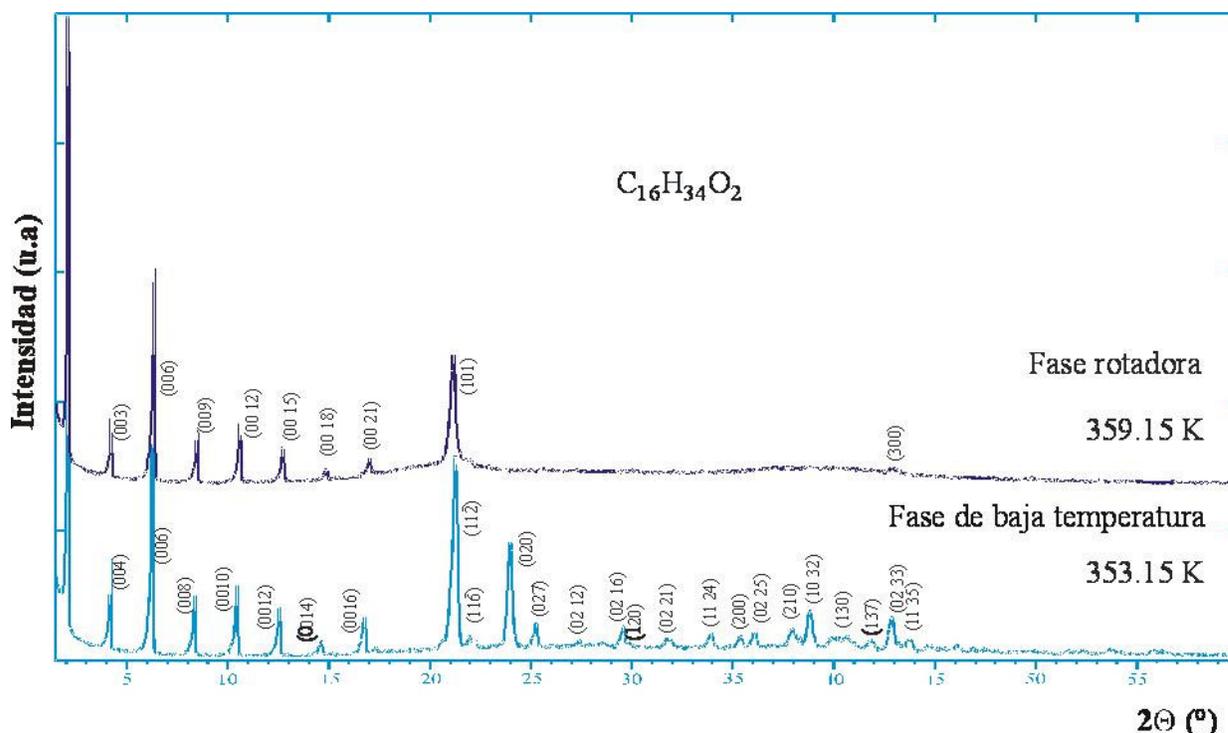


Figura 42. Difractogramas de la fase de baja temperatura y Rotadora a 353.15 y 359.15 K respectivamente.

Los resultados de los parámetros de la celda del 1,16-hexadecanodiol se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros de celda de la fase de baja temperatura ($P2_1/c$ con $z=8$) y Fase rotadora ($R3m$ con $z=6$) del $C_{16}H_{34}O_2$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Fase de baja temperatura	5.029(4)	7.341(2)	84.75(4)	90	91.12(2)	90
Fase rotadora	4.847(3)	4.857(3)	124.7	90	90	120

Con los datos obtenidos a partir del difractómetro SIEMENS D-5000 se caracterizó la fase β del $C_{16}H_{34}O_2$ y se llevó a cabo el refinamiento Rietveld (Figura 43) mediante el programa FULLPROF. Los resultados se muestran en las tablas 9 y 10, en la figura 44 se muestra la fase de baja temperatura.

Tabla 9. Características del refinamiento Rietveld del $C_{16}H_{34}O_2$, fase de baja temperatura

Datos cristalinos		Refinamiento Rietveld		
Formula química	$C_{16}H_{34}O_2$	Fondo	Interpolación lineal de 74 puntos Marcadores visuales y substracción de fondos	
Peso molecular (g/mol)	258.47			
Grupo cristalino	Monoclínico	Corrección del zero	-0.012	
Grupo espacial	$P2_1/c$	Numero de reflexiones	353	
a (Å)	5.035(3)	Factor de escala	1.07	
b (Å)	4.344(3)	Numero de parámetros afinados	17	
c (Å)	84.76(5)			
$\tau(^{\circ})$	91.12(1)	Función de perfil	Pseudo-Voigt	
$V(\text{Å}^3)$	1853.5(3)	Desviaciones estándares de las coordenadas del centro del bloque rígido	Bloque Rígido 1	0.0211
				0.034
				0.184
Z	8			
Densidad (g/cm ³)	0.974			
Radiación	$CuK\alpha_1$	Desviaciones estándares de los ángulos de Euler que definen la orientación	Bloque Rígido 1	0.98
				0.45
				0.11
Longitud de onda (Å)	1.54051			
Rango $2\tau(^{\circ})$	6.3-60.0			
Temperatura (K)	298.15	Parámetros matriz TLS	$T_{11,22,33}=0.035, 0.092, 0.356$ $L=0.0006$	
Adquisición de datos		R_p	0.065	
Detector	CPS120	R_{wp}	0.075	
Geometría instrumental	Debye-Scerrer	R_{exp}	0.015	
Portamuestras	Capilar 0.5 mm de diámetro	R_B	0.065	

Tabla 10. Coordenadas atómicas del 1,16-hexadecanodiol.

Átomo	x	y	z
O01	0.184	0.242	0.236
C01	-0.080	0.169	0.233
C02	-0.176	0.214	0.218
C03	-0.063	0.133	0.203
C04	-0.157	0.216	0.188
C05	-0.039	0.136	0.174
C06	-0.138	0.218	0.158
C07	-0.020	0.138	0.144
C08	-0.119	0.219	0.128
H02	-0.074	0.040	0.234
H03	-0.194	0.217	0.241
H04	-0.361	0.193	0.217
H05	-0.156	0.347	0.217
H06	0.126	0.145	0.204
H07	-0.107	0.007	0.203
H08	-0.344	0.201	0.187
H09	-0.119	0.342	0.189
H10	0.148	0.152	0.174
H11	-0.076	0.009	0.173
H12	-0.325	0.202	0.157
H13	-0.101	0.345	0.159
H14	0.168	0.155	0.144
H15	-0.056	0.011	0.143
H16	-0.305	0.201	0.127
H17	-0.085	0.346	0.129
H18	0.183	0.161	0.114

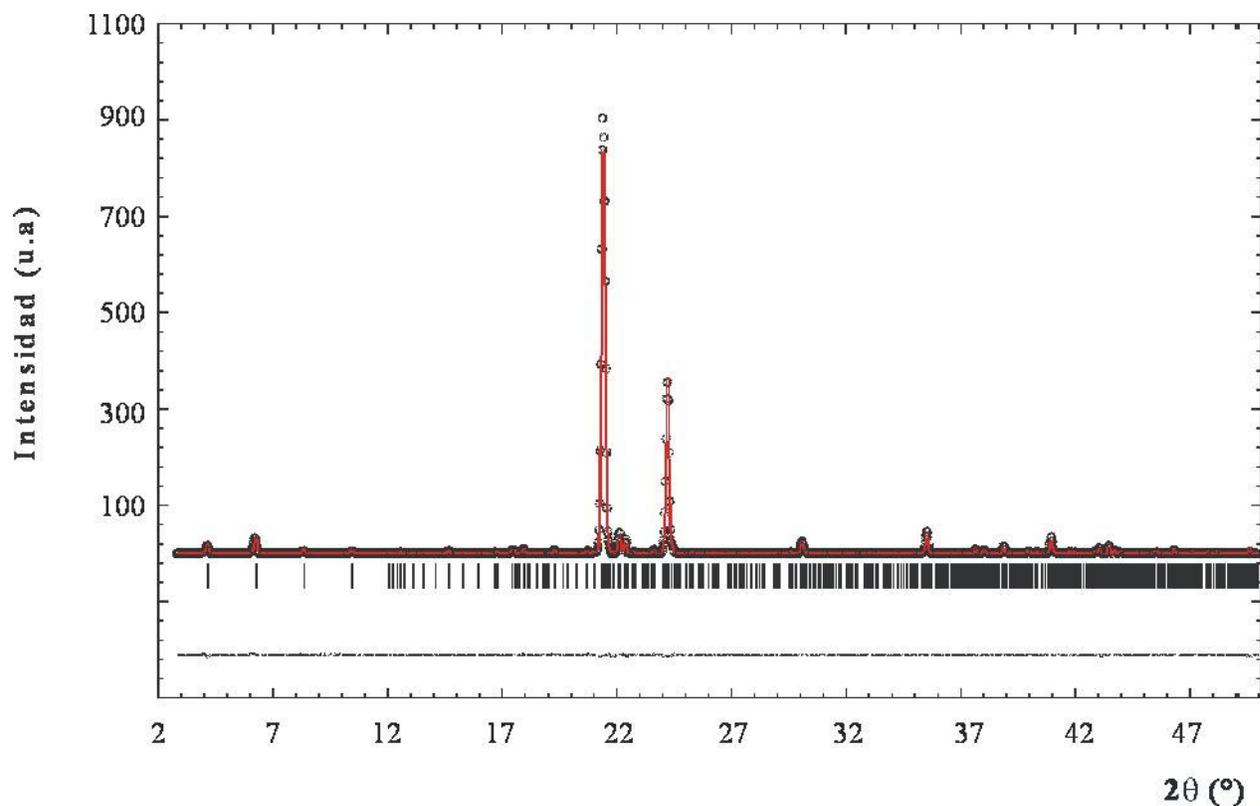


Figura 43. Refinamiento estructural por el método Rietveld de la fase de baja temperatura del 1,16-hexadecanodiol.

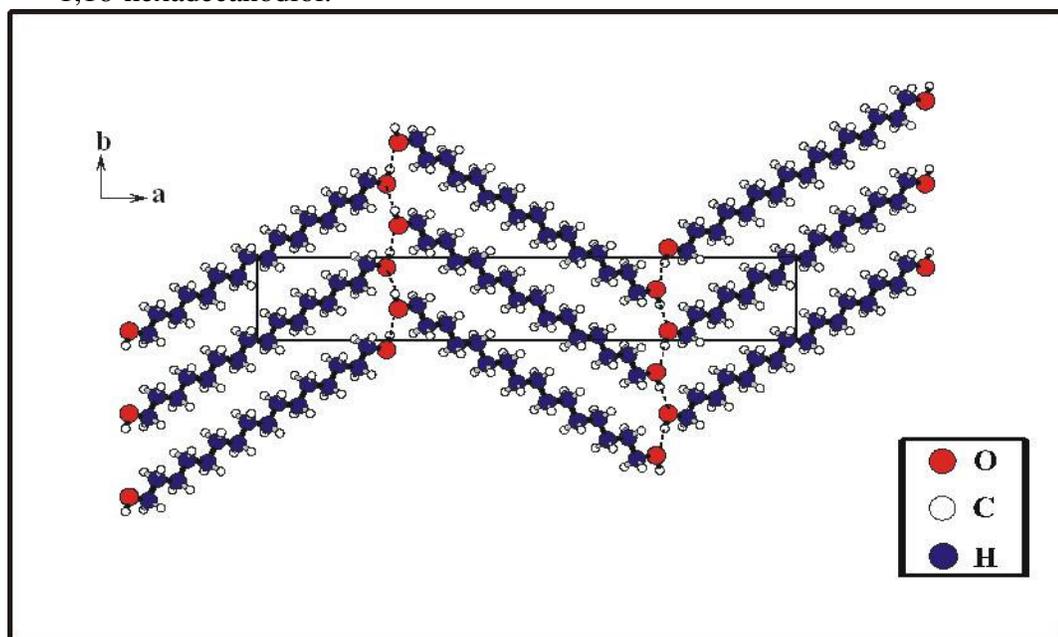


Figura 44. Estructura a baja temperatura del 1,16-hexadecanodiol.

I.6 CONCLUSIÓN

En este trabajo se llevó a cabo el estudio termodinámico de los α,ω -alcanodiolos **a-j** mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se realizaron correlaciones de esta familia de temperaturas y entalpías de fusión y transición sólido-sólido. Se encontró por primera vez la evolución del efecto par-impar en compuestos alifáticos de cadena lineal, respecto a sus entalpías de fusión.

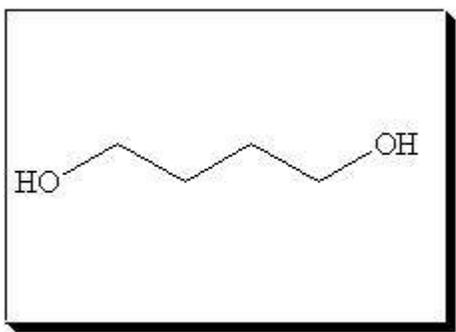
Mediante calorimetría diferencial de barrido se logró separar, en cristalización, la transición sólido-sólido presente en el compuesto 1,16-hexadecanodiol, siendo ésta la primera vez que se pueden identificar las entalpías y temperaturas de fusión y transición sólido-sólido para éste compuesto.

El refinamiento Rietveld de los datos obtenidos a partir de la Difracción de Rayos-X nos permitió modelar la estructura de baja temperatura del 1,16-hexadecanodiol, con lo que se pudo visualizar la estructura de *Herring-Bone* que presenta la familia de los α,ω -alcanodiolos de número de carbonos par.

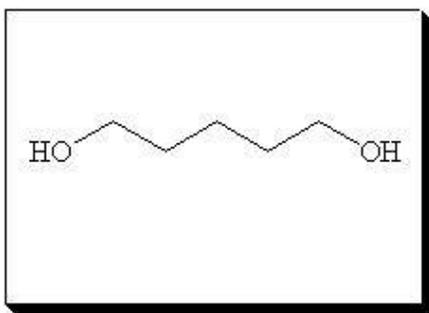
I.7 PARTE EXPERIMENTAL

1,4-butanodiol $\geq 99\%$, 1,5-pentanodiol 96%, 1,6-hexanodiol 97%, 1,7-heptanodiol 95%, 1,8-octanodiol 98%, 1,9-nonanodiol 98%, 1,10-decanodiol 98%, 1,12-dodecanodiol 99%, 1,14-tetradecanodiol y 1,16-hexadecanodiol 98%, fueron obtenidos de ALDRICH. La purificación de estos compuestos se llevó a cabo mediante cristalización por difusión de disolventes de alta pureza (AcOEt y hexano), para el caso de los dioles con número de carbonos 6, 9, 10 y 16, para los dioles con número de carbonos 5 y 7 se purificaron mediante destilación con ayuda del equipo Kugelrohr. En los compuestos con pureza mayor al 98% la purificación no fue necesaria. Los cromatogramas de DSC se obtuvieron a temperatura variable utilizando un método estándar de calentamiento y enfriamiento de 2 K/min y un gas de transmisión Nitrógeno a un flujo de 40 ml/min. El análisis de muestra se llevó a cabo en crisoles de aluminio puro de 40 μ L. Se realizaron un total de cuatro experimentos independientes para cada uno de los productos estudiados con una masa de producto de 4.0 ± 0.1 mg. Debido a la humedad presente en los compuestos fue necesario buscar una manera de eliminarla y esto se logró haciendo un orificio en la parte superior del crisol de aluminio y subiendo la temperatura hasta evaporar el agua presente en estos compuestos.

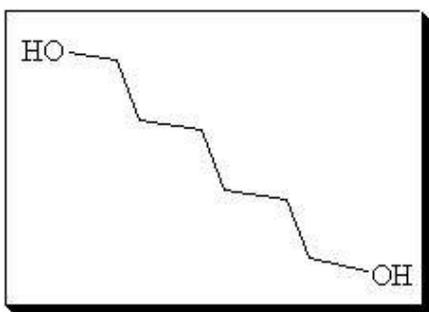
I.7.1 PROCEDIMIENTOS PARA EL ANÁLISIS DE LOS α,ω -ALCANODIOLES



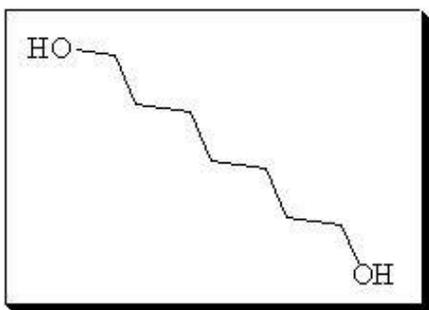
1,4-Butanodiol. (a). La humedad en este compuesto se eliminó manteniendo la temperatura a 343.15 K durante 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método estándar de análisis de muestra. P.f. 291.49 K, 16.94 kJ/mol, P.crist. 243.15 K ΔH_{crist} 15.96 kJ/mol



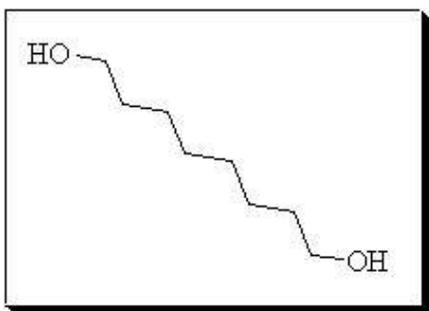
1,5-Pentanodiol. (b). La humedad en este compuesto se eliminó manteniendo la temperatura a 388.15 K durante 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método estándar de análisis de muestra. P.f. 258.48 K, 15.96 kJ/mol, P.crist. 219.16 K ΔH_{crist} 16.07 kJ/mol.



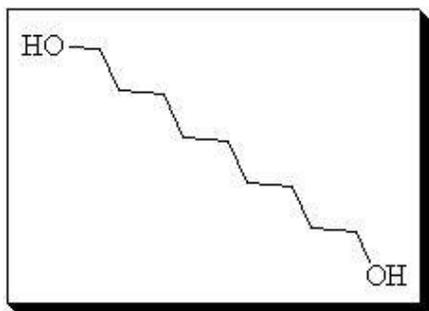
1,6-Hexanodiol.(c). La humedad en este compuesto se eliminó manteniendo la temperatura a 360.15 K durante 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método estándar de análisis de muestra. P.f. 314.60 ± 0.36 K, 25.27 ± 1.05 kJ/mol, P.crist 306.97 K ΔH_{crist} 25.86 kJ/mol.



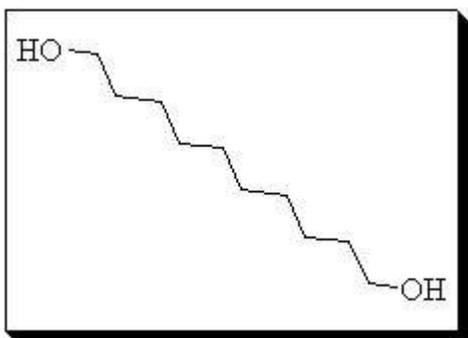
1,7-Heptanodiol.(d). La humedad en este compuesto se eliminó manteniendo la temperatura a 403.15 K durante 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método estándar de análisis de muestra. P.f. 293.26 K, 23.08 kJ/mol, P.crist. 276.69 K ΔH_{crist} 23.8 kJ/mol.



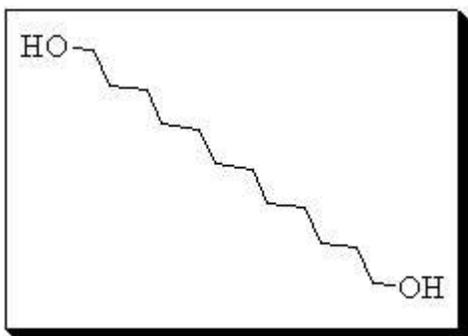
1,8-Octanodiol.(e). La humedad en este compuesto se eliminó manteniendo la temperatura a 373.15 K durante 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método estándar de análisis de muestra. P.f. 331.16 K, 34.21 kJ/mol, P.crist. 324.75 K ΔH_{crist} 34.08 kJ/mol.



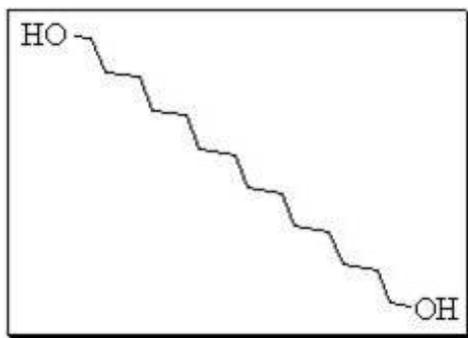
1,9-Nonanodiol. (f). La humedad en este compuesto se eliminó manteniendo la temperatura a 373.15 K durante 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método estándar de análisis de muestra. P.f. 318.47 K, 34.56 kJ/mol, P.crist 307.61 K ΔH_{crist} 34.88 kJ/mol



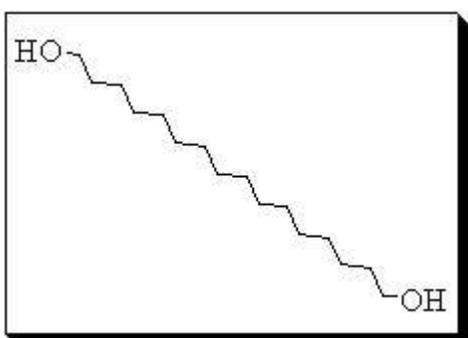
1,10-Decanediol. (g). La humedad en este compuesto se eliminó manteniendo la temperatura a 373.15 K durante 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método estándar de análisis de muestra. P.f. 343.27 K, 40.68 kJ/mol, P.crist 340.61 K ΔH_{crist} 41.05 kJ/mol



1,12-Dodecanediol.(h). La humedad en este compuesto se eliminó manteniendo la temperatura a 373.15 K durante 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método estándar de análisis de muestra. P.f. 352.37 K, 51.88 kJ/mol, P.crist 350.43 K ΔH_{crist} 51.20 kJ/mol



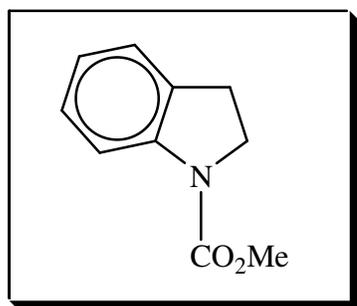
1,14-Tetradecanodiol (i). La humedad en este compuesto se eliminó manteniendo la temperatura a 373.15 K durante 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método estándar de análisis de muestra. P.f. 357.78 K, 59.13 kJ/mol, P.crist. 354.79 K ΔH_{crist} 59.28 kJ/mol



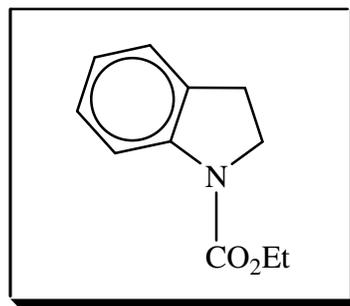
1,16-Hexadecanodiol.(j). La humedad en este compuesto se eliminó manteniendo la temperatura a 373.15 K durante 15 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo el método estándar de análisis de muestra. P.f. 362.93 K, 65.88 kJ/mol, P.crist 365.10 K ΔH_{crist} 28.37 kJ/mol, T_{Tr} . 362.95 K ΔH_{Tr} . 35.43 kJ/mol.

CAPITULO II

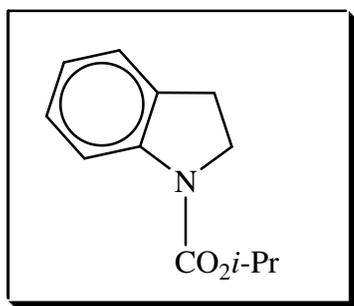
COMPUESTOS SINTETIZADOS EN ESTE TRABAJO



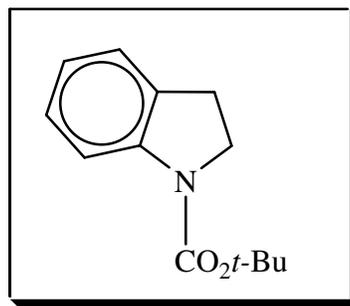
N-carbometoxiindolina (14a)



N-carboetoxiindolina (14b)



N-carboisopropoxiindolina (14c)



N-carbotertbutoxiindolina (14d)

II.1. INTRODUCCIÓN

II.1.1 EFECTOS DINÁMICOS EN COMPUESTOS ORGÁNICOS

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es uno de los métodos espectroscópicos más útiles para el análisis estructural de compuestos. Una de las áreas más importantes de la RMN es la Resonancia Magnética Nuclear Dinámica (RMND), la cual tiene como campo de estudio los procesos de intercambio químico con el fin de obtener constantes de velocidad de primer orden. Al analizar un espectro de RMN se pueden encontrar señales anchas además de las señales agudas comunes, lo cual es indicativo de protones intercambiables y ocasionalmente del intercambio de átomos o grupo de átomos entre dos o más sitios. A este intercambio también se le conoce como proceso dinámico o intercambio químico. Es decir, que el intercambio químico se define como el movimiento de los núcleos al pasar de un ambiente magnético y químico a otro.⁷²

Uno de los factores determinantes para evidenciar que existe un intercambio de posición entre núcleos es la variación de la temperatura, la cual tiene un efecto directo en la velocidad de intercambio ya que al aumentar la temperatura las señales anchas se vuelven agudas y al disminuirlas éstas se vuelven también agudas pero se dividen en dos o más juegos de señales. Por lo tanto la velocidad de intercambio entre los núcleos es determinante en la apariencia de un espectro.

Un aspecto importante de la RMND es el hecho de que no solo proporciona evidencia cualitativa de los cambios de un espectro con respecto a la temperatura, sino que los resultados pueden ser analizados de manera cuantitativa ya que podemos obtener el valor de la constante de velocidad (k) del proceso dinámico y parámetros de activación como el ΔG^\ddagger (energía libre de activación). Además, mediante el análisis del espectro podemos determinar la preferencia conformacional de un compuesto (ΔG^0).⁷²

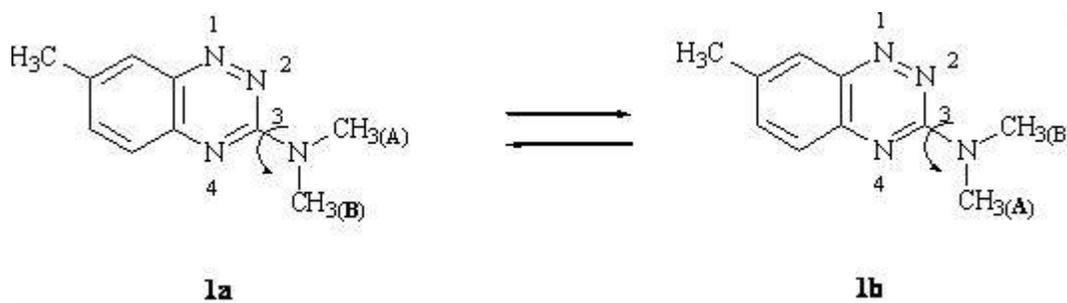
Asimismo, cabe señalar que la RMND puede ser utilizada para estudiar los efectos del intercambio intramolecular, así como los del intercambio intermolecular.

A continuación se describen los dos tipos principales de equilibrio químico.

II.1.1.1 Intercambio químico simétrico

Cuando un núcleo pasa del sitio A al sitio B y éste es reemplazado por el núcleo que pasa del sitio B al sitio A y la molécula permanece sin cambio aparente, entonces se dice que ha ocurrido un intercambio químico simétrico o intercambio mutuo. Los ejemplos clásicos son aquellos donde grupos *N,N*-dimetilamino están unidos, mediante un enlace sencillo, a sistemas π tales como las amidas o sistemas aromáticos.^{73,74}

Considerando el equilibrio entre **1a** y **1b**, mostrado en el esquema 1, se puede observar que los dos grupos metilo unidos al átomo de nitrógeno tienen diferente ambiente químico y por lo tanto deben tener señales diferentes en el espectro de RMN de ^1H .⁷⁴ El conjunto de espectros en la figura 45, tomados a diferentes temperaturas lo demuestra, de tal manera que los dos grupos metilo pueden intercambiarse por rotación alrededor del enlace C3-N. Conforme la temperatura de la muestra se incrementa, las señales de los grupos metilo se ensanchan, empiezan a acercarse, coalescen y eventualmente se unen formando una señal simple y aguda. Para que estos grupos puedan intercambiarse, el enlace C3-N requiere de una cantidad mínima de energía para poder hacerlo, a la cual se le conoce como *barrera rotacional*. No hay que olvidar que el enlace C3-N posee carácter parcial de doble enlace debido a que el par de electrones libre del átomo de nitrógeno se conjuga con el sistema π de los anillos aromáticos a través de este enlace, lo cual incrementa la barrera rotacional y hace más lento el giro provocando que los grupos metilo $\text{CH}_{3(\text{A})}$ y $\text{CH}_{3(\text{B})}$ estén en un ambiente químico y magnético diferente.⁷²⁻⁷⁴



Esquema 1. Equilibrio conformacional de la 3-dimetilamino-7-metil-1,2,4-benzotriacina(**1**).

En base a la estrecha relación que hay entre la temperatura y la forma de un espectro se puede decir que a bajas temperaturas la rotación del enlace C3-N es lenta y los grupos metilo CH_{3(A)} y CH_{3(B)} (*syn* y *anti* al átomo de nitrógeno de la posición C2 de la benzotriacina **1a**) con frecuencias de resonancia ν_A y ν_B son distinguibles, ya que son rodeados por un ambiente químico y magnético diferente. Sin embargo, al aumentar la temperatura se supera la barrera rotacional, el giro es más rápido, el desplazamiento químico de los grupos metilo se intercambia y en consecuencia sus frecuencias de resonancia ν_A y ν_B se hacen equivalentes.^{72,74}

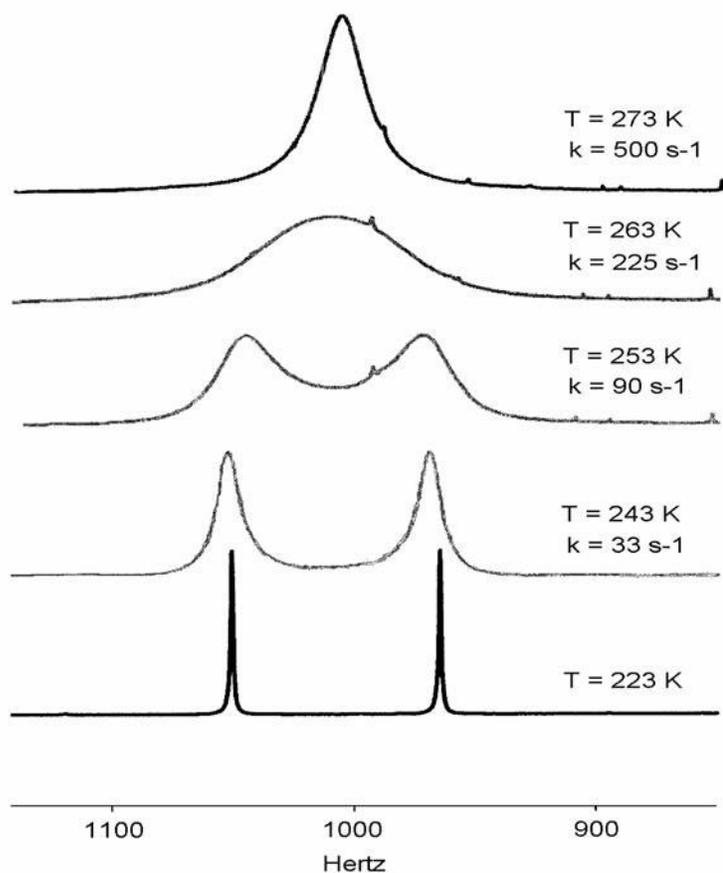
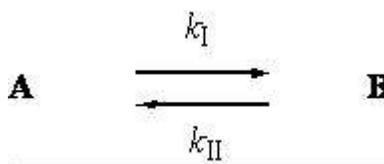


Figura 45. Fragmentos de los espectros de RMN de ¹H obtenidos a diferentes temperaturas de la 3-dimetilamino-7-metil-1,2,4-benzotriacina (**1**).

El intercambio que se observa en la figura 45 es un tipo de cinética química, la cual está gobernada por una constante de velocidad. Este proceso es unimolecular y sigue una cinética de primer orden donde las constantes de velocidad son k_I y k_{II} (Esquema 2).



Esquema 2. Equilibrio conformacional del intercambio químico simétrico.

La ecuación 39 representa el tiempo promedio del intercambio de los dos grupos metilo, donde k es la constante de velocidad del intercambio.

$$\tau = 1 / k$$

Ecuación 39

Debido a que la energía de los conformeros **1a** y **1b** en el equilibrio es la misma (Figura 46) los valores de k_I y k_{II} son iguales y entonces $k = 1$.

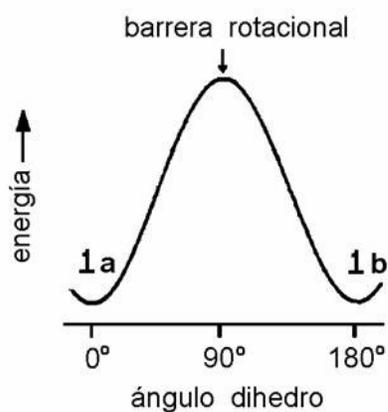


Figura 46. Perfil energético hipotético resultante del giro del enlace C3-N en **1**.

En el equilibrio químico simétrico ($k = 1$) los parámetros de la RMN (como el desplazamiento químico $-\delta$ -) son idénticos antes y después del intercambio.

Cuando la energía proporcionada por la temperatura sobrepasa la energía de la barrera rotacional y el intercambio entre los dos grupos metilo es lo suficientemente rápido, éstos no serán distinguidos por la RMN y se verá una sola señal. La ecuación 40 representa la frecuencia promedio.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu_A + \nu_B}{2} \quad \text{Ecuación 40}$$

De la figura 45 podemos observar que la constante de velocidad k varía de forma directamente proporcional con la temperatura. A medida que la k se va incrementando, las dos señales se van ensanchando hasta convertirse en una señal ancha. Esto ocurre cuando la magnitud de k es similar a la diferencia de las dos frecuencias de resonancia en los sitios de intercambio $|\nu_A - \nu_B|$.⁷²

Como resultado del intercambio químico existe un incremento en el ancho de la señal ($\Delta\nu$) que está dado por la ecuación 41 y que muestra que al aumentar la velocidad de intercambio el $\Delta\nu$ también aumenta, haciendo la señal más ancha hasta un cierto límite.

$$\Delta\nu = \frac{k}{\pi} = \frac{1}{\pi\tau} \quad \text{Ecuación 41}$$

El ancho de la señal se mide a la mitad de su altura máxima, como se muestra en la figura 47 y está dado en Hertz (Hz).

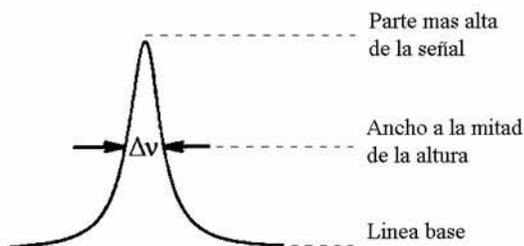


Figura 47. Medición del ancho de una señal de RMN.

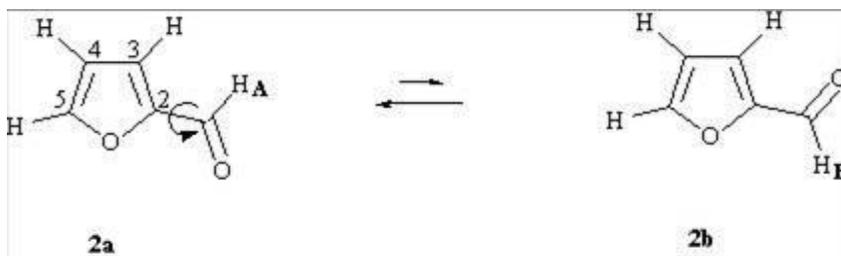
La ecuación 42 representa la condición, en la temperatura de coalescencia, para que las señales se unan en una sola señal ancha.

$$k = \frac{\pi (v_A - v_B)}{\sqrt{2}} = 2.2 (v_A - v_B) \quad \text{Ecuación 42}$$

Cuando el valor de k es mayor al del lado derecho de la expresión se espera que aparezca una sola señal en un punto medio entre las dos frecuencias de resonancia, sin embargo, cuando k es menor se esperan dos señales de resonancia.

II.1.1.2 Intercambio químico no simétrico

El equilibrio conformacional del furfural (**2**) mostrado en el esquema 3 es un ejemplo de intercambio químico no simétrico o intercambio químico no mutuo, donde el giro del enlace C2-CHO da lugar a los conformeros **2a** y **2b**.⁷⁴



Esquema 3. Equilibrio conformacional del furfural (**2**).

En este caso, la energía de **2a** y **2b** no es la misma y por lo tanto sus poblaciones tampoco.⁷⁴ El conjunto de espectros hipotéticos para el átomo de hidrógeno del grupo aldehído de **2** podría estar dado por la figura 48.⁷²

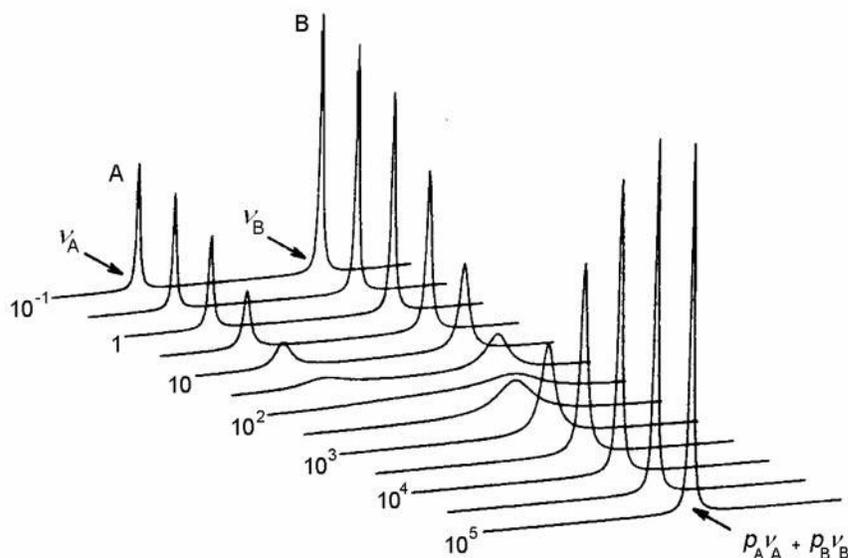
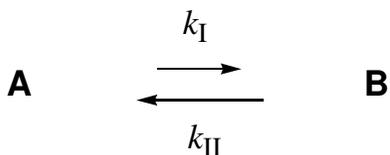


Figura 48. Espectros hipotéticos a diferentes temperaturas para el átomo de hidrógeno del grupo aldehído del furfural (**2**).

El intercambio químico no simétrico también es un intercambio reversible de primer orden (esquema 4).



Esquema 4. Equilibrio conformacional del intercambio químico no simétrico

Los valores de k_1 y k_{11} no son iguales debido a que la energía de los conformeros **2a** y **2b** en el equilibrio no es la misma, como lo muestra la figura 49.

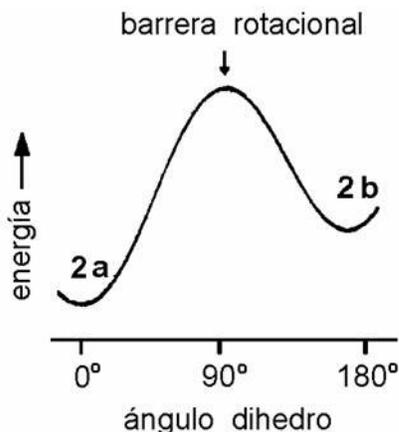


Figura 49. Perfil energético hipotético resultante del giro del enlace C2-CHO en **2**.

La fracción de la población en los dos sitios P_A y P_B , así como los valores de la constante de velocidad k_A y k_B están dados en el equilibrio por la ecuación 43.

$$P_A k_A = P_B k_B \quad \text{Ecuación 43}$$

El tiempo de vida media promedio de intercambio del átomo de hidrógeno aldehídico en **2** en los sitios A y B está dado por la ecuación 44.

$$\tau_A = \frac{1}{k_A} \quad \text{y} \quad \tau_B = \frac{1}{k_B} \quad \text{Ecuación 44}$$

Al igual que en el ejemplo del intercambio químico simétrico se observan dos señales que se ensanchan al incrementar la temperatura, posteriormente coalescen en una sola señal ancha que se convierte en una señal simple y aguda a medida que se incrementa la temperatura. Sin embargo, debido a que las dos señales poseen tiempos de vida diferentes, éstas se ven afectadas de diferente

modo. La especie que está en menor proporción tiene un tiempo de vida más corto y por tanto un mayor ensanchamiento (Figura 48).

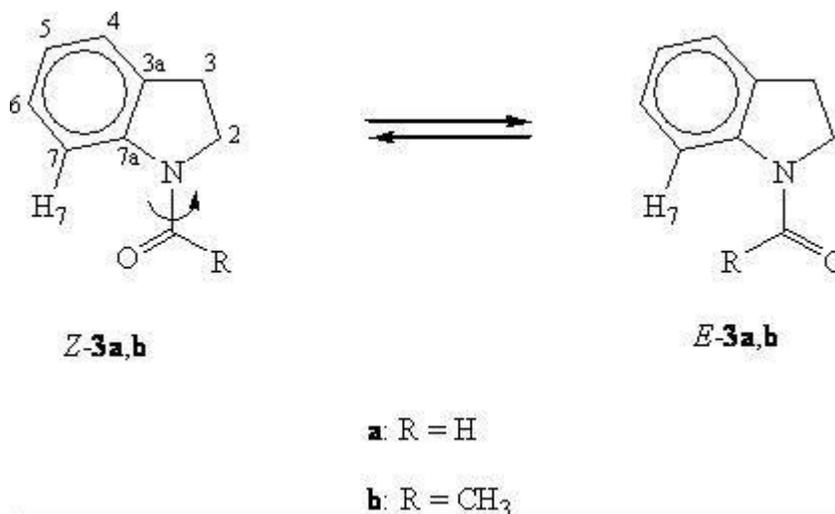
En el caso del intercambio rápido se observa una sola señal, cuya frecuencia es el promedio ponderado de las frecuencias en el intercambio químico lento. Es decir, que la señal se desplazará a favor del sitio más estable (Figura 48 y Ecuación 45).

$$V_{\text{pond.}} = p_A k_A + p_B k_B \quad \text{Ecuación 45}$$

II. 2 ANTECEDENTES

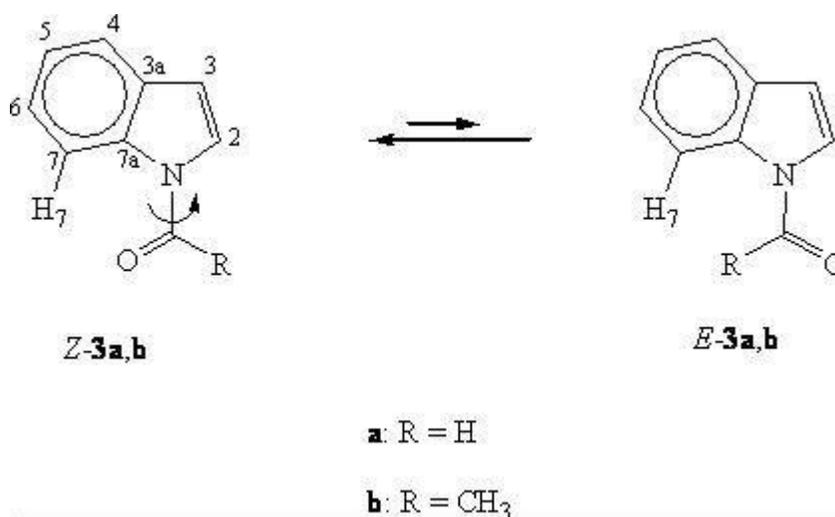
II.2.1 EFECTOS DINÁMICOS EN DERIVADOS INDÓLICOS

Con respecto a los derivados indólicos se ha descrito en la literatura que algunos de éstos presentan procesos dinámicos característicos relacionados a la rotación de enlaces. Por ejemplo, los derivados de *N*-formil y *N*-acetilindolinas **3a,b** (Esquema 5) y los derivados de *N*-formil y *N*-acetilindoles **4a,b** (Esquema 6) presentan un equilibrio conformacional donde los dos conformeros más abundantes son el *E* y el *Z*. Es decir, que el proceso dinámico que puede ser estudiado es el giro del enlace N-CO. En estos compuestos se ha demostrado que el efecto anisotrópico del grupo C=O de las amidas tiene gran influencia en los desplazamientos químicos de los protones vecinos a este grupo, en especial sobre el protón H7. La orientación relativa de este grupo con respecto al plano del grupo carbonilo de la amida es determinante para su desplazamiento químico. Por ejemplo, si H7 se encuentra en posición *syn*-periplanar cercano al átomo de oxígeno del grupo C=O, el núcleo de H7 estaría en el cono de desprotección del grupo carbonilo, por lo que sería desplazado a frecuencias más altas (~1ppm) con respecto a los demás protones.⁷⁵ La preferencia conformacional de los derivados de *N*-acilindolinas puede ser determinada en base a este efecto.



Esquema 5. Rotación del enlace N-CO en la *N*-formil y la *N*-acetilindolina (**3a,b**).

Los estudios realizados han demostrado que para la indolina **3a** la preferencia conformacional es por el conformero *E*, sin embargo para la indolina **3b** es por el conformero *Z*.⁷⁶



Esquema 6. Rotación del enlace N-CO en el *N*-formil y el *N*-acetilindol (**4a,b**).

Para **4a** y **4b** la preferencia conformacional es en ambos casos hacia el confórmero *Z*.⁷⁷ Para el caso de **4a** se calculó la barrera rotacional del enlace N-CO dando como resultado un valor de 14.7 kcal/mol. Además, se asignaron las señales para los protones de los confórmeros *E* y *Z* en solución CDCl₃ a -21°C.

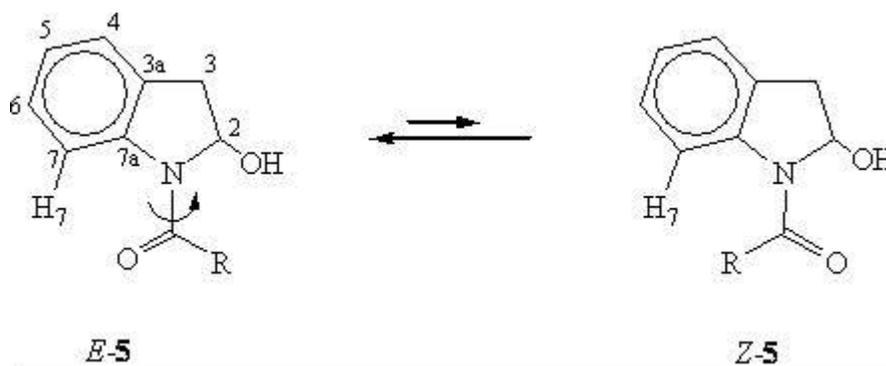
Existen tres factores principales que pueden influenciar la configuración y barrera rotacional de moléculas de *N*-formil y *N*-acetilindoles:⁷⁷

- La coplanaridad del grupo *N*-acil con un sistema heteroaromático.
- La interacción dipolo-dipolo del grupo carbonilo y el sistema π.
- La interacción estérica de los sustituyentes en las posiciones 2 y 7 del indol en el grupo acilo.

Además, es importante señalar que el disolvente que se utiliza tiene considerable influencia en la preferencia conformacional del compuesto.⁷⁸

Por otra parte, los estudios realizados para el *N*-formil-2-indolinol **5** (Esquema 7) han evidenciado la rotación restringida del enlace N-CO. Se observó que el compuesto **5** tiene preferencia conformacional hacia el confórmero *E*, aunque la proporción entre el confórmero *E* y

Z depende del disolvente que se utilice. El valor calculado de la barrera rotacional alrededor del enlace N-CO tiene un valor aproximado a 15.5 kcal/mol.⁷⁹

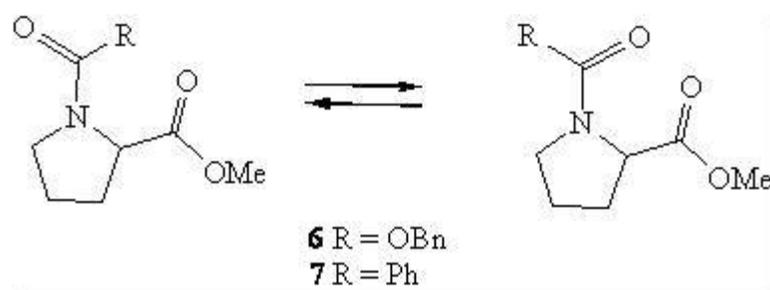


Esquema 7. Equilibrio conformacional del *N*-formil-2-indolinol (**5**).

El enlace C-N en las amidas ha sido ampliamente estudiado por la RMND, sin embargo los procesos dinámicos en carbamatos, que también presentan un enlace N-CO con una estructura aproximadamente planar que hace que la rotación del enlace sea restringida, han sido poco explorados por la RMND.

A pesar de que los carbamatos y las amidas comparten ciertas características, los primeros poseen un oxígeno adicional, el cual ejerce efectos estéricos y electrónicos únicos, debido a esto la barrera rotacional en los carbamatos es por lo general de 3-4 kcal/mol menor que la de las amidas.⁷⁸

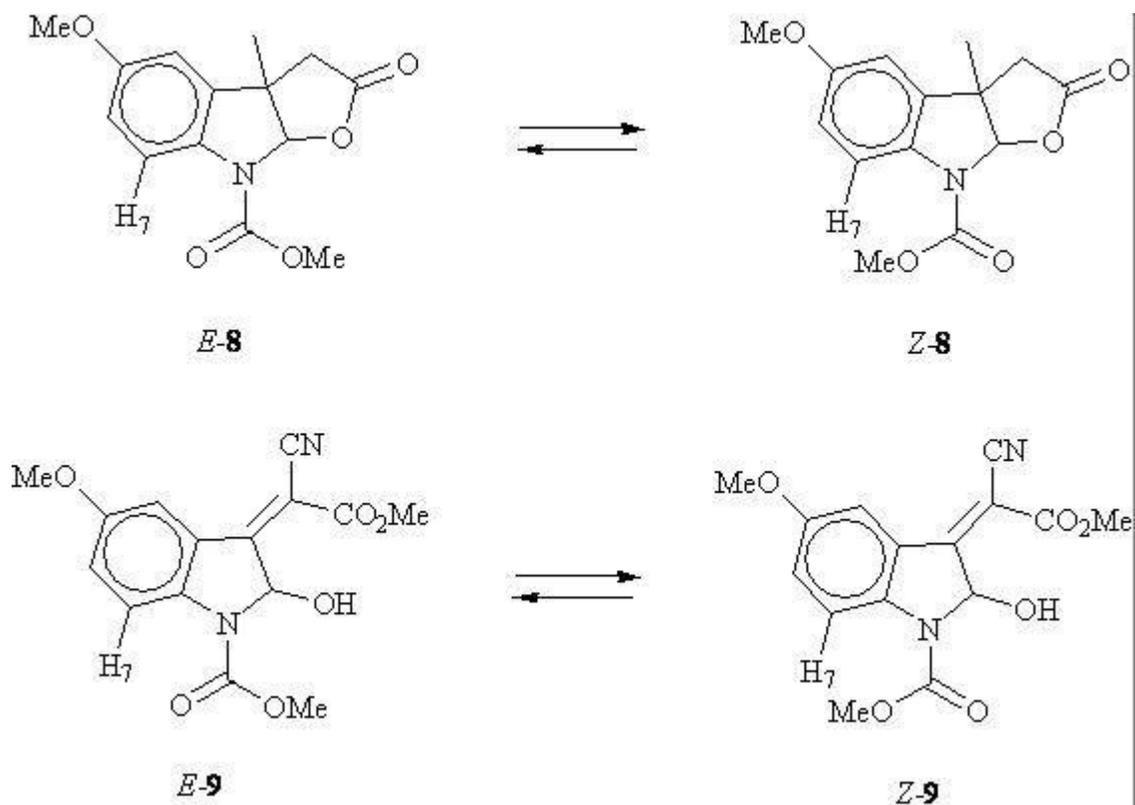
Con respecto al efecto de los disolventes en la barrera rotacional (ΔG^\ddagger) del carbamato **6**, se encontró que cuando éste se interconvierte de la forma *E* a la *Z* y viceversa (Esquema 8) al utilizar diferentes disolventes (CCl_4 , CDCl_3 y $\text{MeOH-}d_4$) el ΔG^\ddagger no se afecta.



Esquema 8. Interconversión *E* – *Z* de **6** y **7**.

Este comportamiento resulta contrastante con el de la amida **7**, donde ΔG^\ddagger se incrementó después de cambiar de disolventes de uno no polar a otro polar como el MeOH- d_4 .⁷⁸

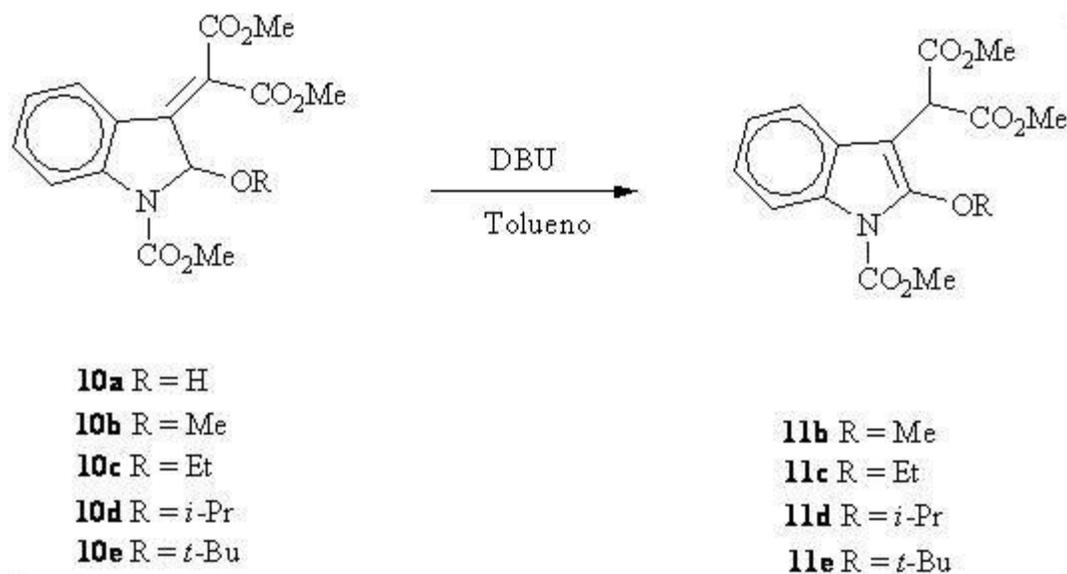
Por otro lado, Morales-Ríos y colaboradores estudiaron el equilibrio conformacional del furoindol **8** y la 2-hidroxiindoleina **9** (Esquema 9), observaron que las señales para H7 y el metoxilo del carbamato eran anchas cuando éstas se obtenían a temperatura ambiente en DMSO- d_6 . Sin embargo, al aumentar la temperatura por encima de los 333 K las señales se hicieron agudas, comprobando así que se había sobrepasado la barrera rotacional del enlace N-CO del carbamato.⁸⁰



Esquema 9. Equilibrio conformacional del furoindol **8** y la 2-hidroxiindoleina **9**.

Mediante cálculos de mecánica molecular se encontró que la preferencia conformacional para **8** es hacia el conformero *E*, con una barrera rotacional teórica calculada de 12.8 kcal/mol, y para **9** es hacia el conformero *Z*, cuya barrera rotacional fue de 11.8 kcal/mol.

Recientemente Suárez-Castillo y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de *N*-carbometoxi-2-alcoxiindoleninas **10a-e** y la transformación en sus índoles tautoméricos **11b-e** (Esquema 10). Los estudios de RMN ¹H a temperatura variable de las 2-alcoxiindoleninas **10b-e** evidencian los efectos dinámicos generados por la rotación lenta alrededor del enlace N-CO₂Me y que representan los dos conformeros mayoritarios *E* y *Z* denotados por la torsión del ángulo C(2)-N(1)-C=O (Esquema 11).



Esquema 10. Isomerización de indoleninas **10a-e** y alcoxiindoles **11a-d**.

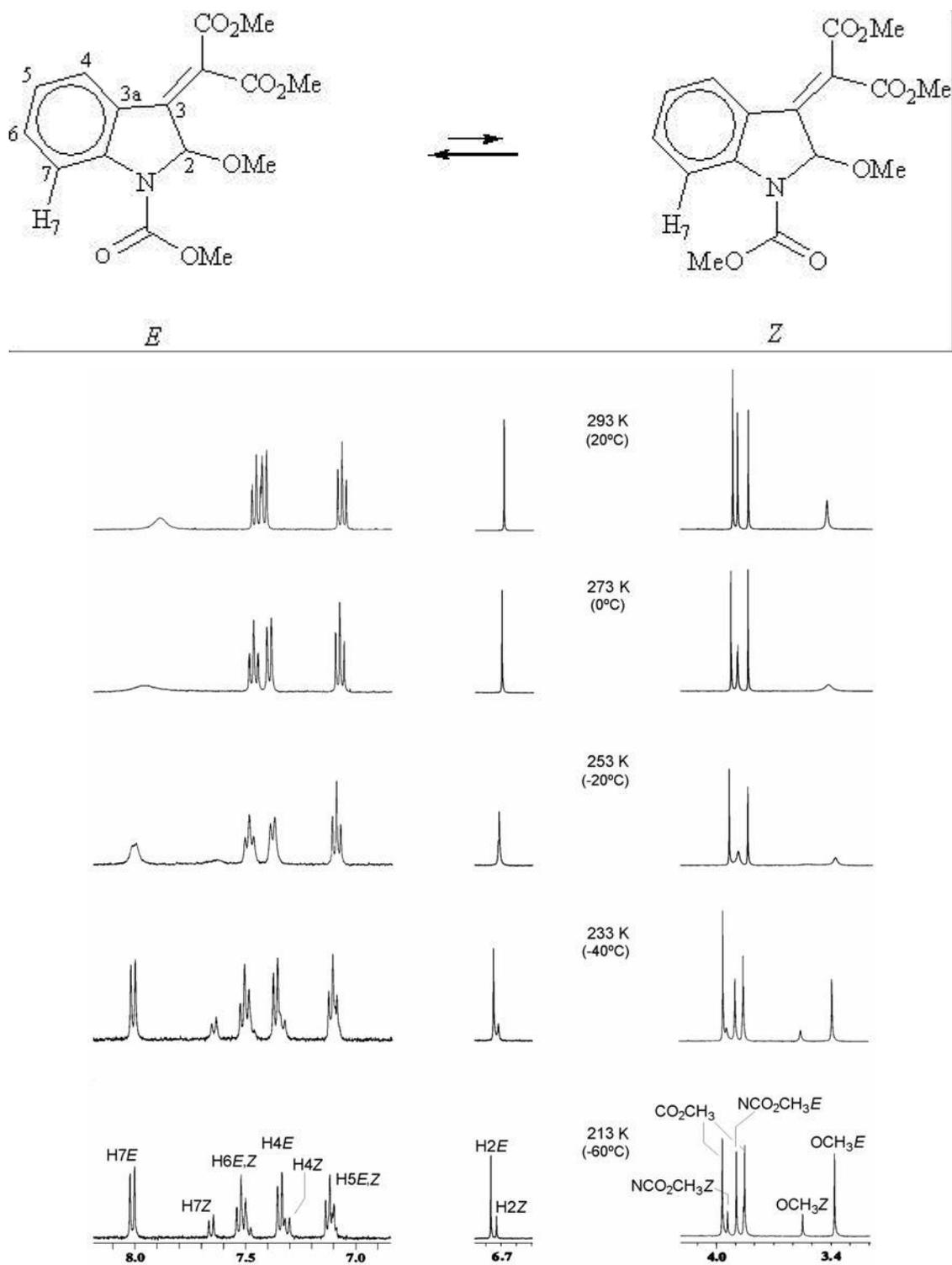
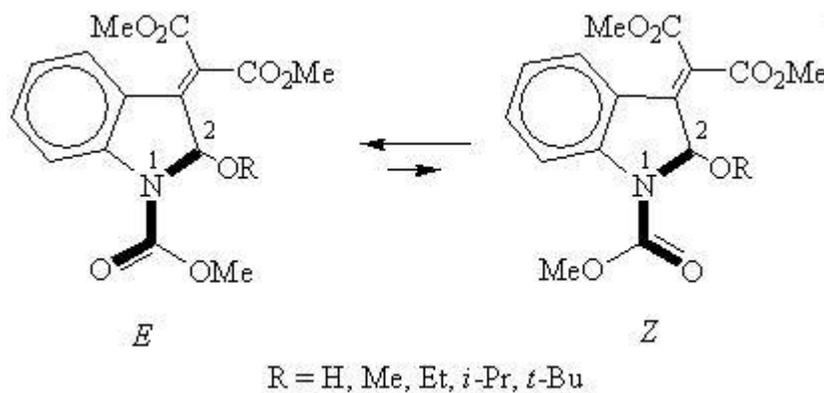


Figura 50. Fragmentos de los espectros de RMN de ¹H (400 MHz) de **10b** obtenidos a diferentes temperaturas en CD₂Cl₂.



Esquema 11. Confórmeros *E* y *Z* para indoleninas **10a-e**.

En la figura 50 se observa la evolución de las señales para **10b**, donde, a medida que la temperatura varia, las señales también lo hacen, de tal forma que a 213 K la señal de H7 que era ancha (293 K), se separa en dos dobletes bien definidos con diferentes intensidades, aparecen a 8.01 y 7.67 ppm y fueron asignados a los confórmeros *E* y *Z* respectivamente. También se demostró que la conformación preferida en todos los casos es la *E*, ya que, a 213 K (Figura 50), las dos dobletes bien definidos para H7 con diferentes intensidades, que aparecen a 8.01 y 7.67 ppm y fueron asignados para los confórmeros *E* y *Z* respectivamente. Así, en todos los casos la señal H7 de el confórmero mayoritario, fue cambiada de 0.30 - 0.36 ppm a campos relativamente bajos al isómero mayoritario, indicando que la señal de H7 para el confórmero mayoritario se encuentra desprotegido por el carbonilo del grupo carbamato y por consiguiente, corresponde al confórmero *E*. Además, mediante cálculos teóricos también se evidenció que el confórmero *E* es el más estable (de 0.8-2.6 kcal/mol). La barrera rotacional teórica que resulta del giro del enlace N-CO₂CH₃ en **10b-e** se determinó a partir de la integral de H7 para cada confórmero en el espectro de RMN de ¹H a 213 K, ya que en todos los casos se determina que el ΔG^\ddagger para pasar del confórmero *Z-E* es menor que para el caso contrario.

Los factores que pueden influenciar la conformación preferente *E* en estas indoleninas son:

- a) La coplanaridad del grupo N-CO₂CH₃ con el sistema aromático.
- b) La interacción estérica del sustituyente 2-alcoxilo y del grupo carbometoxilo.

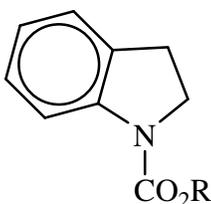
En el presente trabajo se prepararon las indoleninas **14a-d** y se demostró que estos compuestos presentan un equilibrio conformacional, resultado del giro del enlace N-CO, al obtener el espectro de RMN de ¹³C de **14a** a diferentes temperaturas.

II.3 OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo la síntesis de las *N*-carboalcoxiindolinas **14a-d** con el fin de estudiar los efectos dinámicos presentes en estos compuestos.

II.3.1 Objetivos específicos

- Sintetizar las *N*-carboalcoxiindolinas **14a-d** mediante reducción del indol **12** y posterior carboalcoxilación de la indolina **13**.
- Realizar el estudio de RMN de ^1H y ^{13}C a diferentes temperaturas para así poder determinar la conformación preferencial presente en los compuestos **14a-d**.



14a : R = Me

14b : R = Et

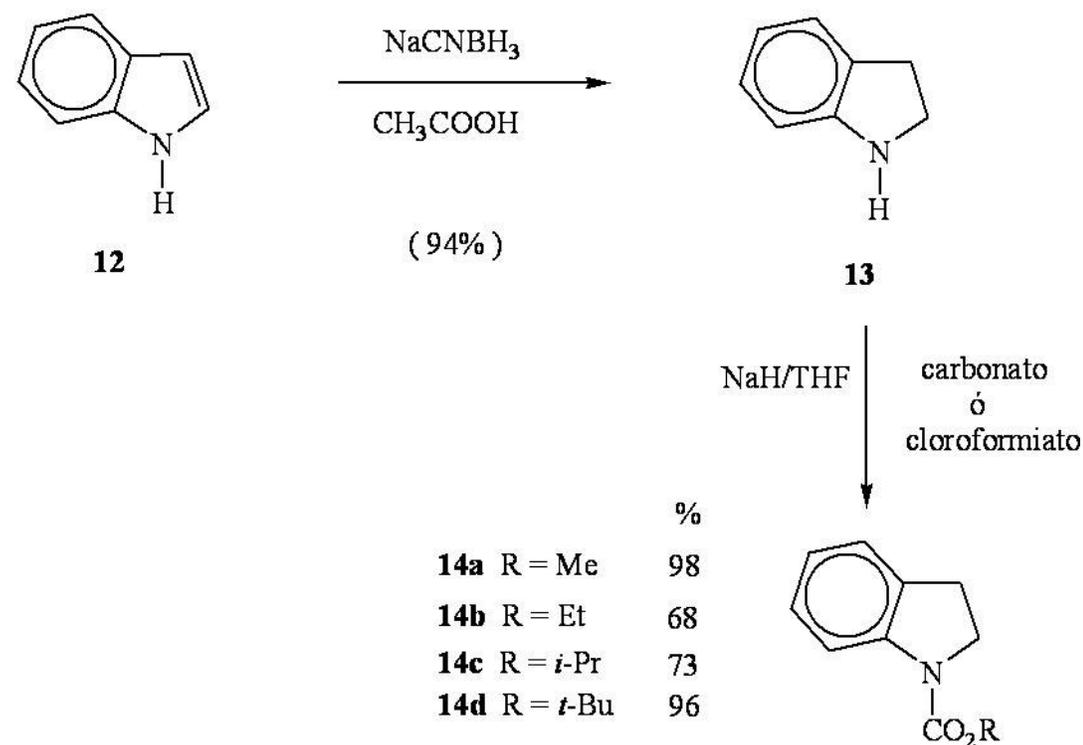
14c : R = *i*-Pr

14d : R = *t*-Bu

II.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.4.1 SÍNTESIS DE LAS *N*-CARBOALCOXIINDOLINAS **14a-d**

Este trabajo se inició con la síntesis de las *N*-carboalcoxiindolinas **14a-d** a partir del indol **12** (Esquema 12). El indol **12** se hizo reaccionar con NaCNBH₃/CH₃COOH para obtener la indolina **13**⁸² con rendimiento del 94%. Posteriormente, la indolina **13** se trató con los cloroformatos de metilo, etilo e isopropilo y con dicarbonato de *tert*-butilo, para obtener las correspondientes *N*-carboalcoxiindolinas **14a-d**. Así para la obtención de **14a**, la indolina **13** se trató con cloroformiato de metilo en THF/NaH durante 3 h, lo cual condujo a **14a** con 98% de rendimiento.



Esquema 12. Síntesis de las *N*-carboalcoxiindolinas **14a-d**.

El tratamiento de **13** con 1.5 equivalentes de cloroformiato de etilo condujo a **14b** en 68% de rendimiento.

Así mismo el tratamiento de **13** con 2 equivalentes de cloroformiato de isopropilo condujo a **14c** en 73% de rendimiento.

Por último, el tratamiento de **13** con 1.5 equivalentes de bicarbonato de ditercbutilo condujo a **14d** en 96% de rendimiento.

Los compuestos **14a-d** se caracterizaron mediante espectroscopia de RMN ^1H y ^{13}C a 400 y 100 MHz respectivamente y con diagramas de correlación heteronuclear de ^1H - ^{13}C a un enlace (HMQC y HETCOR) y a dos y tres enlaces (HMBC y FLOCK) en solución de CDCl_3 . Para el compuesto **14a** la caracterización también se hizo en solución de $\text{DMSO}-d_6$.

En el espectro de RMN de ^1H , para el compuesto **14a** en CDCl_3 (Figura 51) se observa, en la región aromática una señal simple ancha en 7.87 ppm que se asignó a H7, una señal doble en 7.14 ppm que se asignó a H4 ($J = 7.4 \text{ Hz}$). Las señales correspondientes a H6 y H5 se asignaron con ayuda del desacoplamiento homonuclear de espines. Así, al irradiar la señal de H7, la señal triple en 7.17 ppm ($J = 8.05 \text{ Hz}$) se convirtió en una señal doble por lo cual se asignó a H6, mientras que la señal triple localizada en 6.94 ppm ($J = 7.4 \text{ Hz}$) permaneció sin cambio aparente y se asignó a H5. Como puede observarse en la figura 51 la señal de H7 aparece a frecuencias más altas que el resto de los protones aromáticos. Esto es debido a que este protón se encuentra en la zona de desprotección del carbonilo del grupo carbamato.^{77,83-85} Las señales simples anchas en 3.99 y 3.82 ppm se asignaron a H2 y al grupo metilo del carbamato, respectivamente. La señal triple en 3.10 ppm ($J = 8.8 \text{ Hz}$) se asignó a H3.

A partir del espectro de RMN de ^1H ya asignado, las señales de los carbonos protonados C2, C3, C4, C5, C6, C7 y el carbono del grupo metilo del carbamato, en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 52), se asignaron con ayuda del diagrama HMQC (Figura 53).

Las señales para los carbonos cuaternarios C3a, C7a, así como la del carbono correspondiente al grupo carbonilo del carbamato, se asignaron con la ayuda del diagrama HMBC de correlación a

dos y tres enlaces (Figura 54). Así, la señal en 142.7 se asignó a C7a ya que mostró correlación a tres enlaces con las señales en 7.14 y 3.10 ppm correspondientes a los protones H4 y H3, respectivamente. La señal en 130.8 ppm se asignó a C3a ya que presentó correlación a dos enlaces con las señales en 7.14 y 3.10 ppm correspondientes a H4 y H3 respectivamente y a tres enlaces con la señal en 6.94 ppm que corresponde a H5. La señal correspondiente al carbono del grupo carbonilo del carbamato se asignó, por eliminación, a la ubicada en 153.6.

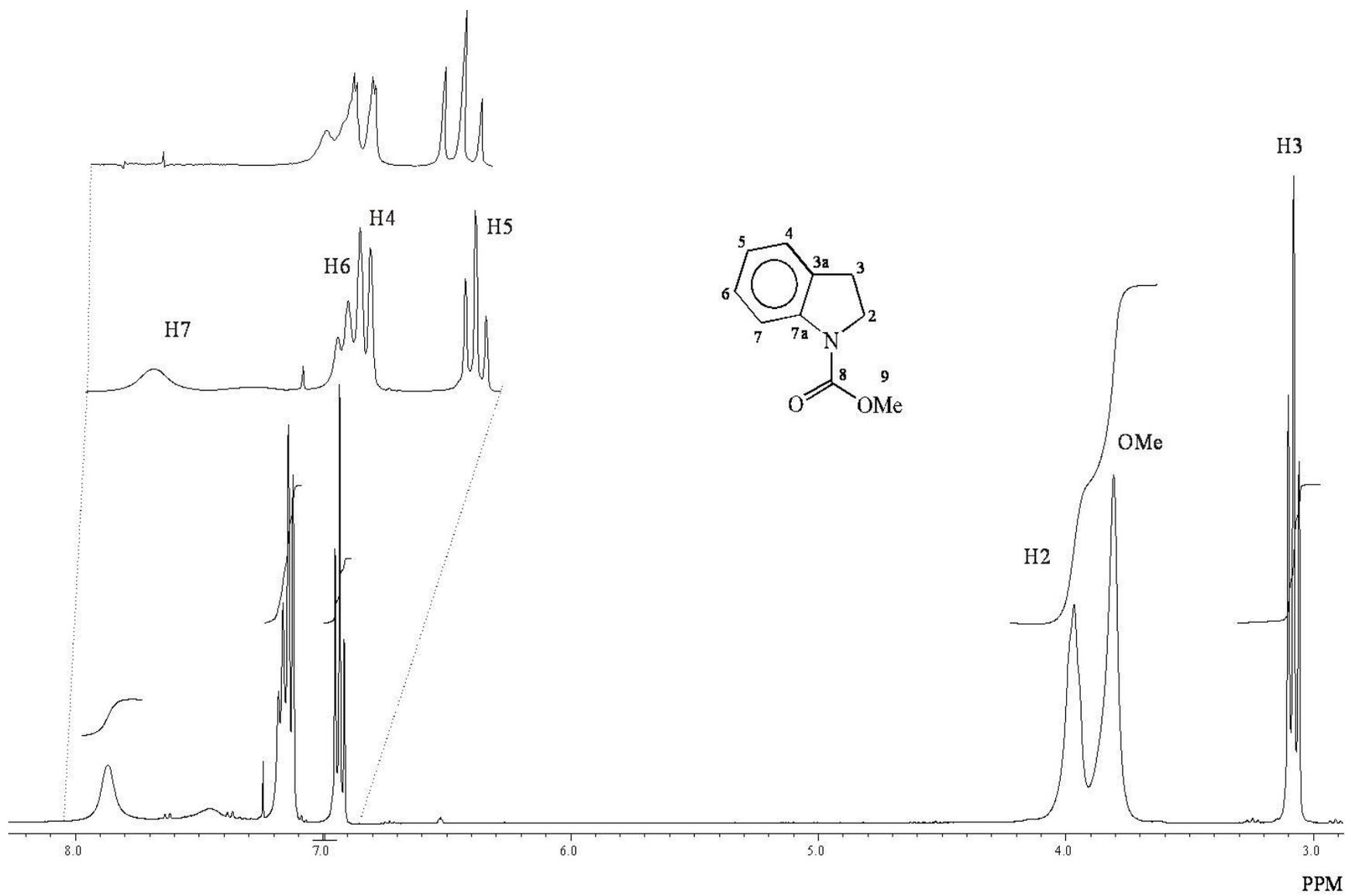


Figura 51. Espectro de RMN de ^1H de **14a** en CDCl_3 a 400 MHz

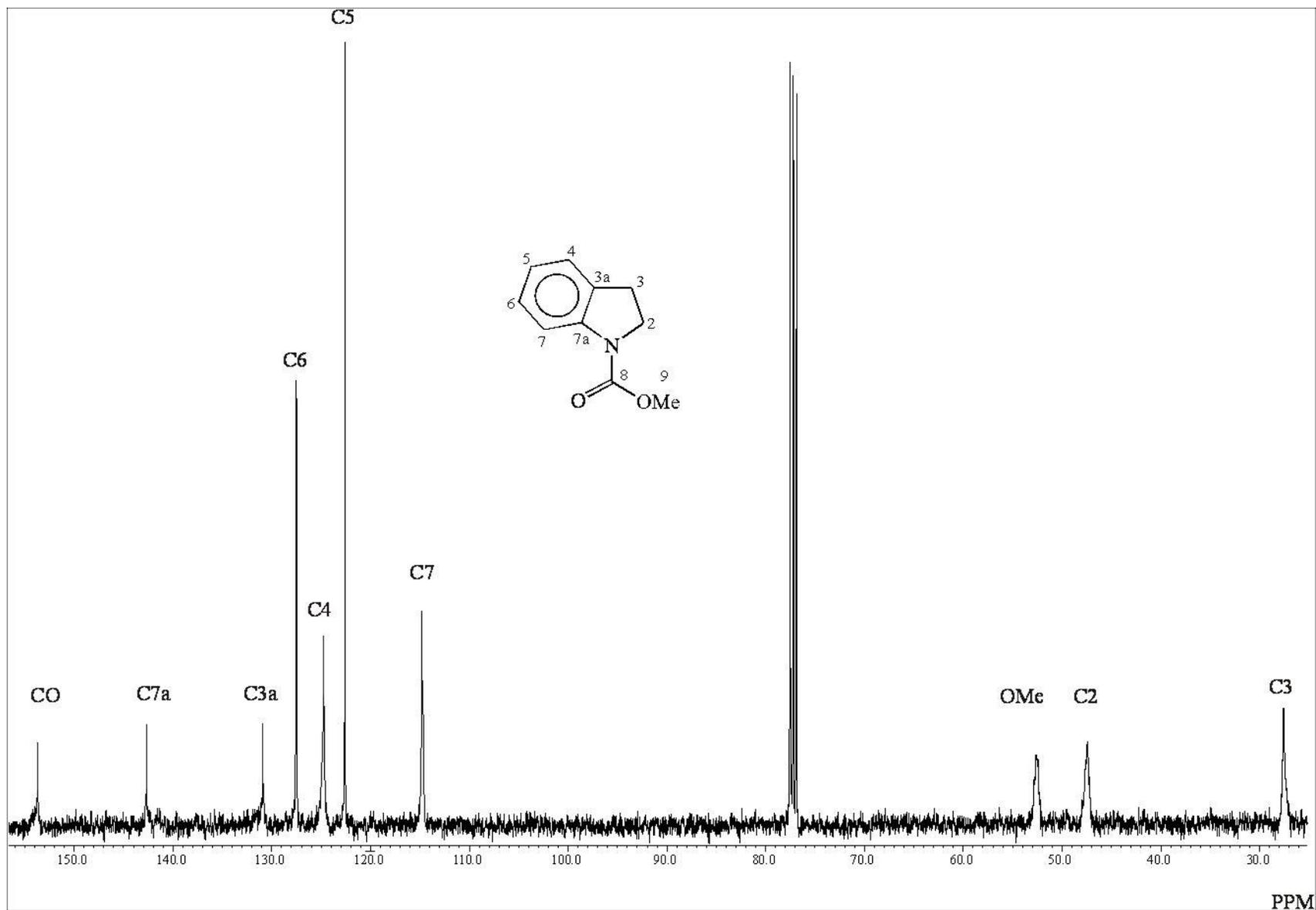


Figura 52. Espectro de RMN de ^{13}C de **14a** en CDCl_3 a 100 MHz

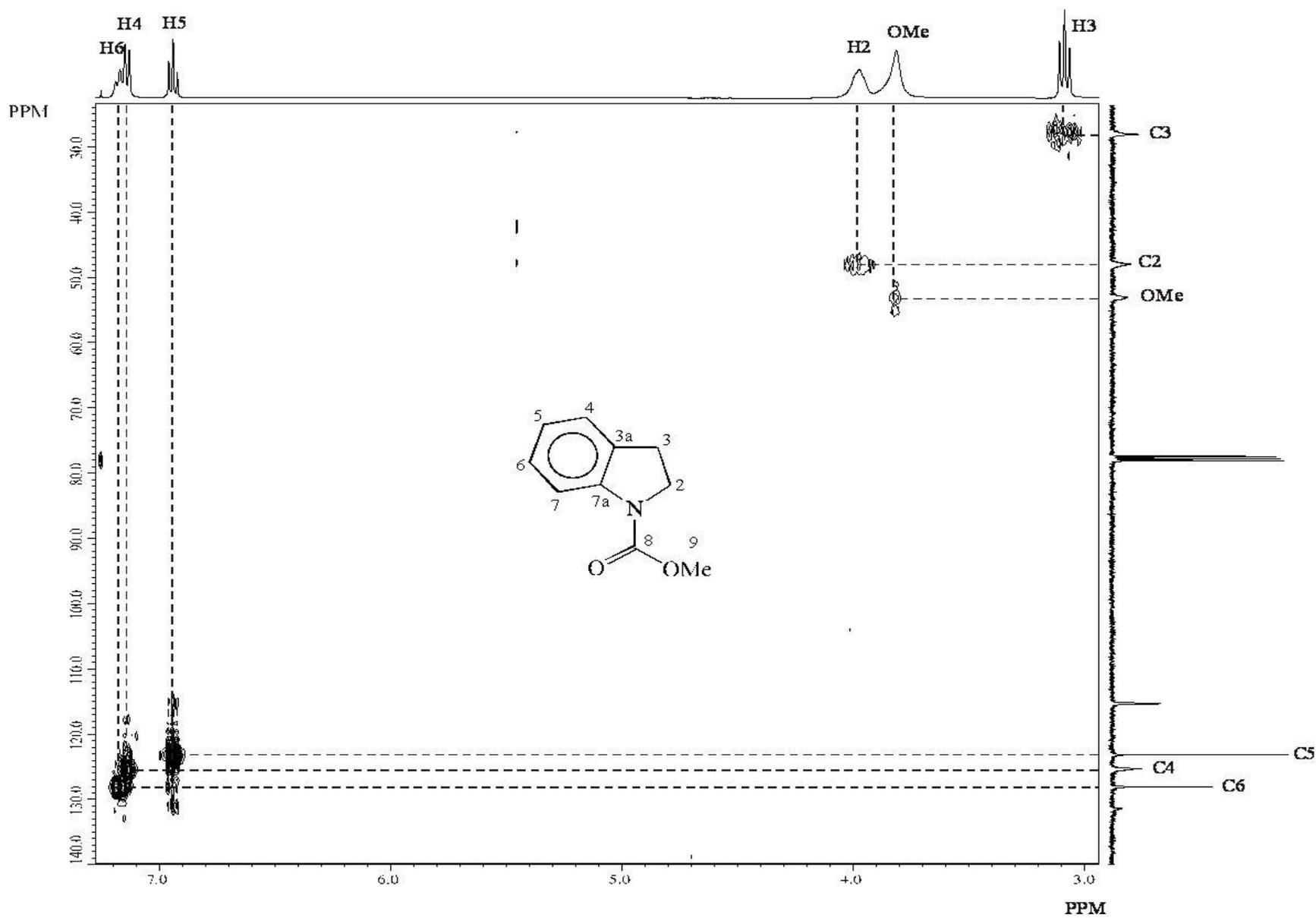


Figura 53. Diagrama de correlación heteronuclear de ^1H - ^{13}C a un enlace (HMQC) para **14a** en CDCl_3 a 400 MHz

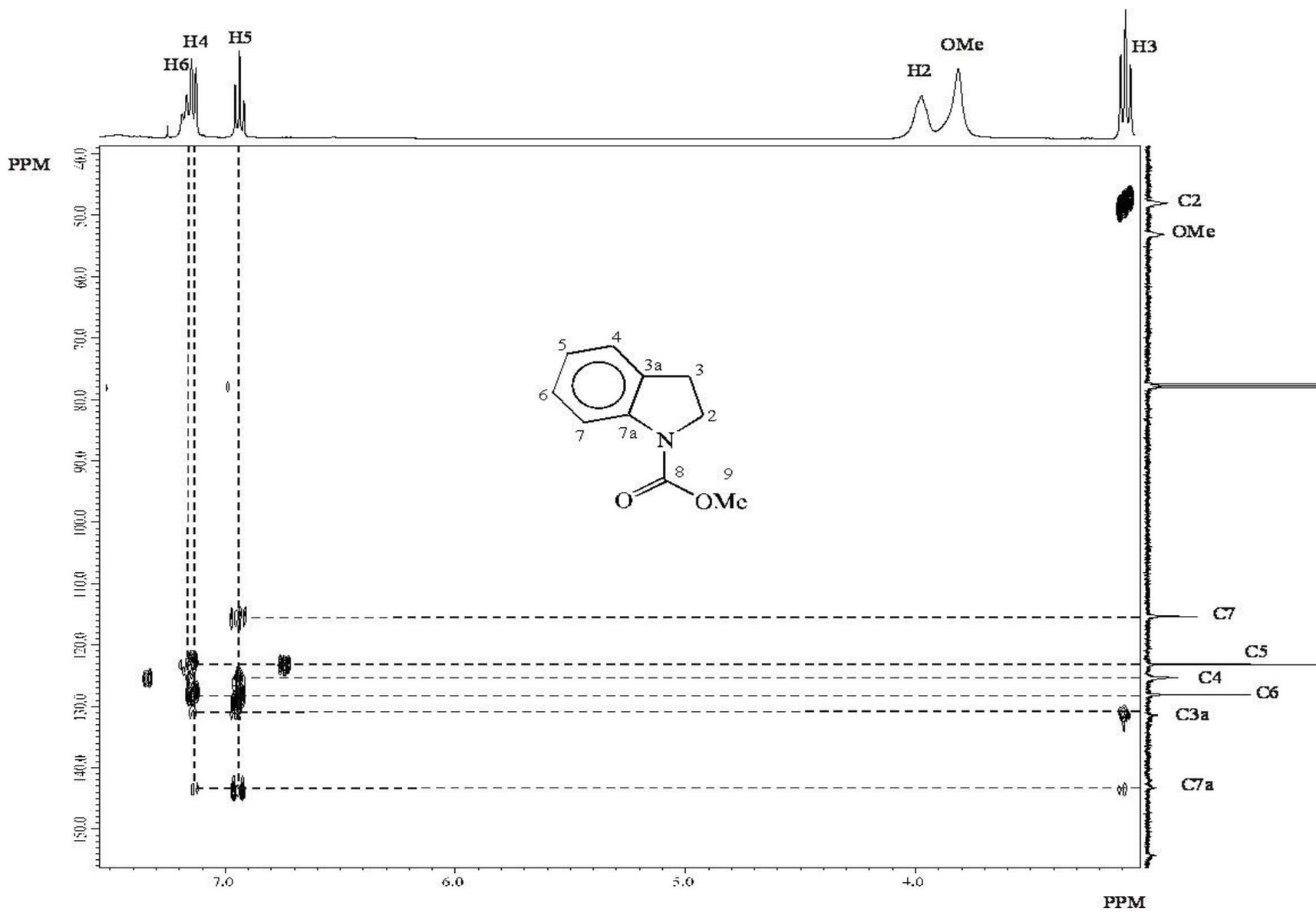
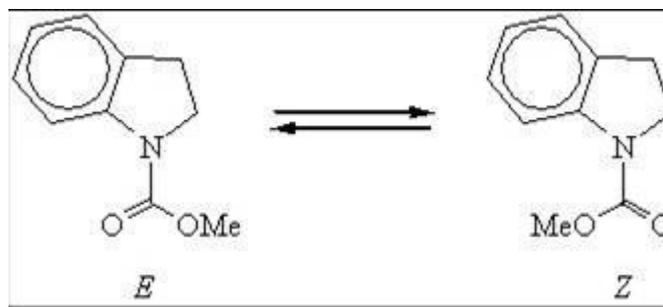


Figura 54. Diagrama de correlación heteronuclear de ^1H - ^{13}C a dos y tres enlaces (HMBC) para **14a** en CDCl_3 a 400 MHz

El espectro de RMN de ^1H , para el compuesto **14a** en $\text{DMSO-}d_6$ (Figura 55) muestra en la región aromática una señal simple ancha en 7.72 ppm que se asignó a H7. Las señales correspondientes a H6, H5 y H4 se asignaron con ayuda del desacoplamiento homonuclear de espines. Así, al irradiar la señal de H7, la señal triple de dobles en 6.93 ppm ($J = 7.45, 0.86$ Hz) se convirtió en triple y se asignó a H5, mientras que la señal triple localizada en 7.14 ppm ($J = 7.7$ Hz) cambió a una señal doble y se asignó a H6 y la señal doble en 7.18 ppm permaneció sin cambio aparente y se asignó como H4. Las señales triples en 3.9 y 3.05 ppm se asignaron a H2 y H3 respectivamente, la señal simple ancha ubicada en 3.73 ppm se asignó al metilo del grupo carbamato.

Los espectros de RMN de ^1H de **14a** en CDCl_3 y $\text{DMSO-}d_6$ (Figuras 51 y 55) muestran señales anchas, lo cual es indicativo de procesos dinámicos en este compuesto.

El proceso dinámico es el presentado en el esquema 13, donde los conformeros mayoritarios son el *E* y el *Z*.



Esquema 13. Conformeros mayoritarios presentes en las figuras 51-55.

Además, la apariencia del espectro en $\text{DMSO-}d_6$ demuestra que el equilibrio conformacional está influenciado por el disolvente ya que en solución de CDCl_3 aparecen algunas señales para ambos conformeros mientras que en solución de $\text{DMSO-}d_6$ solo se presentan las señales para uno solo.

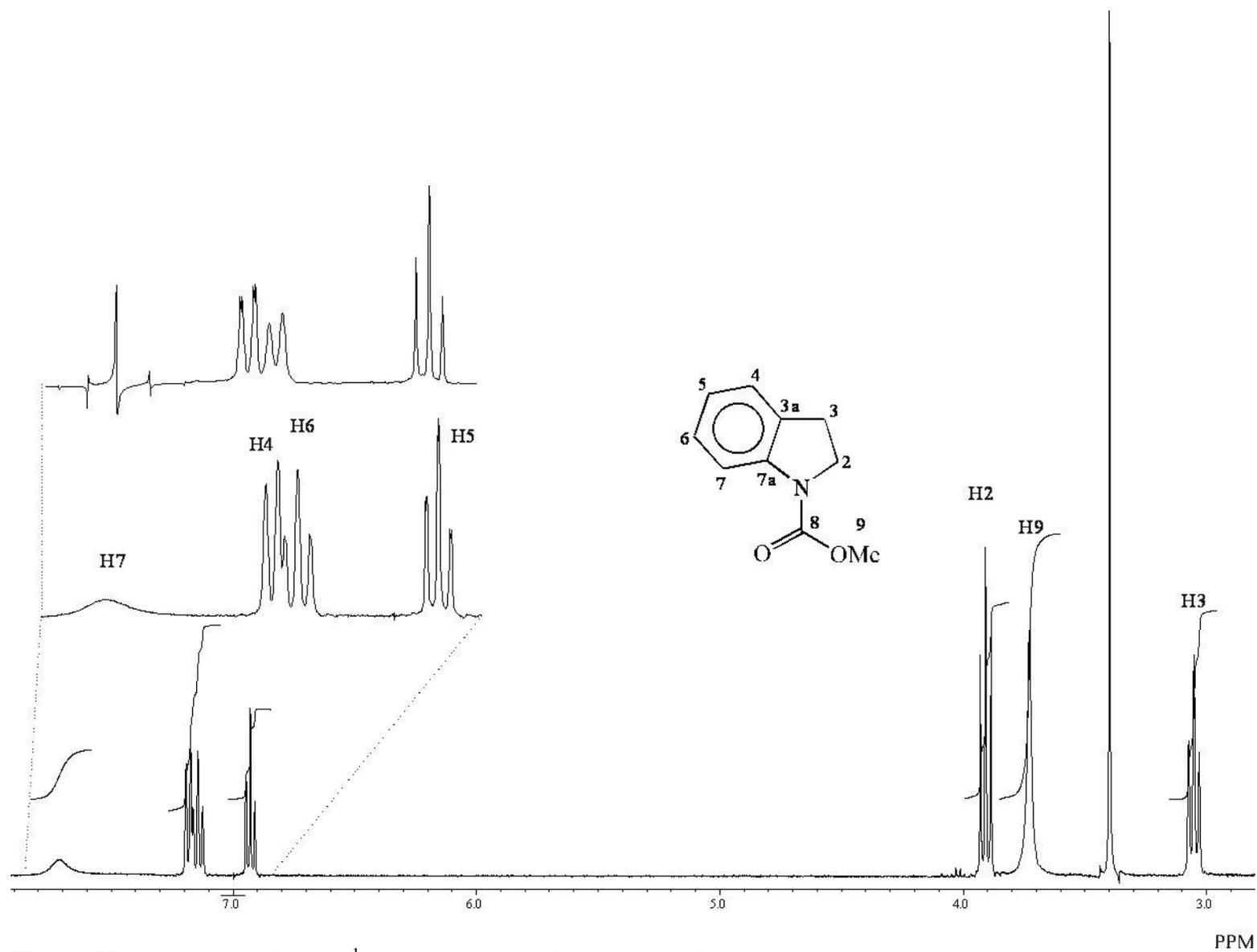


Figura 55. Espectro de RMN de ^1H de **14a** en $\text{DMSO-}d_6$ a 400 MHz

El espectro de RMN de ^1H , en CDCl_3 , para el compuesto **14b** (Figura 56) mostró en la región aromática una señal simple ancha en 7.87 ppm que se asignó a H7, una señal doble en 7.13 ppm perteneciente a H4 ($J = 6.9 \text{ Hz}$). Para asignar las señales correspondientes a H6 y H5 se empleó el desacoplamiento homonuclear de espines. Así, al irradiar la señal de H7, la señal triple en 7.16 ppm ($J = 7.55 \text{ Hz}$) se convirtió en una señal doble la cual se asignó a H6, mientras que la señal triple de dobles localizada en 6.93 ppm ($J = 7.5, 1.0 \text{ Hz}$) se convirtió en una señal triple y se asignó como H5. La señal simple ancha en 4.27 ppm se asignó al fragmento CH_2 del grupo etilo. La señal triple en 3.99 ppm ($J = 7.9 \text{ Hz}$) se asignó a H2. La señal triple en 3.09 ppm ($J = 8.6 \text{ Hz}$) se asignó a H3. La señal simple ancha ubicada en 1.34 ppm se asignó al fragmento CH_3 del grupo etilo.

A partir del espectro de RMN de ^1H ya asignado, las señales de los carbonos protonados C2, C3, C4, C5, C6, C7 y los carbonos del grupo etilo del carbamato, en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 57), se asignaron con ayuda del diagrama HETCOR (Figura 58).

Las señales para los carbonos cuaternarios C3a, C7a, así como el carbono del grupo carbonilo del carbamato se asignaron con la ayuda del diagrama HMBC de correlación a dos y tres enlaces (Figura 59). Así, la señal en 130.9 ppm se asignó al carbono C3a ya que mostró correlación a tres y dos enlaces con las señales en 6.93 y 3.09 ppm correspondientes a H5 y H3 respectivamente. La señal en 142.7 ppm se asignó a C7a, que mostró correlación a tres enlaces con las señales en 7.13 y 3.09 correspondientes a H4 y H3 respectivamente. Finalmente la señal en 153.2 ppm se asignó al carbono del grupo carbonilo.

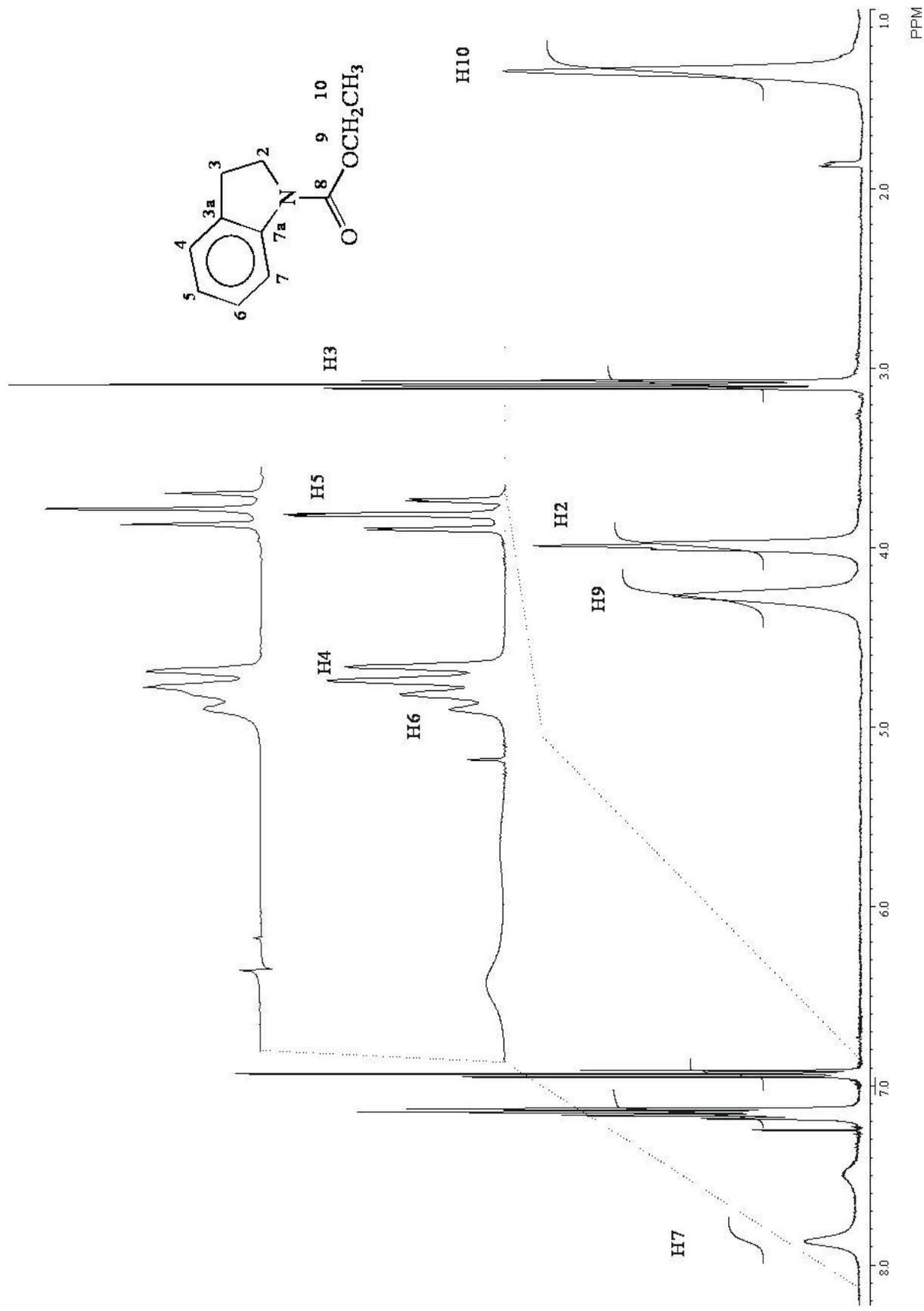


Figura 56. Espectro de RMN de ^1H de **14b** en CDCl_3 a 400 MHz

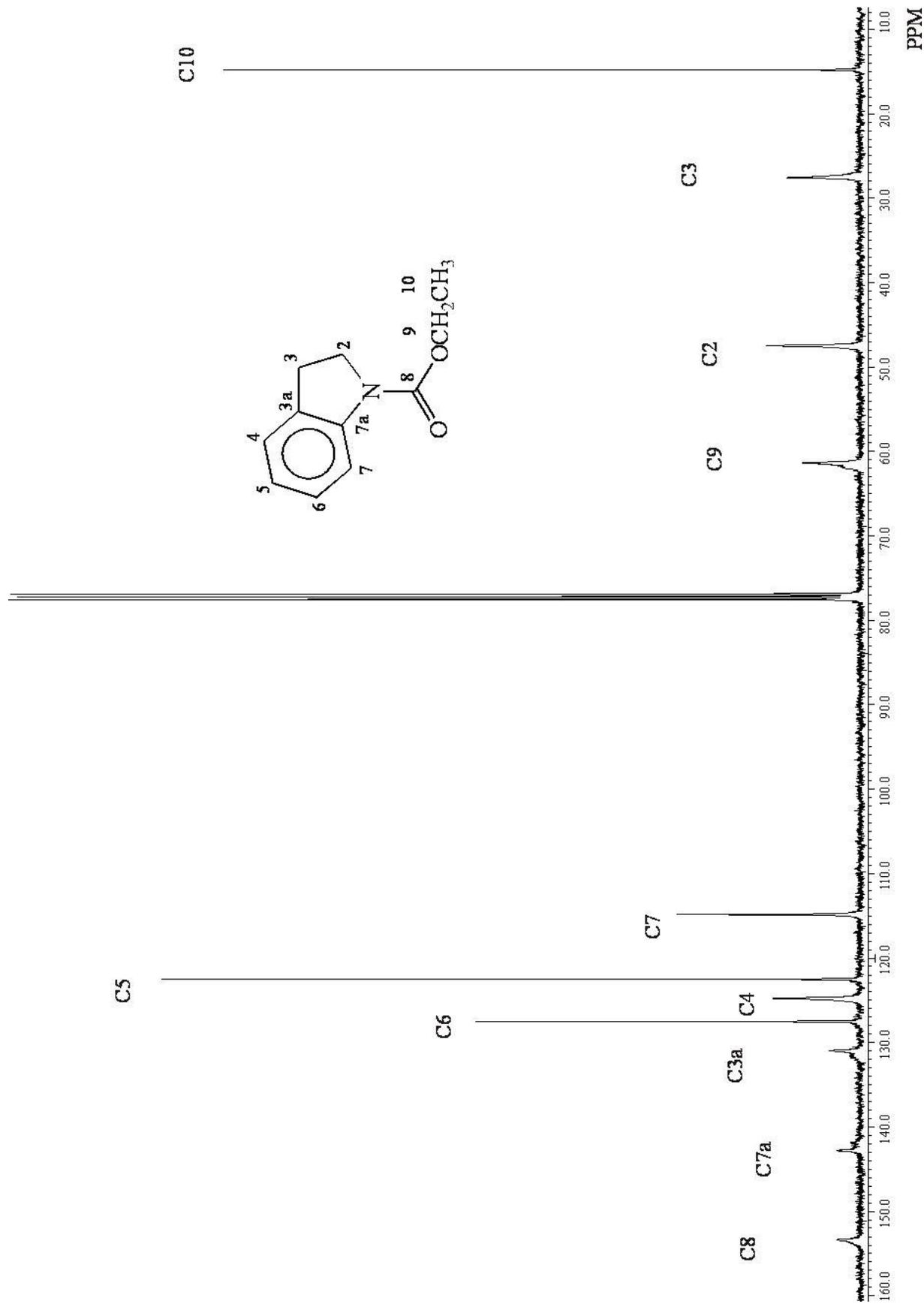


Figura 57. Espectro de RMN de ^{13}C de **14b** en CDCl_3 a 100 MHz

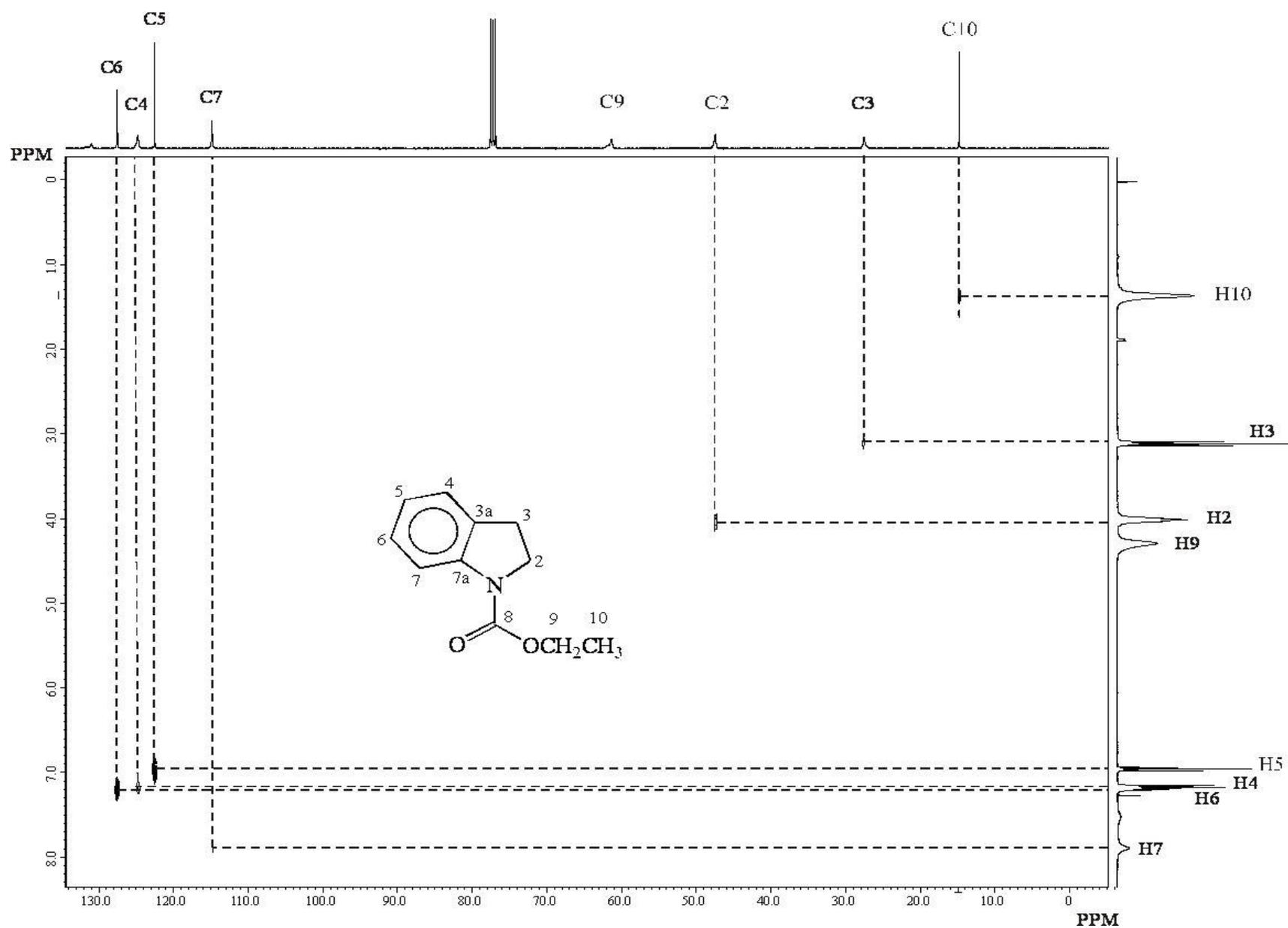


Figura 58. Diagrama de correlación heteronuclear de ^1H - ^{13}C a un enlace (HETCOR) para **14b** en CDCl_3 a 100 MHz

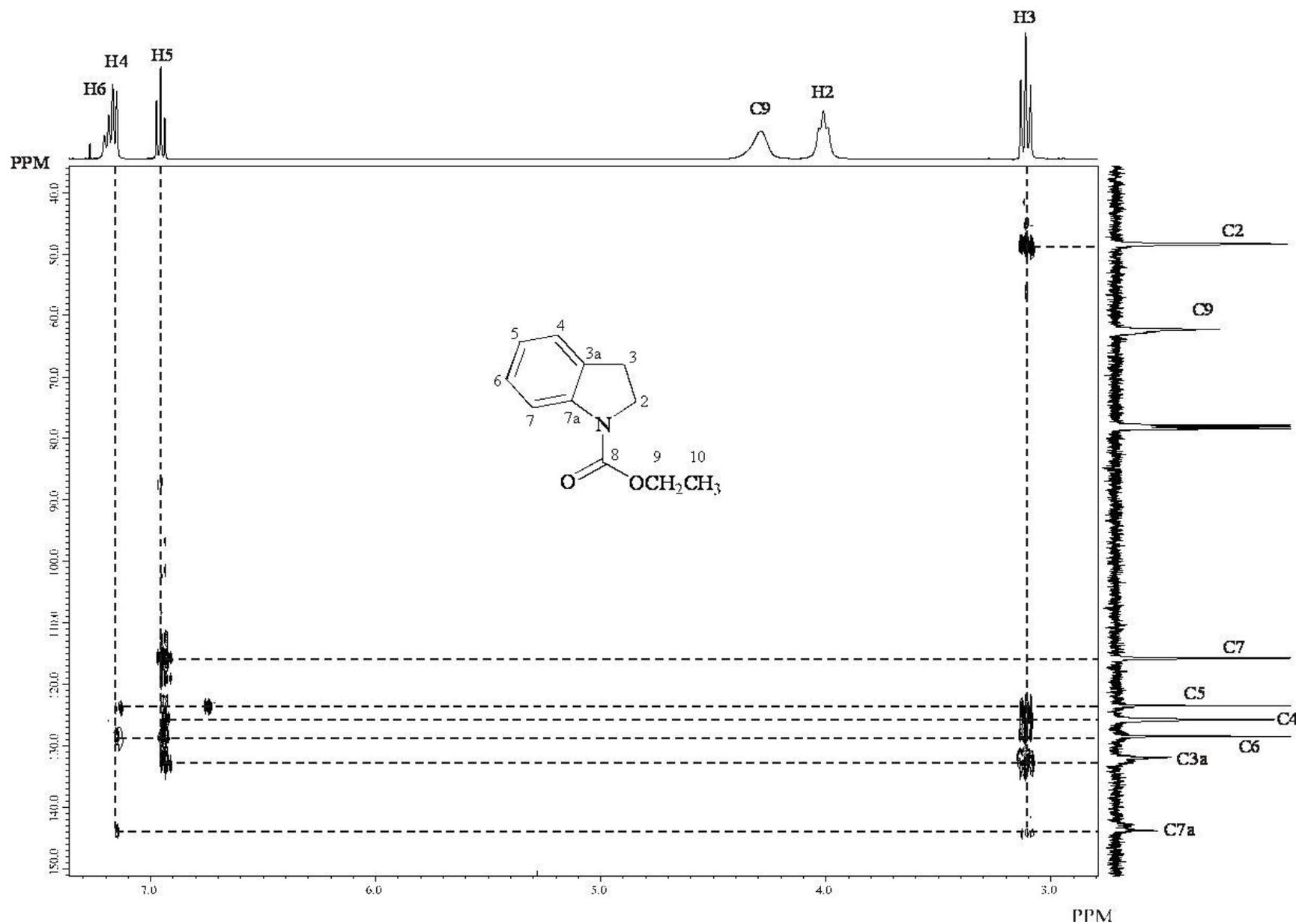


Figura 59. Diagrama de correlación heteronuclear de ^1H - ^{13}C a dos y tres enlaces (HMBC) para **14b** en CDCl_3 a 400 MHz

El espectro de RMN de ^1H , en CDCl_3 , para el compuesto **14c** (Figura 60) mostró en la región aromática una señal simple ancha en 7.86 ppm que se asignó a H7, una señal doble en 7.08 ppm perteneciente a H4 ($J = 7.3 \text{ Hz}$). Para asignar las señales correspondientes a H6 y H5 se empleó el desacoplamiento homonuclear de espines. Así, al irradiar la señal de H7, la señal triple en 7.13 ppm ($J = 7.7 \text{ Hz}$) se convirtió en una señal doble la cual se asignó a H6, mientras que la señal triple de dobles localizada en 6.89 ppm ($J = 7.5, 1.1 \text{ Hz}$) se convirtió en una señal triple y se asignó como H5. La señal simple ancha en 5.05 ppm se asignó al fragmento CH del grupo isopropilo. La señal simple ancha en 3.93 ppm se asignó a H2. La señal triple en 3.02 ppm ($J = 8.6 \text{ Hz}$) se asignó a H3. La señal simple ancha ubicada en 1.31 ppm se asignó al fragmento CH_3 del grupo isopropilo.

A partir del espectro de RMN de ^1H ya asignado, las señales de los carbonos protonados C2, C3, C4, C5, C6, C7 y los carbonos del grupo isopropilo del carbamato, en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 61), se asignaron con ayuda del diagrama HETCOR (Figura 62).

Las señales para los carbonos cuaternarios C3a, C7a, así como el carbono del grupo carbamato se asignaron tomando como referencia los desplazamientos químicos en los compuestos **14a** y **14b**.

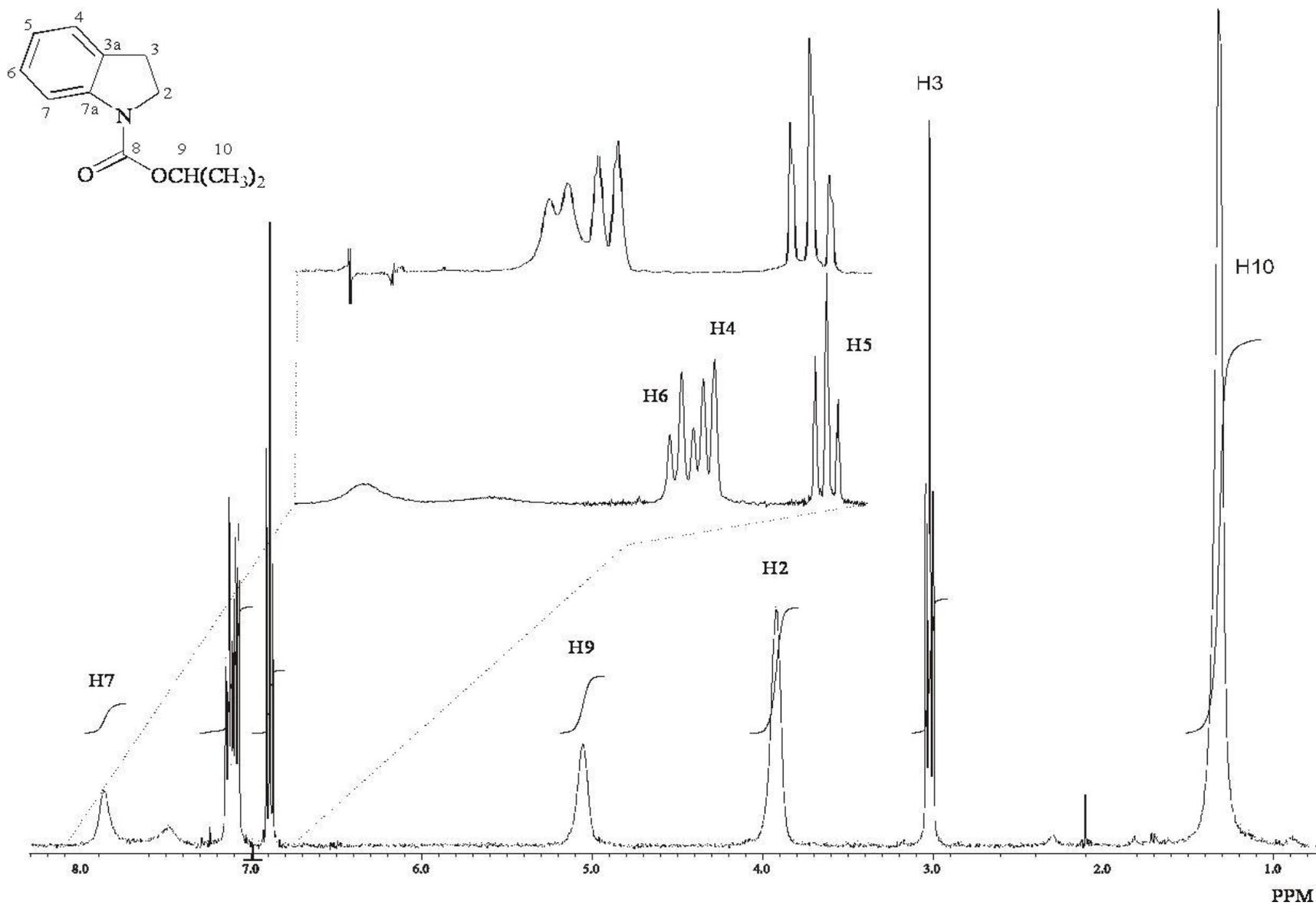


Figura 60. Espectro de RMN de ^1H de **14c** en CDCl_3 a 400 MHz

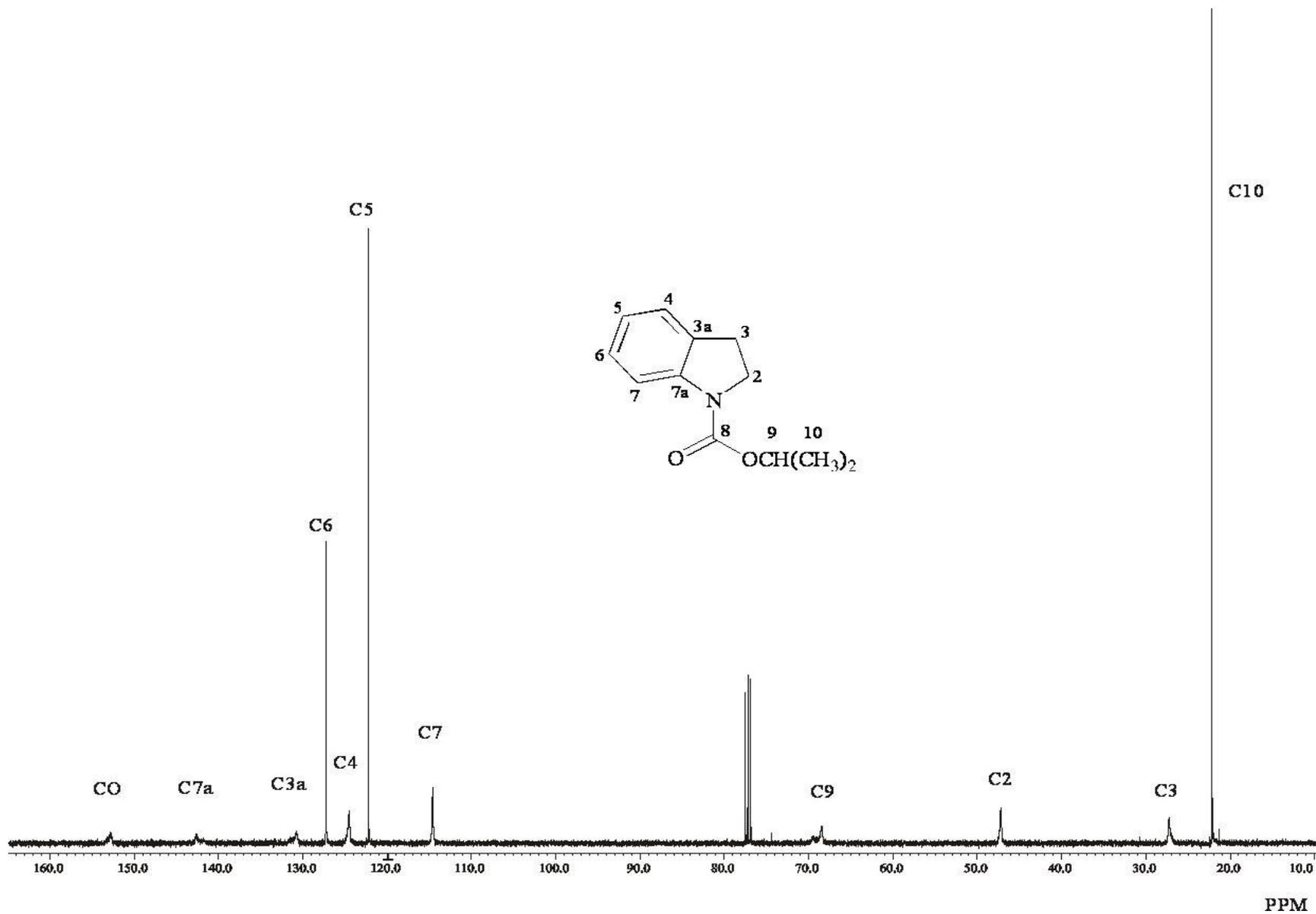


Figura 61. Espectro de RMN de ^{13}C de **14c** en CDCl_3 a 100 MHz

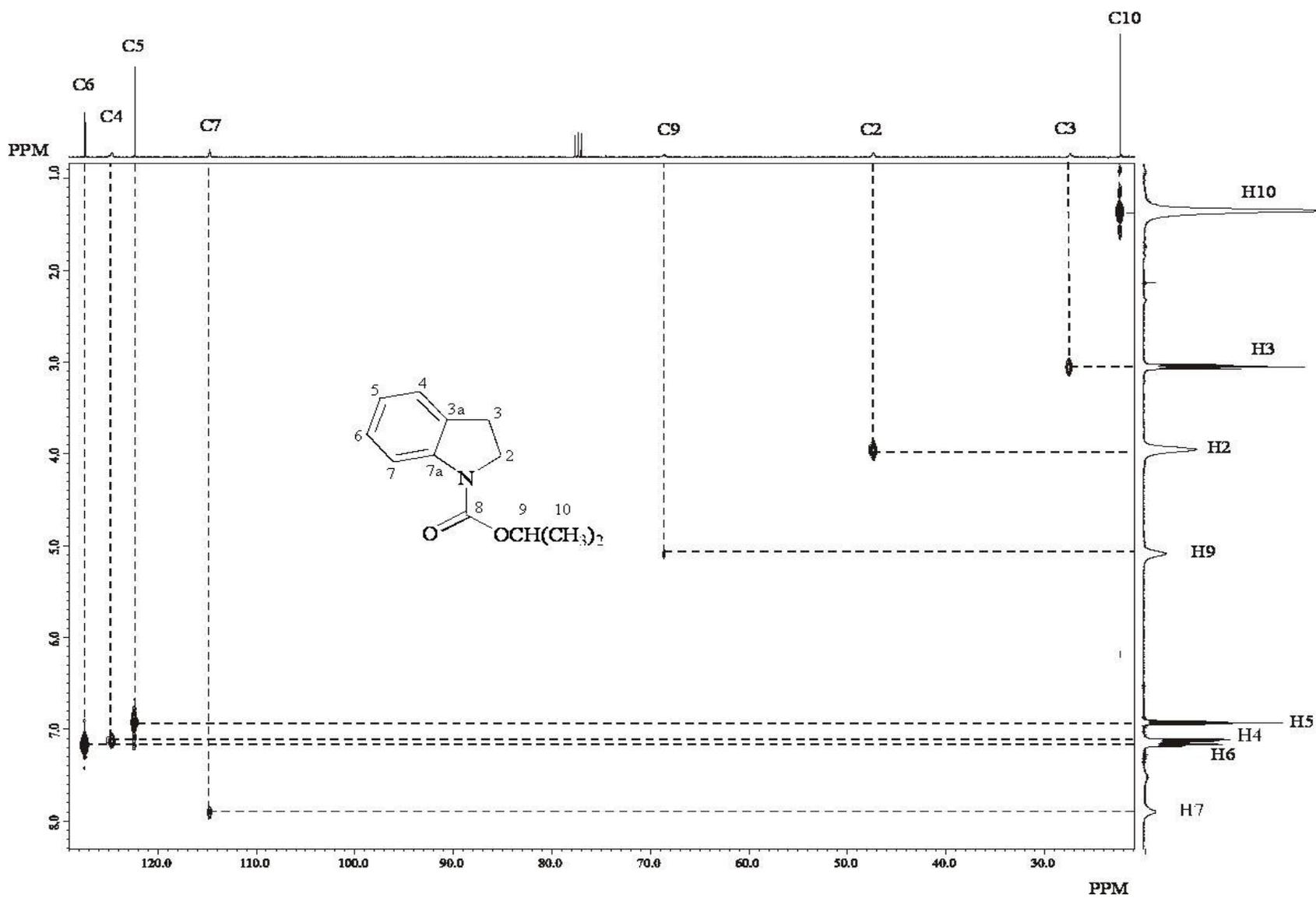


Figura 62. Diagrama de correlación heteronuclear de ^1H - ^{13}C a un enlace (HETCOR) para **14c** en CDCl_3 a 100 MHz

El espectro de RMN de ^1H , en CDCl_3 , para el compuesto **14d** (Figura 63) mostró en la región aromática una señal simple ancha en 7.85 ppm que se asignó a H7, una señal doble en 7.14 ppm perteneciente a H4 ($J = 7.3 \text{ Hz}$). Para asignar las señales correspondientes a H6 y H5 se empleó el desacoplamiento homonuclear de espines. Así, al irradiar la señal de H7, la señal triple de dobles en 6.92 ppm ($J = 7.4, 0.96 \text{ Hz}$) se convirtió en una señal triple la cual se asignó a H5, mientras que la señal triple localizada en 7.15 ppm ($J = 8.05, \text{ Hz}$) se convirtió en una señal doble y se asignó como H6. La señal triple en 3.97 ppm ($J = 8.05 \text{ Hz}$) se asignó a H2. La señal triple en 3.08 ppm ($J = 8.8 \text{ Hz}$) se asignó a H3. La señal simple ancha en 1.56 ppm se asignó a los fragmentos CH_3 del grupo tercbutilo.

A partir del espectro de RMN de ^1H ya asignado, las señales de los carbonos protonados C2, C3, C4, C5, C6, C7 y los carbonos del grupo tercbutilo del carbamato, en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 64), se asignaron con ayuda del diagrama HMQC (Figura 65).

Las señales para los carbonos cuaternarios C3a, C7a, así como el carbono del grupo carbonilo y del grupo tercbutilo del carbamato se asignaron con la ayuda del diagrama HMBC de correlación a dos y tres enlaces (Figura 66). Así, la señal en 131.0 ppm se asignó al carbono C3a ya que mostró correlación a tres y dos enlaces con las señales en 6.92 y 3.08 ppm correspondientes a H5 y H3 respectivamente. La señal en 142.9 ppm se asignó a C7a, que mostró correlación a tres enlaces con las señales en 7.14 y 3.08 correspondientes a H4 y H3 respectivamente. Finalmente la señal en 152.89 ppm se asignó al carbono del grupo carbonilo y la señal en 80.5 ppm al carbono cuaternario del grupo tercbutilo (C9).

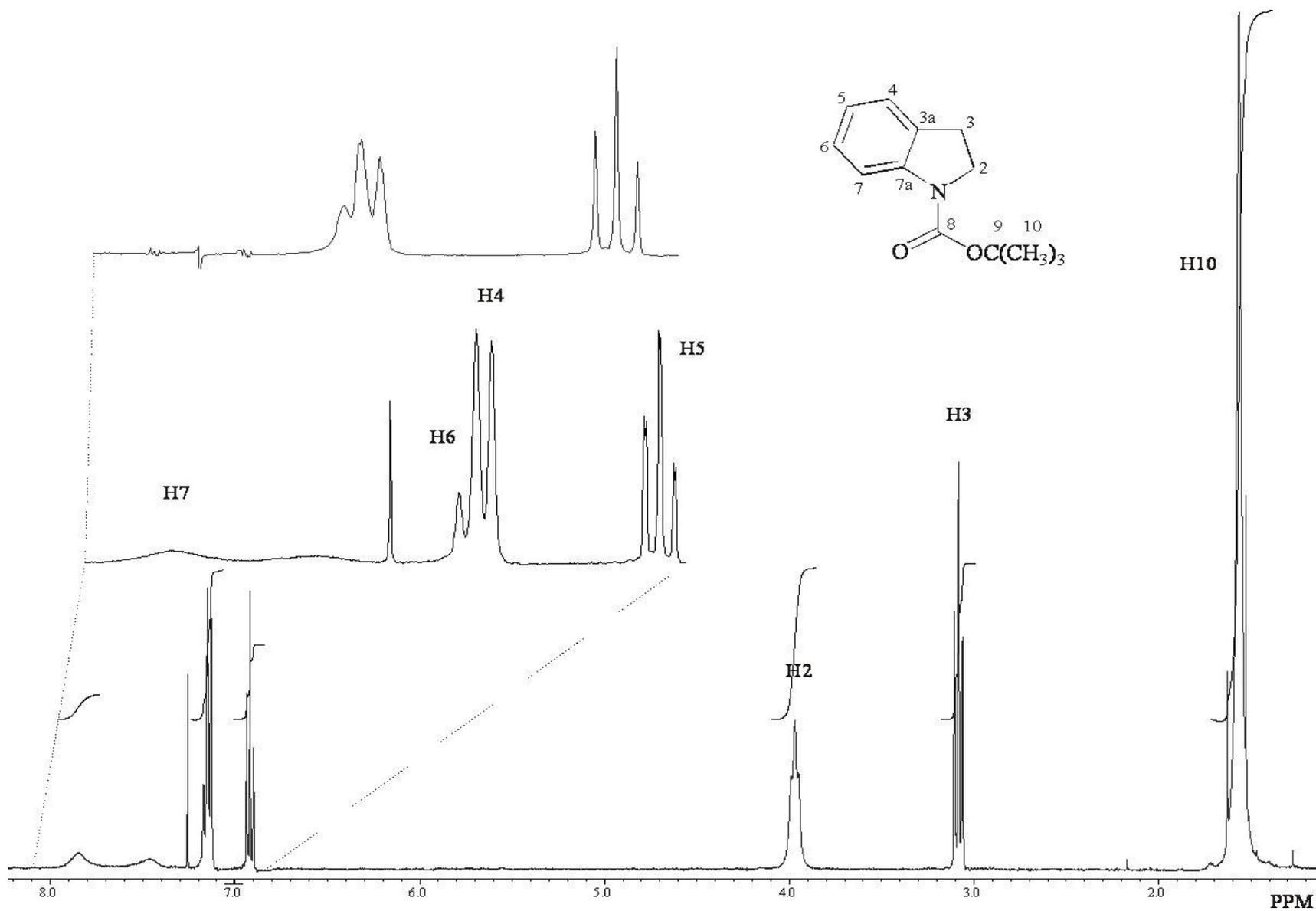


Figura 63. Espectro de RMN de ^1H de **14d** en CDCl_3 a 400 MHz

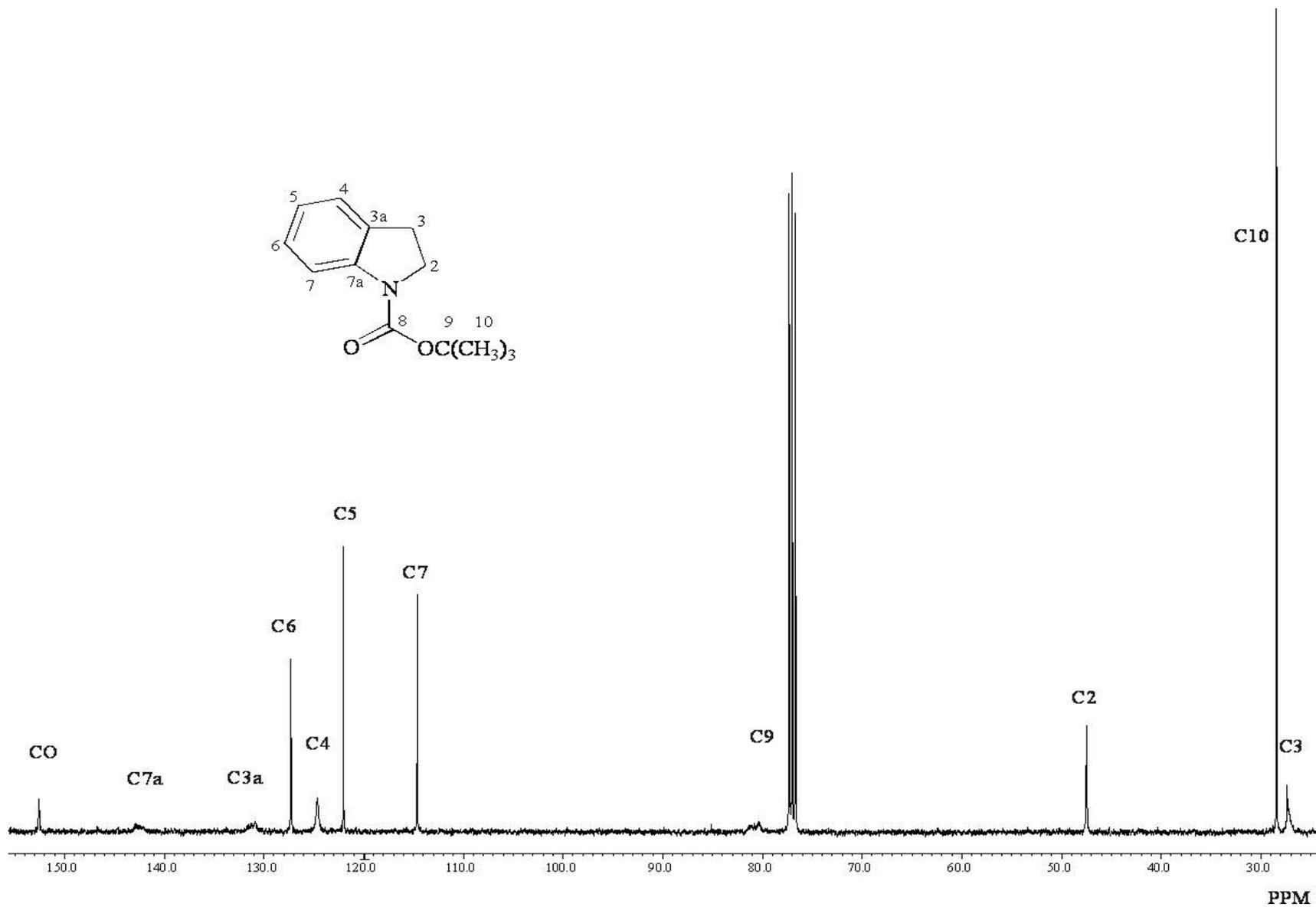


Figura 64. Espectro de RMN de ^{13}C de **14d** en CDCl_3 a 100 MHz

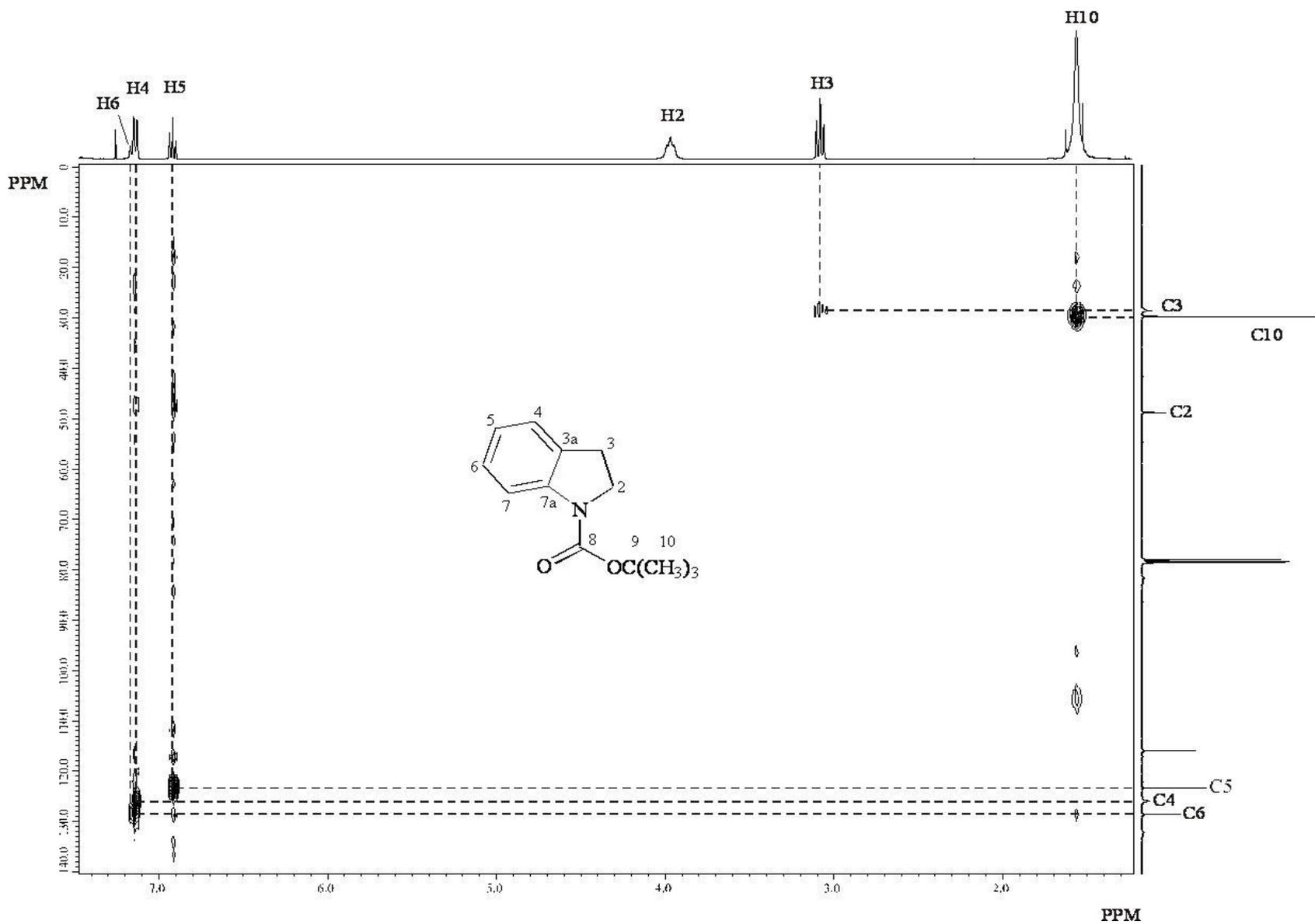


Figura 65. Diagrama de correlación heteronuclear de ^1H - ^{13}C a un enlace (HMBC) para **14d** en CDCl_3 a 400 MHz

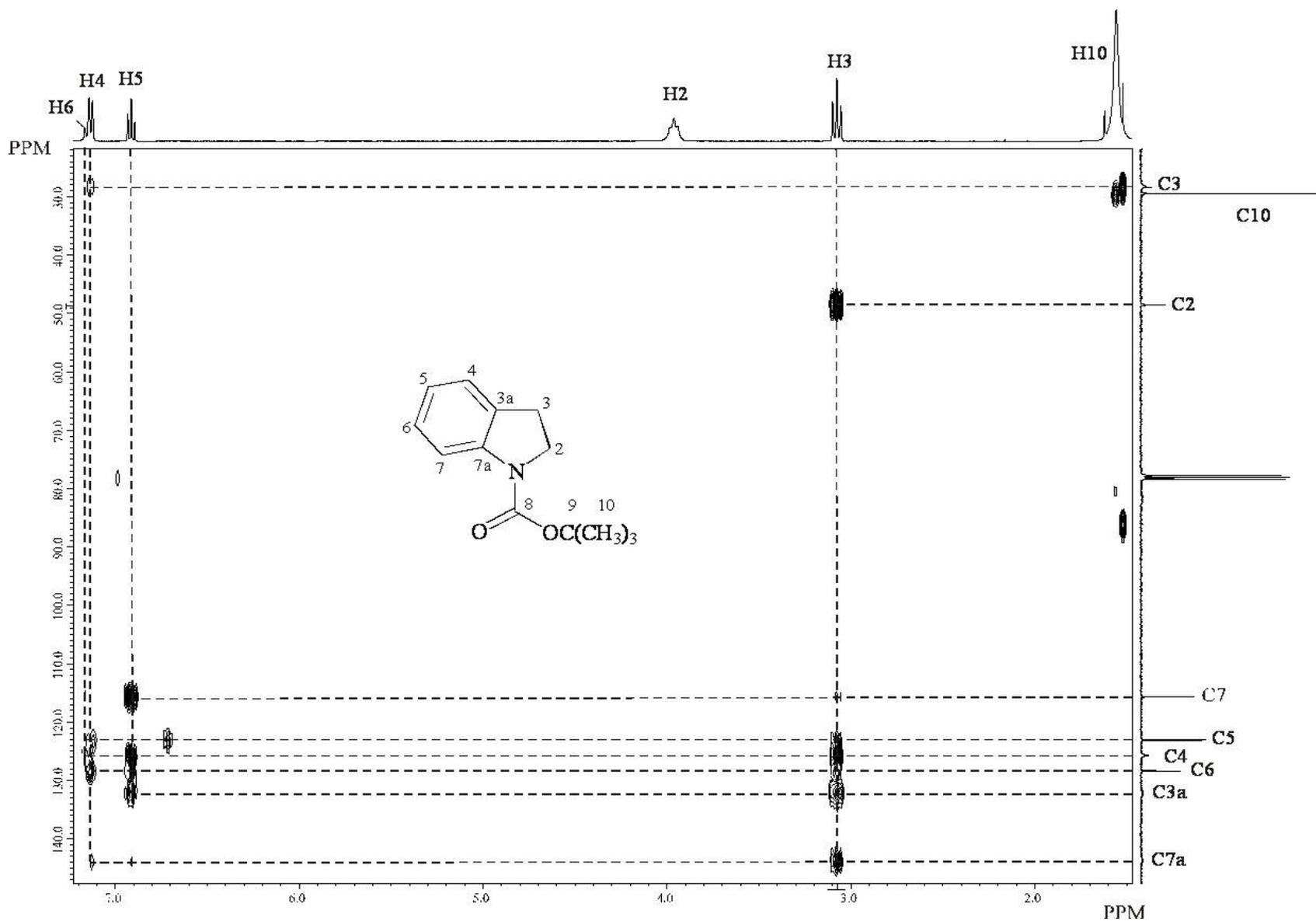


Figura 66. Diagrama de correlación heteronuclear de ^1H - ^{13}C a dos y tres enlaces (HMBC) para **14d** en CDCl_3 a 400 MHz

II.4.2 ESTUDIO POR RMN DE ^{13}C , A BAJA TEMPERATURA, DE LA N-CARBOMETOXIINDOLINA **14a**.

II.4.2.1 Espectros de RMN de ^{13}C de **14a**.

Los espectros de RMN de ^{13}C de **14a** a diferentes temperaturas se muestran en las figuras 67 y 68. En el espectro de RMN de ^{13}C de **14a** a 293 K (Figura 67) se puede observar que las señales son anchas, pues representan el promedio de los conformeros *E* y *Z*, mientras que en el espectro de RMN de ^{13}C de **14a** a 253 K (Figura 68) las señales son más agudas y se distinguen las diferentes señales para los conformeros *E* y *Z*. Éste equilibrio conformacional se hizo evidente al adquirir los espectros de RMN de ^{13}C de **14a** a diferentes temperaturas (295-273 y 253 K) como se muestra en las figuras 69 y 70 respectivamente.

En estas figuras se puede observar que a 295 K se presenta una sola señal para cada uno de los átomos de carbono de **14a**, mientras que a 253 K se pueden diferenciar dos señales para prácticamente todos los átomos de carbono.

Al analizar los espectros de RMN de ^{13}C a diferentes temperaturas se aprecia que la temperatura de coalescencia para este equilibrio dinámico ocurre entre 295 y 273 K.

Las señales de la RMN de ^{13}C para cada conformero de **14a** se pudieron asignar inequívocamente con ayuda del espectro correctamente asignado de las figuras 51-55. En base al análisis hecho en la RMN de ^{13}C a diferentes temperaturas de las figuras 68-70, para determinar cual conformero es el más abundante se concluye que las señales más intensas, corresponden al conformero *E*, mientras que las menos intensas corresponden al conformero *Z* pues a 253 K el giro del enlace C-N se hace más lento y la estructura tiende a acomodarse de la forma en la que se generen el menor número de interacciones estéricas.

Es importante señalar que la mayoría de los experimentos descritos a bajas temperaturas, para demostrar los procesos dinámicos en las moléculas, están basados en los estudios concernientes a la RMN de ^1H debido a que se pueden utilizar bajas concentraciones de compuesto para que haya una solubilidad adecuada en los disolventes requeridos. Dado que los núcleos de ^1H son muy abundantes (99.98%) la baja concentración utilizada para un experimento no representa ningún problema.

Por el contrario, los experimentos de baja temperatura en la mayoría de los casos no incluyen estudios basados en la RMN de ^{13}C . El motivo es obvio, debido a que los átomos de ^{13}C son poco

abundantes (1.11%) se requieren de tiempos de adquisición muy largos y más aún si se considera que las muestras para experimentos a baja temperatura son poco concentradas

Asimismo, dado que los experimentos de baja temperatura requieren de N₂ líquido, en la mayoría de los casos, para alcanzar temperaturas por debajo de la temperatura ambiente, y debido a que el costo del N₂ líquido es elevado, los experimentos de baja temperatura basados en RMN de ¹³C para muestras poco concentradas serían muy largos y extremadamente costosos.

Sin embargo en el caso de los compuestos **14a-d**, son fácilmente solubles en CDCl₃ y en CD₂Cl₂ a bajas temperaturas hasta en cantidades de 70 mg/0.7 mL de disolvente.

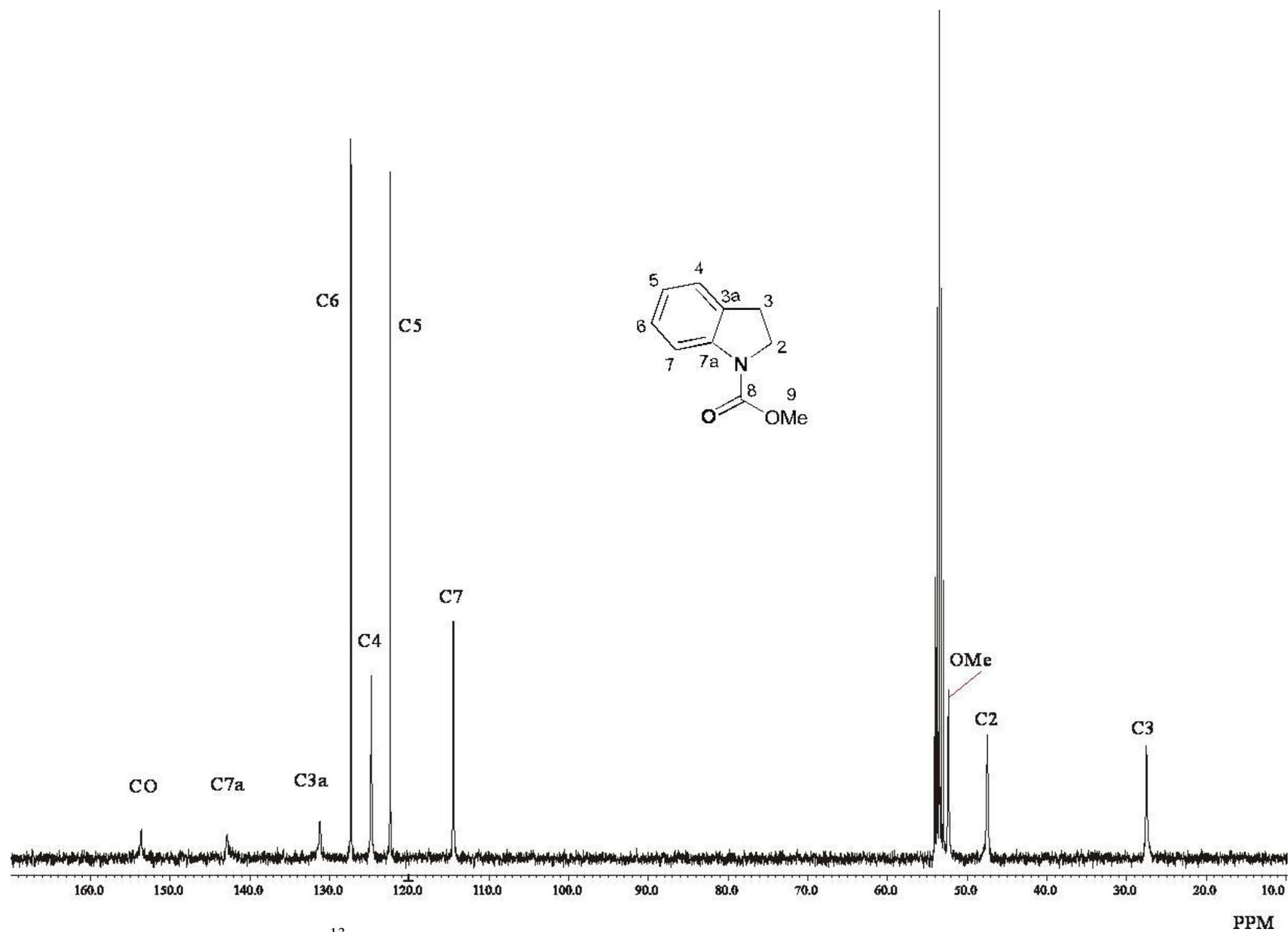


Figura 67. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) a 293 K de **14a** en CD_2Cl_2

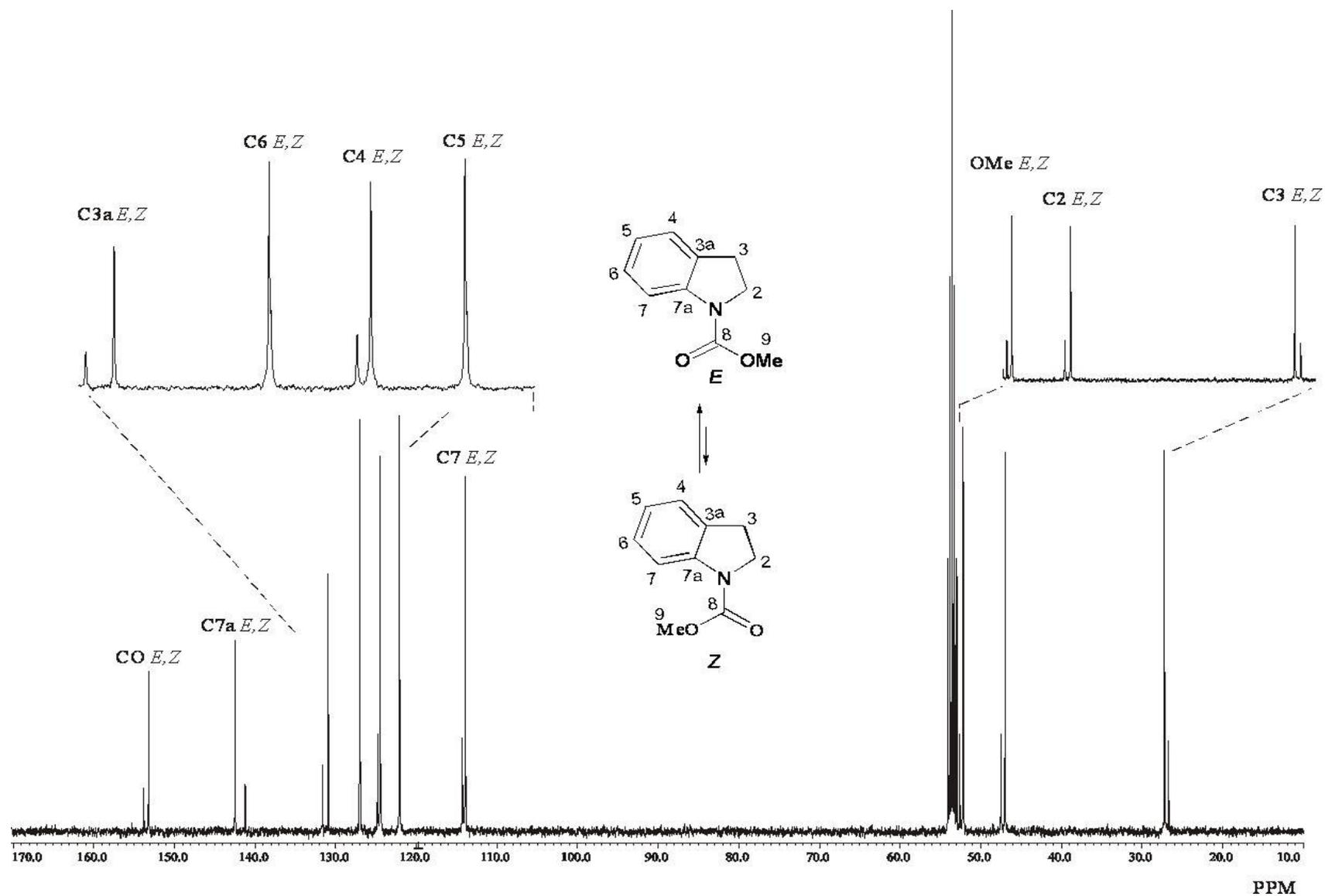


Figura 68. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) a 253 K de **14a** en CD_2Cl_2

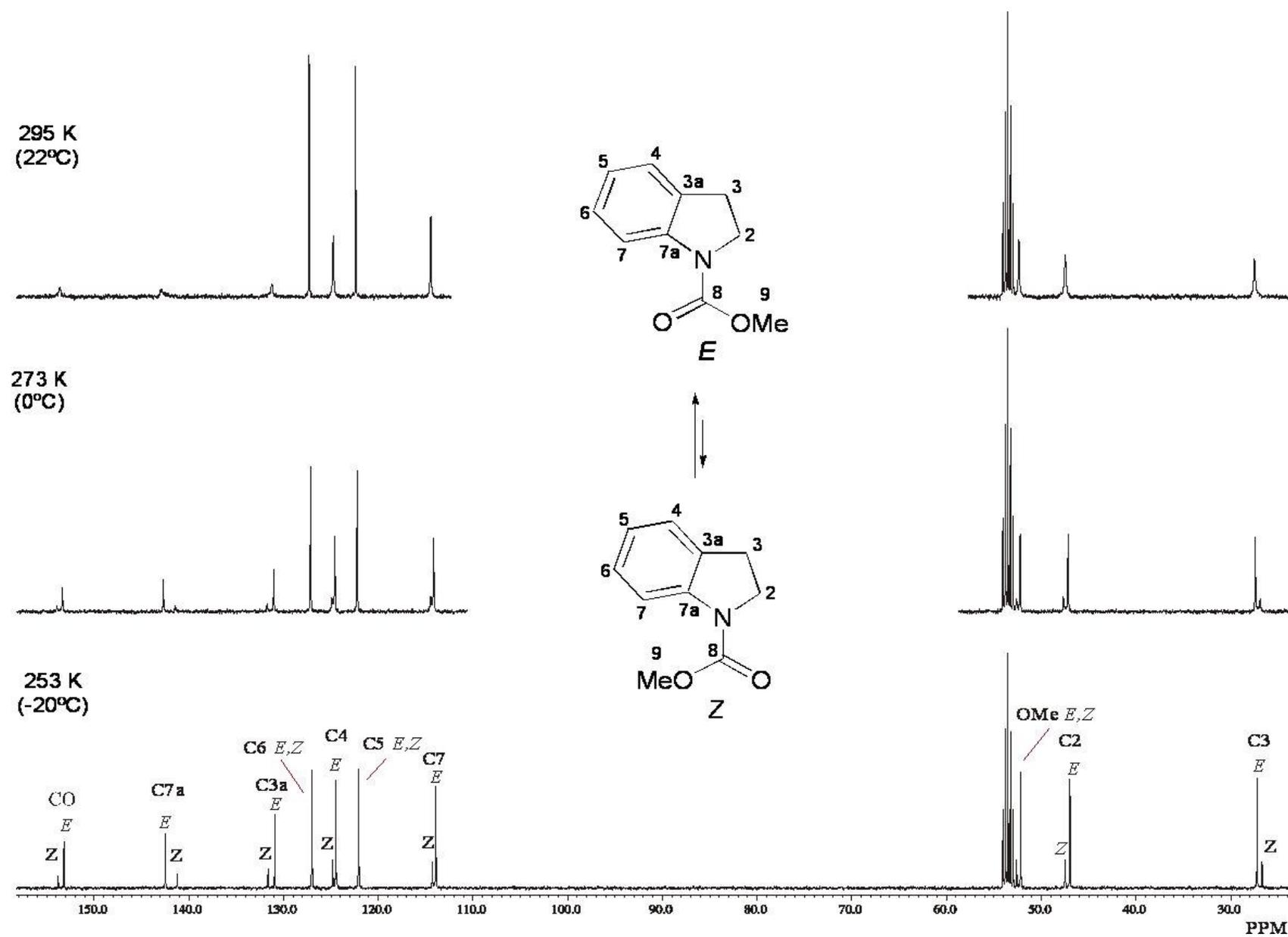


Figura 69. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) a temperatura variable de **14a** en CD_2Cl_2

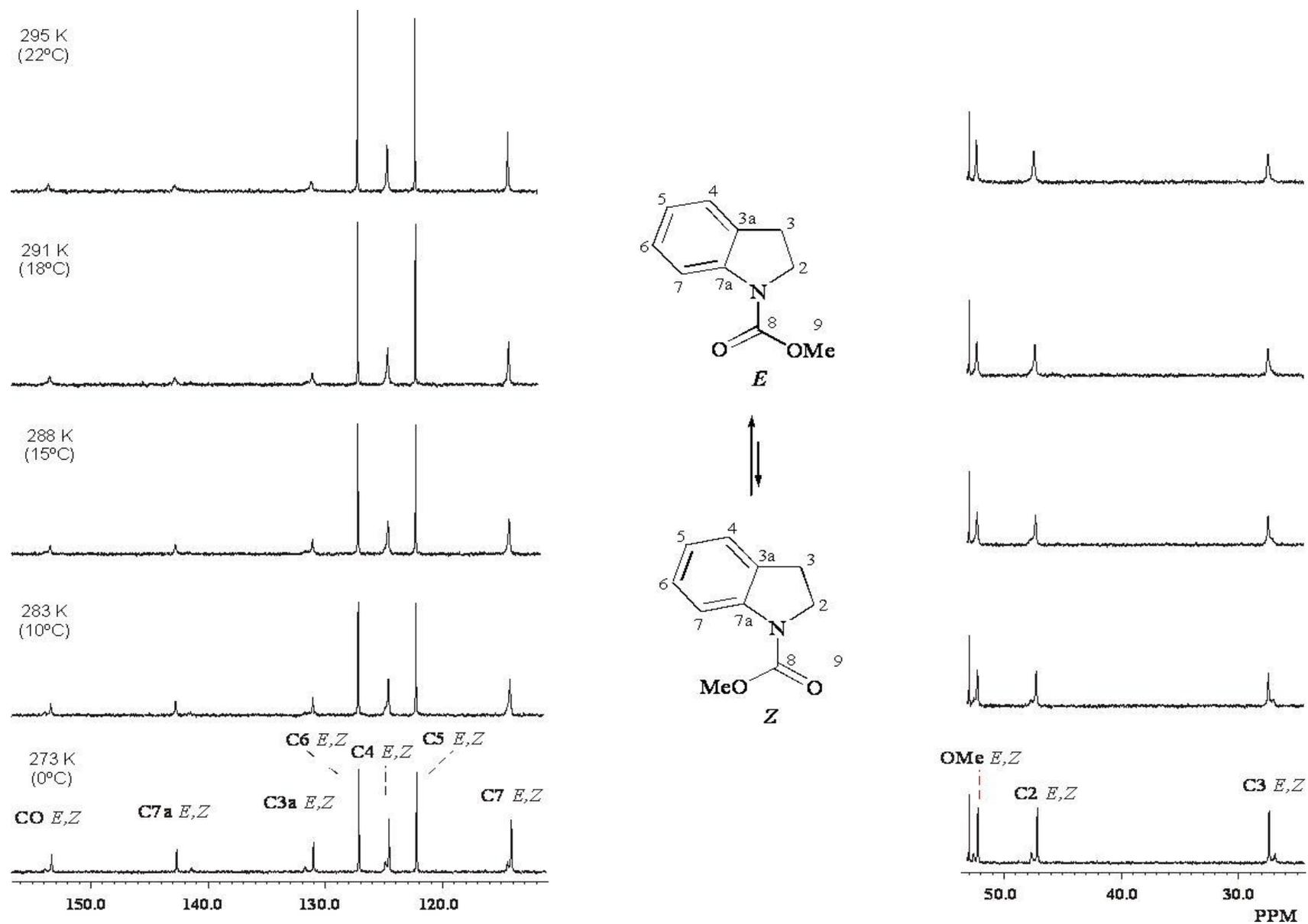


Figura 70. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) a temperatura variable de **14a** en CD_2Cl_2

II.5 CONCLUSIÓN

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de las *N*-carboalcoxiindolinas **14a-d**. Los productos sintetizados fueron identificados utilizando la RMN de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones.

Se obtuvieron por primera vez los espectros de RMN de ^{13}C de **14a** a diferentes temperaturas (253-295 K), siendo esto un hecho particularmente significativo, en especial la obtención de los espectros a bajas temperaturas debido a las limitaciones experimentales que esto involucra.

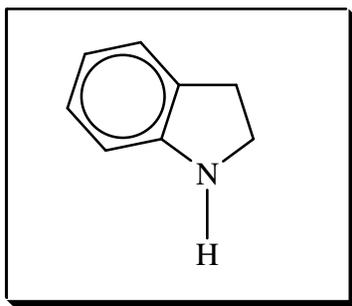
El estudio de los efectos dinámicos en las *N*-carboalcoxiindolinas **14a-d**, en especial en la *N*-carbometoxiindolina (**14a**) demostró que dichos compuestos presentan un equilibrio conformacional. Los conformeros mayoritarios son aquellos en donde el grupo carbonilo del carbamato se encuentra dirigido hacia H7 (conformero *E*) o hacia el lado opuesto (conformero *Z*). Lo anterior se comprobó obteniendo los espectros de RMN de ^{13}C de **14a** a bajas temperaturas donde se puede observar la mayoría de las señales de ambos conformeros.

Se demostró que la conformación preferida de **14a** es la *E*, también se evidenció que dicho equilibrio conformacional está influenciado por el disolvente, ya que los espectros mostraron diferente apariencia al ser obtenidos en soluciones de CDCl_3 y $\text{DMSO-}d_6$.

II.6 PARTE EXPERIMENTAL

La purificación de los compuestos sintetizados en este trabajo se llevó a cabo mediante columna cromatográfica rápida (flash) ⁸⁶ utilizando silica gel 60 de Merck de 230-400 mallas. La cromatografía analítica de capa delgada se hizo en placas de aluminio con silica gel 60 F₂₄₅ (0.25 mm de espesor) con indicador fluorescente. La visualización se llevó a cabo con luz UV (254 nm). Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro JEOL Eclipse 400 trabajando a 400 y 100 MHz, respectivamente, empleando CDCl₃ y DMSO-*d*₆ como disolventes.

Los espectros a bajas temperaturas se adquirieron haciendo circular una corriente de nitrógeno a través de la sonda.

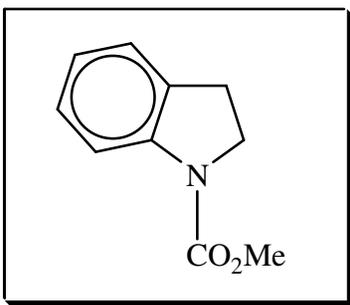


Indolina (13). A una solución de 1.33 g (11.4 mmol) de indol (**12**) en 30 mL de AcOH glacial se le adicionaron 2.19 g (35 mmol) de NaCNBH₄ y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 h en atmósfera de N₂. Posteriormente la mezcla se enfrió a 0°C y se le adicionaron, primero, 150 mL de agua y después, lentamente, NaOH en escamas hasta llevar a pH alcalino. La mezcla se extrajo con AcOEt (4 x 75 mL). Las fases orgánicas se reunieron y se lavaron con H₂O (2 x 100 mL), con solución saturada de NaCl (2 x 100 mL) y se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro. La solución se filtró y el disolvente se evaporó a presión reducida a sequedad para dar 1.27 g (94%) de un aceite de color amarillo pálido de indolina (**13**).⁸²

Procedimiento general para la obtención de las *N*-carboalcoxiindolinas.

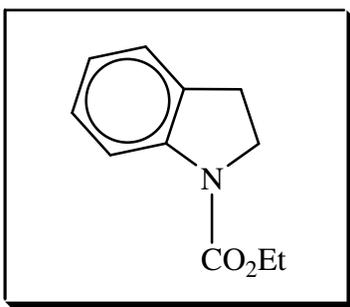
A una solución de 119 mg (1.0 mmol) de la indolina **13** en 30 mL de THF se le adicionó el cloroformiato de metilo (1 mmol), etilo (1.5 mmol), isopropilo (2 mmol) y dicarbonato de *tert*-butilo (1.5 mmol), para obtener los compuestos **14a-d** respectivamente. La mezcla se enfrió a 0°C y se le adicionaron 25 mg (1.035 mmol) de NaH y se calentó bajo reflujo durante 4 h.

La mezcla se enfrió a 0°C, se diluyó con 100 mL de AcOEt y se lavó con H₂O (50 mL) y solución saturada de NaCl (3 x 35 mL), se secó con Na₂SO₄ se filtró y el disolvente se evaporó al vacío. El producto crudo resultante se purificó mediante columna cromatográfica eluyendo con hexano/AcOEt (20:1 v/v) para **14a-c** y por destilación a presión reducida para **14d**.

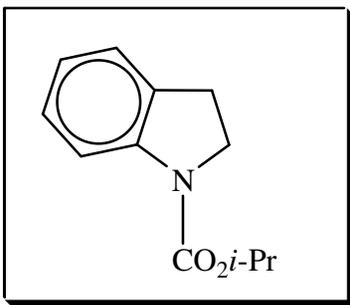


N-carbomethoxyindolina (14a). El producto puro se obtuvo como un sólido incoloro (174 mg, 98%) p.f. 74°C, **RMN ¹H**, (CDCl₃), δ 7.87 (1H, sa, H7); 7.17 (1H, t, *J* = 8.05 Hz, H6); 7.14 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H4); 6.94 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, H5); 3.99 (2H, sa, H2); 3.82 (3H, sa, OCH₃); 3.10 (2H, t, *J* = 8.8 Hz, H3). **RMN ¹³C** a 295 K (CDCl₃), δ 153.6 (s, CO); 142.7 (s, C3a); 130.8 (s, C7a); 127.4 (d, C6); 124.7 (d, C4); 122.5 (d, C5); 114.7 (d, H7); 52.5 (c, OMe); 47.3 (t, C2); 27.5 (t, H3). **RMN ¹³C** a 253 K, **Confórmero E**, δ 153.2 (s, CO); 142.5 (s, C7a); 130.9 (s, C3a); 127.0 (d, C6); 124.5 (d, C4); 122.1 (d, C5); 113.9 (d, C7); 52.2 (c, OMe); 47.0 (t, C2); 27.2 (t, C3). **Confórmero Z**, δ 153.8 (s, CO); 141.2 (s, C7a); 131.6 (s, C3a); 127.0 (d, C6); 124.80 (d, C4); 122.0 (d, C5); 114.3 (d, C7); 52.6 (c, OMe); 47.5 (t, C2); 26.7 (t, C3).

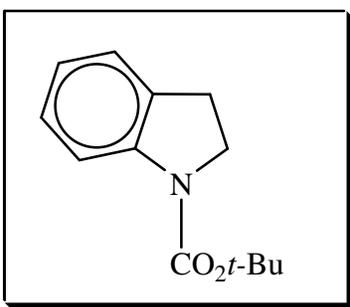
RMN ¹H, (DMSO-d₆), δ 7.72 (1H, sa, H7); 7.18 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H4); 7.14 (1H, t, *J* = 7.7 Hz, H6); 6.93 (1H, td, *J* = 7.45, 0.86 Hz, H5); 3.9 (2H, t, *J* = 8.8 Hz, H2); 3.73 (3H, sa, OMe); 3.05 (2H, t, *J* = 8.8 Hz, H3). **RMN ¹³C**, (DMSO-d₆), δ 152.9 (s, CO); 142.2 (s, C7a); 131.2 (s, 3a); 127.0 (d, C6); 124.8 (d, C4); 122.23 (d, C5); 113.9 (d, C7); 52.3 (c, OMe); 47.0 (t, C2); 26.8 (t, C3).



N-carboethoxyindolina (14b). El producto puro se obtuvo como un sólido incoloro (129 mg, 68%) como un sólido incoloro, p.f. 48 °C, **RMN ¹H**, (CDCl₃), δ 7.87 (1H, sa, H7); 7.16 (1H, t, *J* = 7.55 Hz, H6); 7.13 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, H4); 6.93 (1H, td, *J* = 7.5, 0.95 Hz, H5); 4.27 (2H, sa, H9); 3.99 (2H, t, *J* = 7.9 Hz, H2); 3.09 (2H, t, *J* = 8.6 Hz, H3); 1.34 (3H, sa, H10). **RMN ¹³C**, CDCl₃ δ 153.2 (s, CO); 142.7 (s, C7a); 130.9 (s, C3a); 127.50 (d, C6); 124.8 (d, C4); 122.5 (d, C5); 114.8 (d, C7); 61.3 (t, C9); 47.5 (t, C2); 27.6 (t, C3); 14.8 (c, C10).



N-carboisopropoxiindolina (14c). El producto puro se obtuvo como un sólido incoloro (149 mg, 73%), p.f. 48 °C, **RMN ¹H**, CDCl₃ δ 7.87 (1H, sa, H7); 7.13 (1H, t, *J* = 7.7 Hz, H6); 7.08 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H4); 6.89 (1H, td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, H5); 5.05 (1H, sa, H9); 3.92 (2H, sa, H2); 3.02 (2H, t, *J* = 8.6 Hz, H3); 1.31 (6H, sa, H10). **RMN ¹³C**, CDCl₃ δ 152.8 (s, CO); 142.6 (s, C7a); 130.7 (s, C3a); 127.2 (d, C6); 124.5 (d, C4); 122.2 (d, C5) 114.6 (d, C7); 68.5 (d, C9); 47.2 (t, C2); 27.2 (t, C3); 22.2 (c, C10).



N-carboterbutoxiindolina (14d). El producto puro se obtuvo como un sólido incoloro (210 mg, 96%), p.f. 48 °C, **RMN ¹H**, (CDCl₃), δ 7.85 (1H, sa, H7); 7.15 (1H, t, *J* = 8.05 Hz, H6); 7.14 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H4); 6.92 (1H, td, *J* = 7.4, 0.96 Hz, H5); 3.97 (2H, t, *J* = 8.05 Hz, H2); 3.08 (2H, t, *J* = 8.8 Hz, H3); 1.56 (9H,sa, CH₃). **RMN ¹³C**, CDCl₃ δ 152.8 (s, CO); 142.9 (s, C7a); 131.0 (s, C3a); 127.5 (d, C6); 124.8 (d, C4); 122.2 (d, C5); 114.8 (d, C7); 80.5 (s, C9); 47.69 (t, C2); 28.6 (c, CH₃); 27.6 (t, C3).

III BIBLIOGRAFÍA

1. Broadhurst, M. G., *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **66A**, 241 (1962).
2. Teare, P.W., *Acta Crystallogr.*, **12**, 294 (1959).
3. Takamizawa, K., Ogawa, Y., Oyama, T., *Polym. J.*, **14**, 441 (1982).
4. Takamizawa, K., Urabe, Y., Fujimoto, J., Ogata, H., Ogawa, Y., *Thermochim. Acta*, **267**, 297 (1995).
5. Piesczek, W., Strobl, G., Malzahn, K., *Acta Crystallogr.*, **B30**, 1278 (1974).
6. Ventolà, L., Ramírez, M., Calvet, T., Solans, X., Cuevas-Diarte, M.A. (2002) *Chem. Mater.* **14**, 508.
7. Marroncelli, M., Ping Qi, S., Strauss, H.L., Snyder, R.G., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6237-6247. (1982).
8. Ryckaert, J.P., McDonald, I.R., Klein, M.L. *Mol. Phys.* **67**, 5, 957-979. (1989).
9. Ewen, B., Strobl, G.R., Richter, D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **69**,19. (1980).
10. Kim, Y.; Strauss, H.L.; Snyder, R.L. *J. Phys. Chem.* **93**, 485. (1989)
11. Dorset D.L., R.G. Alamo, L. Mandelken. *Macromolecules*, **25**, 6284. (1992).
12. Craig, S.R., Hastie, G.P., Roberts, K.J., Gerson, A.R., Sherwood, J.N., Tack, R.D., *J. Mater. Chem.* **8**, 859.(1998).
13. Hastie, G.P., Roberts K.J. *J. Mat. Sci.* **29**, 1915-1919. (1994).
14. Doucet, J., Denicolo, I., Craievich, A. *J. Chem.Phys.* **75**, 1523 (1981).
15. Denicolo, I., Doucet, J., Craievich, A. *J. Chem. Phys.* **78**, 1465 (1983).
16. Doucet, J., Denicolo, I., Craievich, A., Germain, C. *J. Chem. Phys.* **80**, 1647 (1984).
17. Craievich, A., Denicolo, I., Doucet, J. *Phys. Rev. B* **30**, 4782 (1984).
18. Denicolo, I., Craievich, A.F., Doucet, J. *J. Chem. Phys.* **80**, 6200 (1984).
19. Ungar, G. *J. Phys. Chem.* **87**, 689 (1983).
20. Ungar, G., Masic, N. *J. Phys. Chem.* **89**, 1036 (1985).
21. Snyder, R.G., Srivatsavoy, V.J.P., Cates, D.A., Strauss, H.L., White, J.W., Dorset, D. L. *J. Phys. Chem.* **98**, 674 (1994).
22. Sirota, E.B., King, H.E., Jr., Singer, D.M., Shao, H.H., *J.Chem. Phys.* **98**, 5809 (1993).
23. Sirota, E.B., Singer, *J. Chem. Phys.* **101**, 10873 (1994).
24. Sirota, E.B., King, H.E., Shao, H.H., Singer, D.M. *J. Phys. Chem.* **99**, 798 (1995).

25. Jimenez, R., Kruger, J.K., Prechtel, M., Grammes, C., Alnot, P. *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 10977 (1994).
26. Yamamoto, T., Nozaki, K. *Polymer* **35**, 3340 (1994).
27. Sirota, E.B. *Langmuir* **13**, 3849 (1997) y referencias citadas en el artículo.
28. Courchinoux, R., Chanh, N.B., Haget, Y., Tauler, E., Cuevas-Diarte, M.A. *Thermochim. Acta*, **128**, 45.
29. Kumar S. *Liquid crystals*, Ed. Cambridge University Press 2001 p 1-28.
30. Dollase, W.A. *J. Appl. Cryst.* **19**, 267-272 (1986).
31. Ogawa Y., Nakamura N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 943-946 (1999).
32. Boutlif, A., Loüer, D. *J. Appl. Cryst.* **24**, 987.
33. Rodríguez-Carvajal, J. *Abs. Satell. Powd. Diffr. (XVth Congress IUCr)*, p. 127.
34. Evain, M., Deniard, P., Jouanneaux, A., Brec, R. *J. Appl. Cryst.* **26**, 563.
35. Blanton, T.N., Huang, T.C., Toraya, H., Hubbard, C.R., Robie, S.B., Loüer, D., Göbel, H.E., Will, G., Gilles, R., Raftery, T. *Powd. Diffraction.* **10**, 2, 91.
36. Giacobozzo, C.; Altomare, A.; Burla, M. C.; Carozzini, B.; Cascarano, G. L.; Gugliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G. y Rizzi, R. (2002); Chapter 11: "*Direct Methods in Powder Diffraction- Applications* ", in: "*Structure Determination from Powder Diffraction Data*" , David, W. I. F.; Shankland, L. B.; McCusker, L. B. Y Baerlocher, Ch., Editores. IUCr Monographs on Crystallography. Oxford Science Pub. Oxford.
37. Estermann, M. A. Y David, W. I. F. (2002); Chapter 12: "*Patterson methods in Powder Diffraction: Maximum Entropy and symmetry Minimum Function Techniques*", in "*Structure Determination from Powder Diffraction Data*" , David, W. I. F.; Shankland, L. B.; McCusker, L. B. Y Baerlocher, Ch., Editores. , IUCr Monographs on Crystallography. Oxford Science Pub. Oxford.
38. Cheetham, A. K. (1986); *Mater. Sci. Forum.* **9**, 103-112.
39. Cheetham, A. K. (1993); in "*Iñe Rietveld Method*" (R. A. Young, Editor), pp. 276-92, Oxford University Press.
40. Harris, K. D. M. y Tremayne, M. (1996); *Chem. Mater.* **8**, 2554-2570.
41. Visser, J. W. (1969); *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 89-95.
42. Werner, P.-E. ; Eriksson, L.; Westdahl, M. J. (1985); *J. Appl. Crystallogr.* **18**, 367-370.

43. Jackson, J. D. (1975); *Classical Electrodynamics*, Wiley & Sons, N. Y.. -Jansen, J. ; Peschar, R. y Schenk, H. (1992); *J. Appl. Crystallogr.* **25**,231-236.
44. Pawley, O. S. (1981); *J. Appl. Crystallogr.* **14**,357-361.
45. Toraya, H. (1986); *J. Appl. Crystallogr.* **19**, 440-447.
46. Larson, A. C. y Von Dreele, R. B. (1987); OSAS, *Los Alamos National Lab. ReportNo.* LA-UR-86-748.
47. Rodríguez-Carvajal, J. (1993); *Physica B (Amsterdam)*, 192, 55.
48. Altomare, A.; Burla, M. C.; Cascarazo, G.; Gugliardi, A.; Moliterni, A. G. G. y Polidori, G. (1995); *J. Appl. Crystallogr.* **28**,842-846.
49. Le Bail, A.; Duroy, H. y Fourquet, J. L. (1988); *Mater. Res. Bull.* **23**,447-452.
50. Altomare, A.; Burla, M.C.; Carrozzini, B.; Cascarano, G.L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A.G.G.; Polidori, G. y Rizzi, R. (1999); Program EXPO, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 339-340.
51. Jansen, J.; Peschar, R. y Schenk, H. (1993); *Z. Krist.* **206**,33-43.
52. Shankland, K. y David, W. I. F. (2002); Chapter 15 : *Global Optimization Strategies*, in: "*Structure Determination from Powder Diffraction Data*", David, W. I. F.; Shankland, L. B.; McCusker, L. B. y Baerlocher, Ch., Editores. IUCr Monographs on Crystallography. Oxford Science Pub. Oxford.
53. Reinaudi, L.; Serra, P.; Leiva, E.P.M. y Carbonio, R.E. (2001); *Advances in X Ray Analysis*, **44**,116-121.
54. Reinaudi, L. (2000). "*Cálculo de Estructura y Estabilidad de Sólidos Inorgánicos Cristalinos*". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba. Argentina
55. Freeman, C. M.; Newsam, J. M.; Levine, S.M. y Catlow, C. R. A. (1993); *J. Mater. Chem.* **3**, 531.
56. Pannetier, J.; Bassa-AIsina, J.; Rodríguez-Carvajal, J. y Caignaert, V. (1990); *Nature* **346**, L343-345.
57. Pagola, S.; Stephens, P. W.; Bohle, D.S.; Kosar, A.D. y Madsen, S.K. (1999); *Nature* **398**, 792.
58. Putz, H.; Schon, J.C. y Jansen, M. (1999); *J. Appl. Cryst.* **32**, 864.

59. Woodley, S. M.; Battle, P. D.; Oale, J. D. y Catlow, C. R. A. (1999); *Phys. Chem. Chem Phys.* **1**, 2535.
60. Andreev, Yu. G. y Bruce, P. G. (1998); *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **24**, 4071.
61. Harris, K.D.; Tremayne, M.; Lightfoot, P. y Bruce, P.O. (1994); *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3543.
62. Kirkpatrick, S.; Oellat, C. D. y Vecchi, M. P. (1983); *Science* **220**, 671.
63. Metropolis, N. y Ulam, S. (1949); *J. Am. Stat. Ass.* **44**, 335.
64. Rietveld, H.M. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71 (1969).
65. Malmros, G. & Thomas, J.O. *J. Appl. Cryst.* **10**, 405-411, (1977).
66. Young, R.A., Mackie, P.E. & Von Dreele, R.B. *J. Appl. Cryst.* **10**, 262-269, (1977).
67. Berar, J.F. & Baldinozzi, G. *J. Appl. Cryst.* **26**, 128-129, (1993).
68. Howard, C.J. *J. Appl. Cryst.* **15**, 615-620, (1982).
69. March, A. Z. *Kristallogr.* **81**, 285-297 (1932).
70. Rámirez-Cardona M. *Tesis Doctoral Modelització estructural de les formes ordenades en la família dels n-alcanols*
71. Nikolaev, P. N.; Rabinovich, I. B.; and Lebedev, B. V. *Heat Capacity of Ethanol and Deuteioethanol in the Range 80-250 K.* *Zh. Fiz. Khim.*, **41**, 1294-9, 1967
72. Hore P. J., en *Nuclear Magnetic Resonance*, Published in USA, Ed. Oxford University Press Inc., N.Y., Cap. 4 (1995).
73. Friebolin H., en *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy.*, Ed. VCH Publishers, N.Y., Cap. 11 (1991).
74. Marat K., *SpinWorks*, Universidad de Manitoba, Departamento de Química, Winnipeg, Manitoba, Canadá (2001).
75. Gunther H., en *NMR Spectroscopy*, Ed. John Wiley & Sons, Cap. 4 y 9 (1996).
76. Nagarajan K., Nair M.D. y Pillai P. M., *Tetrahedron.*, **23**, 1683 (1967).
77. Elguero J., Marzin C. y Peek M. E., *Org. Magn. Reson.*, **6**, 445 (1975).
78. Cox C. y Lectka T., *J. Org Chem.*, **63**, 2426 (1998).
79. Buchardt O. y Kumler P. L., *Acta Chem. Scand.*, **23**, 1155 (1969).
80. Morales-Ríos M. S., Santos-Sánchez N. F. y Joseph-Nathan P., *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **45**, 172 (2001).

81. Suárez-Castillo O. R., Contreras Martínez J. M. A., Beiza-Granados L., Rodríguez-Meléndez M., Villagómez-Ibarra J. R., Torres-Valencia J. M., Morales-Ríos M. S. y Joseph-Nathan P. *Tetrahedron*, 8809, **61**, (2005).
82. Gordon W. Gribble, Joseph H. Hoffman, *Synthesis*, 859, (1977).
83. Morales-Ríos M. S. y Joseph-Nattan P., *Magn. Reson. Chem.*, **25**, 911, (1987).
84. Morales-Ríos M. S., Espiñeira J. y Joseph-Nattan P., *Magn. Reson. Chem.*, **25**, 337, (1987).
85. Still W. C., Kahn M. y Mitra A., *J. Org. Chem.*, **43**, 2923 (2003).
86. Morales-Ríos M. S., García-Martínez C ., Bucio M. A. y Joseph Nathan P., *Montas Chem.*, **127**, 691 (1994).

IV ANEXOS

Tabla 11. Entalpías de los α,ω - alcanodiolos de diferentes autores.

Compuesto	ΔH_{tr} (kJ/mol)	ΔH_m (kJ/mol)	ΔH_{tot} (kJ/mol)	Referencia
$C_2H_6O_2$		9.95	9.95	Ambrose, D.; and Hall, D. J. Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds L. The Vapor Pressures of 1,2-Ethanediol(Ethylene Glycol) and Bis(2-hydroxyethyl) Ether (Diethylene Glycol). J. Chem. Thermodyn., 1981, 13, 61. Wilhoit, R. C.; Chao, J.; and Hall, K. R. Thermodynamic Properties of Key Organic Compounds in the Carbon Range C1 to C4. Part 1. Properties of Condensed Phases. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1985, 14, 1. Parks, G. S.; and Kelley, K. K. Thermal Data on Organic Compounds II. The Heat Capacities of Five Organic Compounds. The Entropies and Free Energies of Some Homologous Series of Aliphatic Compounds. J. Am. Chem. Soc., 1925, 47, 2089-97 Mellan, I. Polyhydric Alcohols, Spartan Books: Washington, DC, 1962 Nikolaev, P. N.; Rabinovich, I. B.; and Lebedev, B. V. Heat Capacity of Ethanol and Deuteioethanol in the Range 80-250 K. Zh. Fiz. Khim., 1967, 41, 1294-9 Ott, J. B.; Goates, J. R.; and Lamb, J. D. Solid-Liquid Phase Equilibria in Water + Ethylene Glycol. J. Chem. Thermodyn., 1972, 4, 123-6.
		9.958		Nikolaev, P. N.; Rabinovich, I. B.; and Lebedev, B. V. Heat Capacity of Ethanol and Deuteioethanol in the Range 80-250 K. Zh. Fiz. Khim., 1967, 41, 1294-9
		11.623		Parks, G. S.; and Kelley, K. K. Thermal Data on Organic Compounds II. The Heat Capacities of Five Organic Compounds. The Entropies and Free Energies of Some Homologous Series of Aliphatic Compounds. J. Am. Chem. Soc., 1925, 47, 2089-97
		9.96		Domalski, E.S.; Hearing, E. D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1
		11.6		Domalski, E.S.; Hearing, E. D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1
$C_4H_{10}O_2$		18.7	18.7	Nistratov, V. P.; Babinkov, A. G.; Shvetsova, K. G.; and Kapteva, S. A. Heat capacity and thermodynamic functions of tetramethylene glycol.

				Termodin. Org. Soedin., 1979, No. 8, 33.
		16.94±1.19	16.94±1.19	Luis-Raya
		18.7		Domalski, E.S.: Hearing, E. D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1
C ₅ H ₁₂ O ₂		15.72		Domalski, E.S.: Hearing, E. D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1
		15.728		Miller P. The Free Energy of Furfural and Some of its Derivatives, Iowa State Coll. J. Sci., 1936, 10, 913.
		15.96±3.05	15.96±3.05	Luis-Raya
C ₆ H ₁₄ O ₂		25.27 ± 1.05	25.27 ± 1.05	Luis-Raya
		22.6		National Institute of Standards and Technology
		25.522		Gardner, P. J.; Hussain, K.S., The standard enthalpies of formation of some aliphatic diols, J. Chem. Thermodyn., 1972, 4, 819-827.
		25.52		Domalski, E.S.: Hearing, E. D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1
C ₇ H ₁₆ O ₂		21.3		Acree, W.E., Jr., Thermochim. Acta, 1991, 37.
		23.08±0.78	23.08±0.78	Luis-Raya
C ₈ H ₁₈ O ₂		36.1		Acree, W.E., Jr., Thermochim. Acta, 1991, 37
		34.21±0.61	34.21±0.61	Luis-Raya
C ₉ H ₂₀ O ₂		34.56 ± 1.14	34.56 ± 1.14	Luis-Raya.
		36.4		Acree, W.E., Jr., Thermochim. Acta, 1991, 37
C ₁₀ H ₂₂ O ₂		40.68 ± 1.58	40.68 ± 1.58	Luis-Raya
		41.7		Acree, W.E., Jr., Thermochim. Acta, 1991, 37
C ₁₂ H ₂₆ O ₂		51.88 ± 1.48	51.88 ± 1.48	Luis-Raya
C ₁₃ H ₂₈ O ₂	33.81±1.6 (correc.)	17.8±0.5 (correc.)	51.61±0.8 (ΔH _{sum})	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α, ω-alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
C ₁₄ H ₃₀ O ₂			61.9±1.9	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α, ω-alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
		59.13±2.78	59.13±2.78	Luis Raya
C ₁₅ H ₃₂ O ₂	35.1±1.0	23.6±0.7	58.7±1.3 (ΔH _{sum})	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α, ω-alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
C ₁₆ H ₃₄ O ₂	35.43 ± 0.60 (Evaluado en enfriamiento)	28.37 ± 1.40 (Evaluado en enfriamiento)	64.87 ± 0.85 (Evaluado en enfriamiento) 63.80 ± 1.26 (Evaluado en calentamiento) 64.3±1.9	Luis-Raya Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α, ω-alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
C ₁₇ H ₃₆ O ₂	34.9±1.0	30.8±0.9	65.7±1.3	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α, ω-alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.

$C_{18}H_{38}O_2$	38.7±1.2	33.6±1.0	72.3±1.6	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
$C_{19}H_{40}O_2$	37.1±1.1	35.7±1.1	72.8±1.6	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
$C_{20}H_{42}O_2$	37.0±1.1	39.7±1.2	76.7±1.6	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
$C_{21}H_{44}O_2$	38.8±1.2	41.7±1.3	80.5±1.8	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
$C_{22}H_{46}O_2$	37.1	51.8	88.9	Marikhin, V.; Egorov, V.; Ivan'kova, E.; Myasnikova, L.; Radovanova, E.; Volchek, B.; Medvedeva, D.; Jonas, A. Morphology and temperature phase transitions in α , ω -alkanediols with different chain lengths. Macromol. Symp., 2004, 214, 317.
	39.8±1.2	46.5±1.4	86.3±1.8	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
$C_{23}H_{48}O_2$	41.8±1.3	46.5±1.4	88.3±1.9	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
$C_{24}H_{50}O_2$	42.7±1.3	51.2±1.5	93.9±2.0	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.

Tabla 12. Temperaturas de fusión y transición sólido-sólido de los α , ω - alcanodiolos.

Compuesto	T_{tr} (K)	T_m (K)	Referencia
$C_2H_6O_2$		260.45	Hales, J. L.; Cogman, R. C.; and Frith, W. J. A Transpiration-g.l.c. Apparatus for Measurement of Low Vapor Concentration. J. Chem. Thermodyn., 1981, 13, 591-601. Timmermans, J.; and Hennaut-Roland, M. Physical constants of 20 organic compounds. VII. J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 1935, 32, 501 Timmermans, J. Freezing points of organic compounds. VVI New determinations. Bull. Soc. Chim. Belg., 1952, 61, 393 Costello, J. M.; and Bowden, S. T. The Temperature Variation of Orthobaric Density Difference in Liquid-Vapor Systems III. Alcohols. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1958, 77, 36-46 Nikolaev, P. N.; Rabinovich, I. B.; and Lebedev, B. V. Heat Capacity of Ethanol and Deuteioethanol in the Range 80-250 K. Zh. Fiz. Khim., 1967, 41, 1294-9. Anonymous, X.. Chemicals and Plastics Physical Properties, Union Carbide Corp. (product bulletin), 1968. Ott, J. B.; Goates, J. R.; and Lamb, J. D. Solid-Liquid Phase Equilibria in Water + Ethylene Glycol. J. Chem. Thermodyn., 1972, 4, 123-6.

		260.6	Nikolaev, P. N.; Rabinovich, I. B.; and Lebedev, B. V. Heat Capacity of Ethanol and Deuteioethanol in the Range 80-250 K. Zh. Fiz. Khim., 1967, 41, 1294-9
		260.8	Parks, G. S.; and Kelley, K. K. Thermal Data on Organic Compounds II. The Heat Capacities of Five Organic Compounds. The Entropies and Free Energies of Some Homologous Series of Aliphatic Compounds. J. Am. Chem. Soc., 1925, 47, 2089-97
		260.6	Domalski, E.S.: Hearing, E. D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1
		260.8	Domalski, E.S.: Hearing, E. D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1
C ₃ H ₈ O ₂		241.15	Gallaugher, A. F.; and Hibbert, H. Studies on Reactions Relating to Carbohydrates and Polysaccharides LV. Vapor Pressures of the Polyethylene Glycols and their Derivatives. J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 2521. Anonymous, R. Physical Properties of Synthetic Organic Chemicals, Union Carbide Corp., Product Bulletin, 1955.
		246.5	Anonymous, R., Physical Properties Of Chemical Substances. Dow Chemical Company, 1953.
C ₄ H ₁₀ O ₂		293.10	Nistratov, V. P.; Babinkov, A. G.; Shvetsova, K. G.; and Kapteva, S. A. Heat capacity and thermodynamic functions of tetramethylene glycol. Termodin. Org. Soedin., 1979, No. 8, 33 Wilson, C. E.; and Lucas, H. J. Stereochemical Relationships of the Isomeric 2,3-Butanediols and Related Compounds; Evidence of Walden Inversion. J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 2396. Lecat, M. Negative and other Azeotropes. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 1943, 217, 242.
		293.58	Nistratov, V. P.; Babinkov, A. G.; Shvetsova, K. G.; and Kapteva, S. A. Heat capacity and thermodynamic functions of tetramethylene glycol. Termodin. Org. Soedin., 1979, No. 8, 33.
		291.49±0.7	Luis-Raya
		293.6	Domalski, E.S.: Hearing, E. D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1
C ₅ H ₁₂ O ₂		257.15	TRC (Thermodynamic Research Centre).
		248	Domalski, E.S.: Hearing, E. D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1
		248.0	Miller P. The Free Energy of Furfural and Some of its Derivatives, Iowa State Coll. J. Sci, 1936, 10, 913.
		255.95±0.62	Luis-Raya
C ₆ H ₁₄ O ₂		314.65	TRC (Thermodynamic Research Centre).
		315	TRC (Thermodynamic Research Centre).
		320.6	Gardner, P. J.; Hussain, K.S., The standard enthalpies of formation of some aliphatic diols, J. Chem. Thermodyn., 1972, 4, 819-827.
		320.6	Domalski, E.S.: Hearing, E. D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 1
		314.60 ± 0.36	Luis-Raya
C ₇ H ₁₆ O ₂		293.15	TRC (Thermodynamic Research Centre).
		295.2	Acree, W.E., Jr., Thermochim. Acta, 1991, 37.
		293.26±0.27	Luis-Raya
C ₈ H ₁₈ O ₂		333.15	TRC (Thermodynamic Research Centre)
		332.8	Acree, W.E., Jr., Thermochim. Acta, 1991, 37.

		331.16±1.02	Luis-Raya
C ₉ H ₂₀ O ₂		318.15	TRC (Thermodynamic Research Centre)
		318.47 ± 0.45	Luis-Raya
		319.6	Acree, W.E., Jr., Thermochim. Acta, 1991, 37.
C ₁₀ H ₂₂ O ₂		345.15	TRC (Thermodynamic Research Centre)
		343.27 ± 0.60	Luis-Raya
		345.7	Steele, W. V.; Chirico, R.D.; Hossenlopp, I.A.; Knipmeyer, S.E.; Nguyen, A.; Smith, N.K. DIPPR project 871. Determination of ideal-gas enthalpies of formation for key compounds. The 1990 Project results , Experimental Results for DIPPR 1990-91 Projects on Phase Equilibria and Pure Component Properties, 1994, 1994, DIPPR Data Ser. No. 2, p. 188-215.
		245.8	Marvel C.S.; Garrison W.E. Polymerization Higher alpha-Olefins with Metal Alkyl Coordination Catalysts, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 4737-44.
		243.3	Boelhouwer, J.W.M., Nederbragt, G.W., Viscosity data of organic liquids, Appl. Sci. Res., Sect. A. 1950, 2, 249.
		345.4	Smyth, C. P. ; Walls, W. S., Electric moment and molecular structure; IV the glycols. J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 2115-22.
C ₁₁ H ₂₄ O ₂		335.15	TRC (Thermodynamic Research Centre).
		335.4	Polyakova, S.G.; Belov, V.N., Preparation of α - ω -Diols by Destructive Hydrogenation of Polyesters, Zh. Vses. Khim, O-va, im, D. I. Mendeleeva, 1962, 7, 578.
C ₁₂ H ₂₆ O ₂		352.35	TRC (Thermodynamic Research Centre).
		352.37 ± 0.35	Luis-Raya
C ₁₃ H ₂₈ O ₂		349.75	TRC (Thermodynamic Research Centre).
	342.95	350.95	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
C ₁₄ H ₃₀ O ₂		357.94	TRC (Thermodynamic Research Centre).
		360.35	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
		357.78±0.3	Luis-Raya
C ₁₅ H ₃₂ O ₂		360.15	TRC (Thermodynamic Research Centre).
	349.35	361.35	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
		359.9	Polyakova, S.G.; Belov, V.N., Preparation of α - ω -Diols by Destructive Hydrogenation of Polyesters, Zh. Vses. Khim, O-va, im, D. I. Mendeleeva, 1962, 7, 578.
C ₁₆ H ₃₄ O ₂		364.75	Evaluated at TRC (Thermodynamic Research Centre).
	363.05	365.35	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
	362.93 ± 0.52	365.10 ± 0.50	Luis-Raya.
C ₁₇ H ₃₆ O ₂	354.55	367.25	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
C ₁₈ H ₃₈ O ₂		364.15	TRC (Thermodynamic Research Centre).
	366.05	371.45	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C ₁₃ to C ₂₄ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943.
		371	Marvel C.S.; Garrison W.E. Polymerization Higher alpha-Olefins with Metal Alkyl Coordination Catalysts, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 4737-44.

$C_{19}H_{40}O_2$	358.85	373.85	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943
$C_{20}H_{42}O_2$	368.55	376.05	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943
$C_{21}H_{44}O_2$	359.95	377.45	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943
$C_{22}H_{46}O_2$	369.65 367.1	379.35 376.3	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943 Marikhin, V.; Egorov, V.; Ivan'kova, E.; Myasnikova, L.; Radovanova, E.; Volchek, B.; Medvedeva, D.; Jonas, A. Morphology and temperature phase transitions in α , ω -alkanediols with different chain lengths. Macromol. Symp., 2004, 214, 317.
$C_{23}H_{48}O_2$	366.25	380.65	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943
$C_{24}H_{50}O_2$	372.65	381.45	Ogawa, Y.; Nakamura, N. Phase transitions of pure long-chain α , ω -alkanediols from C_{13} to C_{24} . Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72, 943

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$-\Delta E_{ij}$	Energía de celda
ΔG^0	Energía Libre de Gibbs
ΔH_{crist}	Entalpía de cristalización
ΔH_f	Entalpía de fusión
ΔH_{sum}	Suma de entalpías de fusión y transición sólido-sólido
ΔH_t	Entalpía de transición sólido-sólido
ΔX_{alea}	Error aleatorio
ΔX_{sist}	Error sistemático
ΔX_{tot}	Error total
AcOEt	Acetato de etilo
BOO	Bond orientational order
c	Cuádruple
CD ₂ Cl ₂	Diclorometano deuterado
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CPS	Curved Position Detector
d	Doble
dd	Doble de doble
ddd	Doble de doble de doble
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DRXP	Difracción de Rayos-X Muestra Polvo
DSC	Calorímetro Diferencial de Barrido
Et	Etilo
FLOCK	Correlación heteronuclear a larga distancia
FWHM	Full-Width-at-Height-Medium
g	Gramos
gtg	Molécula con defecto tipo kink
h	Hora

HETCOR	Correlación heteronuclear
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Hz	Hertz
$I_{abs}(Q)$	Intensidad absoluta
$I_b(Q)$	Intensidad de fondo
ICTAC	International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry
$I_{cx}(Q)$	Intensidad de difracción de la parte cristalina
$I_{nc}(Q)$	Intensidad de difracción de la parte no cristalina
<i>i</i> -Pr	Iso-propilo
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
K	Kelvin
$K_{\alpha 1}$	Longitud de onda λ 1 del cobre
$K_{\alpha 2}$	Longitud de onda λ 2 del cobre
KV	Kilovolts
mA	miliamperes
mg	miligramos
MHz	megahertz
min	minutos
mL	mililitro
NAC	$Na_2Ca_3Al_2F_{14}$
OO	Oriental Order
PO	Positional order
p. f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
Q	Calor
RI	Fase rotadora I
RMN de ^{13}C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece
RMN de 1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón

RMND	Resonancia Magnética Nuclear Dinámica
s	Sencilla
sa	Simple ancha
θ	Inclinación molecular respecto al plano basal
τ	Angulo de inclinación
t	Triple
tg	Molécula all-trans
tgg	Molécula con defecto tipo end-gauche
tt	Molécula con defecto tipo doble gauche terminal
<i>t</i> -Bu	Terc-butilo
T _D	Temperatura de “despegue” de pico de DSC
td	Triple de doble
T _{fin}	Temperatura final
THF	Tetrahidrofurano
T _m	Temperatura de fusión
T _O	Temperatura onset ó inicial
T _R	Temperatura de referencia
T _t	Temperatura de transición sólido-sólido
UV	Ultravioleta
v/v	Relación volumen-volumen
δ	Desplazamiento químico