



CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales

1er Encuentro Virtual

9 al 11 de Septiembre de 2020



Caracterización de polimorfos y transformaciones de fase en sólidos cristalinos

Sebastián A. Suarez¹ y Florencia Di Salvo¹

¹DQIAyQF, FCEN, UBA. Bs As, Argentina. INQUIMAE-CONICET, Bs As, Argentina. seba@qi.fcen.uba.ar, flor@qi.fcen.uba.ar

La cristalografía, el crecimiento cristalino y las técnicas de caracterización de materiales cristalinos son herramientas importantes para los profesionales que se desempeñan tanto en el ámbito académico como así también, en el sector productivo. El polimorfismo es la capacidad que presentan algunos compuestos de cristalizar en formas cristalinas diferentes, y es probablemente uno de los fenómenos más fascinantes de la química del estado sólido. Es por esto que es necesario caracterizar físicamente cada una de las formas cristalinas asociadas a un compuesto y/o al proceso de obtención de cada una de ellas, con el mayor número posible de técnicas experimentales de estado sólido. En la Figura 1 se describen brevemente algunas de las técnicas más utilizadas en nuestro grupo de trabajo: microscopía óptica de luz polarizada, análisis térmicos (TGA, DSC), difracción de rayos X (monocristal y polvos), espectroscopías vibracionales y cálculos de estructura electrónica.

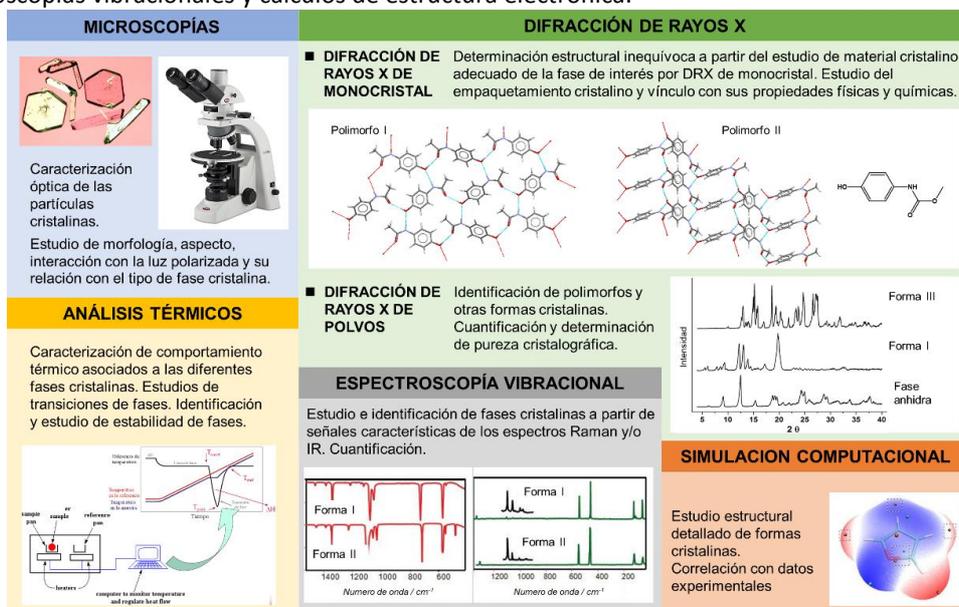


Figura 1. Técnicas de caracterización de sistemas sólidos cristalinos y otros sistemas ordenados

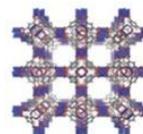
A modo ilustrativo, en este trabajo se discutirán tres ejemplos que fueron abordados por las distintas técnicas experimentales mencionadas anteriormente (Figura 1). En el primero, se discute una transición de fase de primer orden reversible en una terpiridina sustituida (la cual presenta una relación del tipo grupo-subgrupo),¹ en el segundo, se lleva a cabo un análisis de polimorfismo y transformación de fase irreversible en una molécula orgánica aromática simple,² y por último, se investiga polimorfismo conformacional en complejos de Ir(III), sistemas que son análogos a ciertas metalodrogas de Ru(II).³ En todos los casos, las estabildades relativas de las fases se explican en la base tanto de las interacciones no covalentes que operan en cada estructura como de cálculos de estructura electrónica.

Palabras Clave: Difracción de rayos X, Calorimetría Diferencial de Barrido, Microscopía Óptica, Simulación Computacional, Espectroscopías vibracionales, Sólidos cristalinos, Polimorfismo, Transiciones de fases.

Referencias y agradecimientos: 1. Acta Cryst. (2015), B71, 805-813 (<https://doi.org/10.1107/S205252061501937X>), 2. Acta Cryst. (2017), C73, 1137-1143 (<https://doi.org/10.1107/S2053229617016795>); 3. Acta Cryst. (2017), B73, 1032-1042 (<https://doi.org/10.1107/S2052520617011490>).



CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



Trabajo realizado en el Grupo de Química Estructural & Ingeniería Cristalina (<http://qcrisf.qi.fcen.uba.ar/>) y de Servicios a Terceros (<http://drx.qi.fcen.uba.ar/>) del INQUIMAE-CONICET, FCEN-UBA.



CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



Estudios de difracción de rayos X de monocristal aplicados para el desarrollo de proyectos de ingeniería cristalina y química estructural Florencia Di Salvo¹ y Sebastián A. Suarez¹

¹DQIAyQF, FCEN, UBA; INQUIMAE-CONICET, Ciudad de Buenos Aires, Argentina. flor@qi.fcen.uba.ar, seba@qi.fcen.uba.ar

La Ingeniería Cristalina (del inglés *Crystal Engineering*) es una disciplina que alberga como principales intereses el diseño y la síntesis de estructuras cristalinas con propiedades deseadas, basándose en la comprensión y la explotación de las interacciones intermoleculares.¹ Por lo tanto, para su desarrollo, es esencial realizar estudios de difracción de rayos X (DRX) de monocristal de alta calidad que conduzcan con éxito a la determinación de la estructura molecular y supramolecular de los sistemas estudiados. Esta técnica, implica el uso de cristalografía para estudiar los problemas que son principalmente de naturaleza química y proporciona mediciones exactas y precisas de los parámetros estructurales de una manera que ningún otro método puede hacerlo. La misma se puede aplicar a compuestos de interés para la química, la biología, la fisicoquímica, la ciencia de materiales y la mineralogía, entre las más importantes. En este trabajo presentaremos los estudios estructurales de DRX de monocristal de diferentes sistemas de moléculas pequeñas con aplicaciones en diferentes áreas, utilizando datos obtenidos tanto en un equipo de laboratorio como colectados en la línea de haz MX2 del LNLS (Laboratorio Nacional de Luz de Síncrotrón, Campinas, Brasil) (ver figura).



DRX Gemini E,
Rigaku-OD,
DQIAyQF/INQUIMAE-
CONICET, FCEN-UBA



Sincrotrón SIRIUS-LNLS, Campinas, Brasil



El primer ejemplo se vincula con la ciencia de los materiales. Para poder comprender los mecanismos de autoensamblado que dan lugar a la formación de diferentes tipos de materiales y sus propiedades, como son por ejemplo los geles supramoleculares, es necesario contar con la información estructural de las moléculas que actúan como bloques de construcción y el tipo de interacciones intermoleculares que puedan desarrollarse.² Esta información es proporcionada por los estudios por DRX de monocristal. En el segundo ejemplo mostraremos la aplicación de esta técnica para determinar la configuración absoluta de moléculas quirales. Esta información es de gran relevancia para la investigación de los productos naturales y para el desarrollo y estudio de fármacos, entre otros. Mostraremos los resultados obtenidos para dos productos naturales, como ejemplos representativos.³ Por último, discutiremos la utilidad de la técnica para la determinación de estructuras cristalinas de complejos de coordinación. El uso de diferentes espectroscopías para la determinación estructural de sistemas polinucleares y polímeros de coordinación presenta grandes limitaciones. Los datos de DRX de monocristal permiten conocer de manera precisa la estructura de este tipo de sistemas y además, es permite correlacionar las características estructurales con sus propiedades físicas y químicas.⁴

Palabras Clave: difracción de rayos X de monocristal, ingeniería cristalina, química estructural, cristalografía.

Referencias: 1. G. R. Desiraju. *Crystal Engineering: The design of Organic Solids*, 1989, Elsevier. 2. a) *New J. Chem.*, 2020,44, 8198-8208, <https://doi.org/10.1039/D0NJ01440K>; b) *Acta Cryst.* (2016). B72, 693–701, <https://doi.org/10.1107/S2052520616009835>. 3. *Acta Cryst.* (2017). C73, 451–457, <https://doi.org/10.1107/S2053229617006817>. 4. *Acta Cryst. B* (2020), en prensa. Web del Grupo de Química Estructural & Ingeniería Cristalina: <http://qcrist.qi.fcen.uba.ar/> y de Servicios Difracción del INQUIMAE-CONICET, FCEN-UBA: (<http://drx.qi.fcen.uba.ar/>)