

## Propuesta de Laboratorio 6 y 7

Título: “Un acercamiento a la Cristalografía: construcción de un sistema térmico para desarrollar una técnica de crecimiento de cristales y análisis estructural utilizando un difractor de rayos X de monocristales.”

Directores: Dr. Sebastián Suárez y Dra. Maricel Rodríguez

Lugar: Instituto INQUIMAE – Depto. de Química Inorgánica - FCEyN – UBA (CONICET). Pabellón II, 3er piso, laboratorio T44.

Inicio: A convenir (durante el 1er cuatrimestre del 2018)

Condiciones: Haber cursado o estar cursando Estructura de la Materia 2 y Laboratorio de Electrónica (excluyente). Preferentemente grupo de dos estudiantes para poder desarrollar un trabajo en equipo.

### **Motivación**

La técnica denominada cristalografía de moléculas pequeñas o cristalografía química, se refiere a la difracción de rayos X (DRX) de monocristal para determinar de forma inequívoca la estructura tridimensional de las moléculas. La 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. Esta técnica 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. Los sistemas de estudio incluyen por ejemplo, nuevos productos químicos sintéticos (tanto inorgánicos, orgánicos o compuestos de coordinación y organometálicos), catalizadores, productos farmacéuticos y productos naturales. En particular, en nuestro laboratorio contamos con un difractor de rayos X de monocristal, equipado con radiación de Cobre (Cu) y de molibdeno (Mo), cuyas longitudes de onda permiten obtener una alta resolución y definición, sobretodo en átomos pesados,<sup>i</sup> permitiendo obtener resultados de alta calidad cristalográfica.

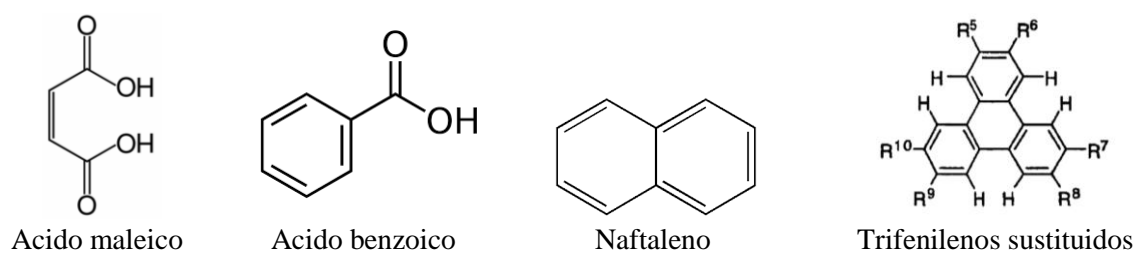
En cuanto a la obtención de cristales hay diferentes técnicas de crecimiento cristalino que permite obtener monocristales o cristales únicos (a diferencia de las muestras cerámicas, polvos, o film, que son muestras policristalinas). La cristalización es un ejemplo de la creación de una nueva fase dentro de una mezcla homogénea, y el proceso tiene lugar en dos etapas. La primera de ellas consiste en la formación del cristal y recibe el nombre de nucleación. La segunda corresponde al crecimiento del cristal. El potencial impulsor de ambas etapas es la sobresaturación, de forma que ni la nucleación ni el crecimiento tendrán lugar en una solución saturada o insaturada. Para generar la sobresaturación se utilizarán distintos métodos: evaporación de solvente, utilización de cosolventes, geles de agarosa, etc. Una técnica complementaria es la obtención de monocristales por fusión del compuesto puro, y luego un enfriamiento controlado.<sup>ii</sup> La ventaja de esta última técnica es que no utiliza cosolventes, los cuales pueden formar parte de la red cristalina, alterando la el empaquetamiento de la misma.



Nuestra propuesta consiste en la construcción de un dispositivo que cuente con un sistema térmico controlado, lo que permitirá llevar adelante crecimientos cristalinos por fusión, pudiendo obtener diferentes estructuras cristalinas, las cuales serán posteriormente estudiadas por DRX de monocristal. Lo novedoso de la propuesta es acercar la Cristalografía a los estudiantes de la carrera de Física, además de desarrollar una técnica de crecimiento cristalino que beneficiará al equipamiento de nuestro laboratorio. Los resultados del proyecto tendrán una potencial presentación en el congreso anual de la Asociación Argentina de Cristalografía.

## Objetivos

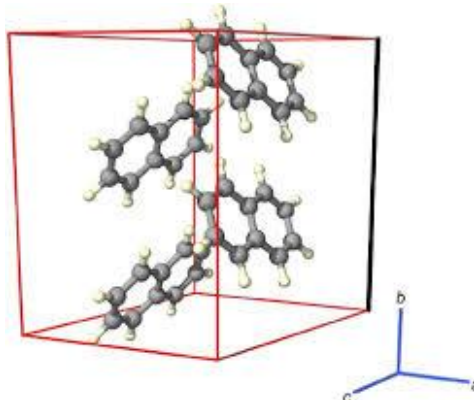
En una primera etapa, que se realizará durante el Laboratorio 6, se requiere adaptar una lupa de marca Arcano ZTX1 con una platina calentadora y un sistema de controlador y medición de temperatura para poder cristalizar muestras. Para poder adaptar la lupa adecuadamente se debe tener en cuenta: aislamientos térmicos, temperatura límite que se quiere alcanzar (~300 °C), sensor de temperatura posicionado de forma que se pueda tener una lectura “in situ” del experimento, visión de la muestra para detectar su cristalización, entre otros. La lupa está ubicada en el laboratorio T44 de difracción de monocristales de la FCEN (Pabellón 2, 3<sup>er</sup> piso, INQUIMAE). Luego de finalizar la construcción del sistema térmico, se pondrá en práctica esta técnica realizando experimentos de cristalización de diferentes muestras conocidas, con el fin de calibrar el dispositivo. Algunos de estos compuestos propuestos son: ácido maleico (temperatura de fusión/cristalización a 131 °C), ácido benzoico (temperatura de fusión/cristalización a 122 °C), naftaleno (temperatura de fusión/cristalización a 80 °C). Se podrá probar con otros compuestos conocidos a otras temperaturas y hasta obtener nuevas estructuras (polimorfos) en el caso de disponer de tiempo. A su vez, se cuenta con muestras no reportadas que no han podido ser cristalizadas por otros métodos (trifenileno sustituidos, temperatura de fusión/cristalización ~100 °C), por lo que se probará obtener monocristales con el dispositivo desarrollado (ver figura 1).



**Figura 1** - Compuestos propuestos para calibrar y medir con el dispositivo a desarrollar.

En la segunda etapa, que se desarrollará en el Laboratorio 7, se propone realizar mediciones de la estructura de los cristales crecidos durante la primera etapa a través de la técnica de difracción de rayos X de monocristal y a través de una técnica de microscopía para evaluar la calidad del cristla. Una vez adquiridos los datos, a través del programa CrysAlis<sup>iii</sup> se procesan las mediciones. Para poder realizar dichas experiencias se debe seleccionar los cristales previamente y realizar el montaje adecuado, para lo cual contamos con microscopios y lupas adecuadas. Durante este proceso se capacitará a los estudiantes en el estudio de monocristales para su medición. Luego de la obtención de los resultados se procederá a analizar los datos con diferentes programas (Olex<sup>iv</sup>, WinGX<sup>v</sup>, Mercury<sup>vi</sup>, etc) a fin de concluir el estudio cristalográfico de las muestras medidas

(asignación de densidades electrónicas). En la figura 2 se muestra un ejemplo de la resolución estructural de una molécula obtenida con el programa Mercury.



**Figura 2** – Ejemplo de resolución estructural.

Interesados/as contactarse a: [seba@qi.fcen.uba.ar](mailto:seba@qi.fcen.uba.ar) y [maricel@df.uba.ar](mailto:maricel@df.uba.ar)

Se puede consultar a la página web del laboratorio: <http://drxmonocristal.qi.fcen.uba.ar/>

El Dr. Sebastián Suárez es doctor en Química, JTP en la carrera de la Licenciatura en Química e Investigador Adjunto de CONICET

(<http://www.qi.fcen.uba.ar/academicos/integrantes/jtps?id=111>)

La Dra. Maricel Rodríguez es doctora en Física, Ayudante de 1er en la carrera de Licenciatura en Física y Profesional de Apoyo en CONICET

(<https://df.uba.ar/es/institucional/personal/ayudantes-de-1ra>; <https://www.linkedin.com/in/maricel-gabriela-rodr%C3%ADguez/>)

## Bibliografía

<sup>i</sup> A) *Br...Br and Van der Waals interactions along a homologous series: crystal packing of 1,2-dibromo-4,5-dialkoxybenzenes*. **Sebastian A. Suarez**, Federico Muller, Matías E. Gutiérrez-Suburu, Ana Fonrouge, Ricardo F. Baggio, Fabio D. Cukiernik. *Acta Crystallographica Section B: Structural science, crystal engineering and materials*, B72, 693-701, 2016. B) *Tetra-aqua-(4,4'-bimethyl-2,2'-bipyridine)-nickel(ii) sulfate hydrate: a simple structure with an extremely complex H-bonding scheme*. **Sebastián A. Suárez**, Fabio Doctorovich, Miguel A. Harvey y Ricardo Baggio, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, C69, 351 - 355, 2013.

<sup>ii</sup> A) *Melting and crystal structure*, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, J. W. H. Oldham and A. R. Ubbelohde, 1940, DOI: 10.1098/rspa.1940.0078. B) *A three polymorphs experience: crystal structures, phase transition and computational study of 1-(4-(hexyl-oxy)-3-hydroxy-phenyl)-ethanone*. **Sebastian A. Suarez**, Fabio D. Cukiernik y Ricardo Baggio. Manuscrito en preparación

<sup>iii</sup> Oxford Diffraction (2009). CrysAlisPro, Version 171.33.48. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England.

---

<sup>iv</sup> O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann *J. Appl. Cryst.* (2009). 42, 339-341

<sup>v</sup> L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* (2012), 45, 849-854.

<sup>vi</sup> C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 41, 466-470, 2008