

# Guía de Problemas N°1

## Interacciones y Cristalización

### ANTES DE COMENZAR

- Los archivos de las estructuras cristalinas vinculadas a los ejercicios se encuentran en la carpeta de dropbox:

\Guías TP y Problemas\PR1-ESTRUCTURAS

<https://www.dropbox.com/scl/fo/17520hutqbwo92yueovb/h?rlkey=v0rqbvtn1q2jm9mbputs1te59&dl=0>

- Para descargar el programa Mercury para realizar los ejercicios:

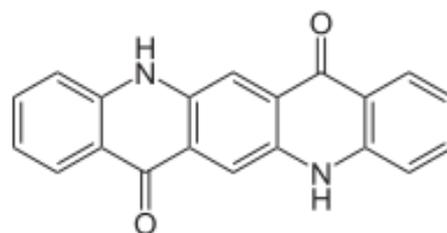
<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/software/free-mercury/>

Ver instrucciones detalladas en el ANEXO.

### INTERACCIONES

#### Problema 1

La quinacridona es una molécula orgánica utilizada en la formación de pigmentos orgánicos con aplicaciones tanto en el ámbito académico como industrial. Es un compuesto orgánico de fórmula molecular  $C_{20}H_{12}N_2O_2$ .



Las quinacridonas (derivados de la quinacridona) se consideran pigmentos de "alto rendimiento" porque tienen un color excepcional y poseen además resistencia a la intemperie. Los principales usos de las quinacridonas incluyen los revestimientos de automóviles y otros recubrimientos industriales, la fabricación de aceites, acrílicos y acuarelas. Por ejemplo, las dispersiones nanocristalinas de pigmentos de quinacridona funcionalizados con surfactantes son la tinta de impresión magenta más común. Por otro lado, en solución, la quinacridona presenta una coloración amarilla pálida pero en estado sólido, la **fase cristalina  $\gamma$  (I) presenta color rojo** mientras que la **fase cristalina  $\beta$  (II), violeta**.

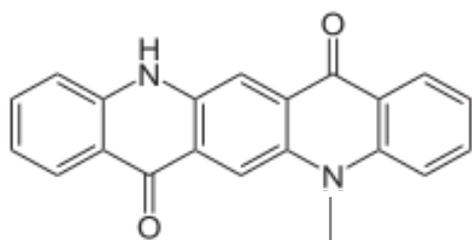
- a) ¿Cómo podría explicarse que el compuesto en solución posee una coloración amarilla y violeta/rojizo en estado sólido?

Para resolver los siguientes ejercicios, será necesario analizar las estructuras cristalinas de ambas fases utilizando el programa Mercury. Fase  $\gamma$  (gama, **I**): código QNACRD02 y fase  $\beta$  (beta, **II**): código QNACRD05:

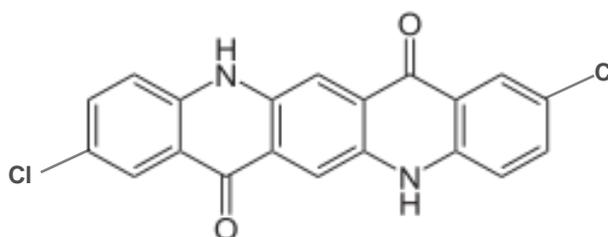
- Identifique el/los sinton/es en cada polimorfo
- Indique cuál/es es/son la/las interacciones intermoleculares que componen cada sinton descrito en a)
- Analice las interacciones que conforman el empaquetamiento cristalino de cada polimorfo. Utilice como referencia el sistema de ejes de coordenadas cristalográficas  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

### Problema 2

La obtención de uno u otro polimorfo de la quinacridona (ver estructuras en problema 1) no es un proceso reproducible, por ello una empresa de cosmética decidió sintetizar dos derivados (**III**, metilado y **IV**, diclorado) con el objetivo de obtener un **pigmento de color rojo**.



**Metilado (III)**



**Diclorado (IV)**

Para resolver los siguientes ejercicios, será necesario analizar las estructuras cristalinas de ambos compuestos utilizando el programa Mercury. Compuesto **III**: código VAGREB y compuesto **IV**: código SATTIR:

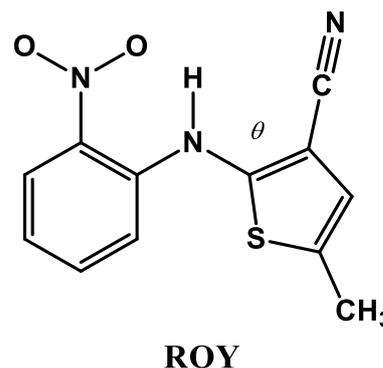
- Identifique el/los sinton/es en cada polimorfo
- Indique cuál/es es/son la/las interacciones intermoleculares que componen cada sinton descrito en a)
- Analice las interacciones que conforman el empaquetamiento cristalino de cada polimorfo. Utilice como referencia el sistema de ejes de coordenadas cristalográficas  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

Considerando los 4 estructura cristalinas mencionadas **I-IV** en los problemas 1 y 2, responda la siguiente pregunta:

- ¿Cuál estructura de las cuatro compuestos utilizaría para lograr el color rojo requerido? Justifique

### Problema 3

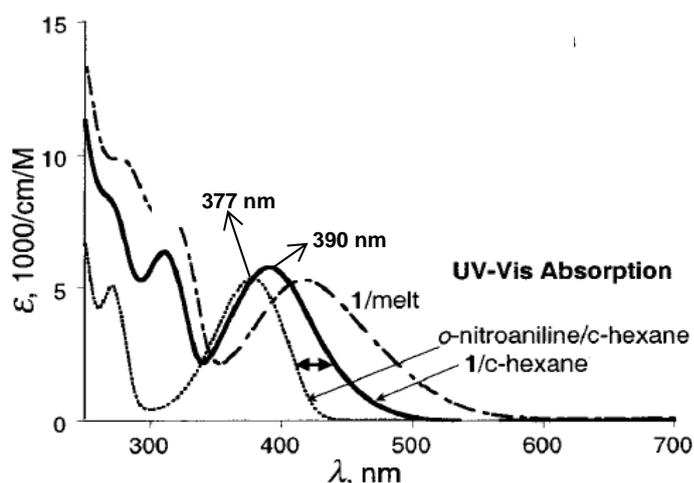
El compuesto orgánico 5-metil-2-[(2-nitrofenil)amino]-3-tiofencarbonitrilo (ver imagen), presenta 10 polimorfos que poseen diferentes propiedades, como su color, puntos de fusión y estabilidad química y térmica. En base a los colores de las formas cristalinas, este compuesto también es conocido como “**ROY**” por las siglas en inglés de los colores que adoptan cada una de ellas: “red, orange, yellow”.



Hasta la fecha se conoce la estructura cristalina determinada por difracción de rayos X de monocristal de 7 de los 10 polimorfos de **ROY**. **ON**: agujas naranjas, **Y**: prismas amarillos, **R**: prismas rojos, **OP**: láminas naranjas, **YN**: agujas amarillas, **ORP**: láminas rojo-anaranjadas, **YT04**: prismas amarillos. Para resolver los siguientes ejercicios, será necesario analizar las estructuras cristalinas de los polimorfos de **ROY** utilizando el programa Mercury. Polimorfos **ON**, **Y**, **R**, **OP**, **YN**, **ORP**, **YT04**, con códigos QAXMEH, QAXMEH01, QAXMEH02, QAXMEH03, QAXMEH04, QAXMEH05 y QAXMEH12 respectivamente.

- Determine el ángulo diedro  $\theta$ , de cada uno de los polimorfos. Utilice la figura como referencia.
- Teniendo en cuenta los anillos aromáticos, nitrofenil (A) y tiofencarbonitrilo (B), ¿se puede establecer alguna conclusión en relación a la planaridad de la molécula?
- Analice la estructura molecular y supramolecular de cada polimorfo e identifique las interacciones intermoleculares/intramoleculares más importantes.

A continuación se presentan los espectros de absorción UV-visible en solución (izquierda) y una tabla con los resultados de los máximos de absorción de los espectros obtenidos utilizando muestras sólidas cristalinas de los diferentes polimorfos (derecha). El experimento en solución fue realizado con una solución de **ROY** en ciclohexano, *o*-nitroanilina (**ONA** precursor que da origen al anillo A) en ciclohexano y el fundido de **ROY**. Para el análisis, no considerar este último espectro.

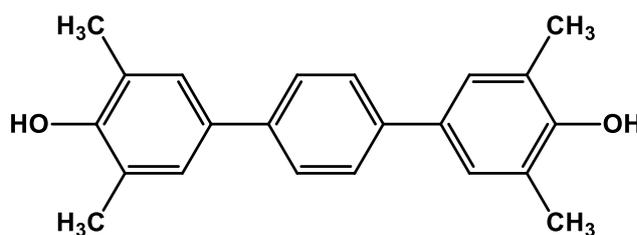


UV-visible en estado sólido	
Sistema	$\lambda_{\max}$ (nm)
<b>Y</b>	415
<b>YN</b>	415
<b>ON</b>	419
<b>OP</b>	448
<b>ORP</b>	No realizado
<b>R</b>	451
<b>YT04</b>	No realizado

- ¿A qué se podría atribuir la coloración observada en la molécula de ROY desde el punto de vista estructural?
- ¿A qué factores se podrían atribuir las diferencias observadas entre los máximos de absorción de las formas cristalinas de ROY?

#### Problema 4.

El compuesto difenólico que se muestra en la imagen cristaliza de acetato de etilo para dar dos polimorfos. La forma A posee un punto de fusión de 257.62 °C y la B de 257.74 °C. La forma A se obtiene más rápidamente que la B y la forma A es metaestable con respecto a B. Para resolver los siguientes ejercicios, será necesario analizar las estructuras cristalinas de los polimorfos de este compuesto utilizando el programa Mercury.



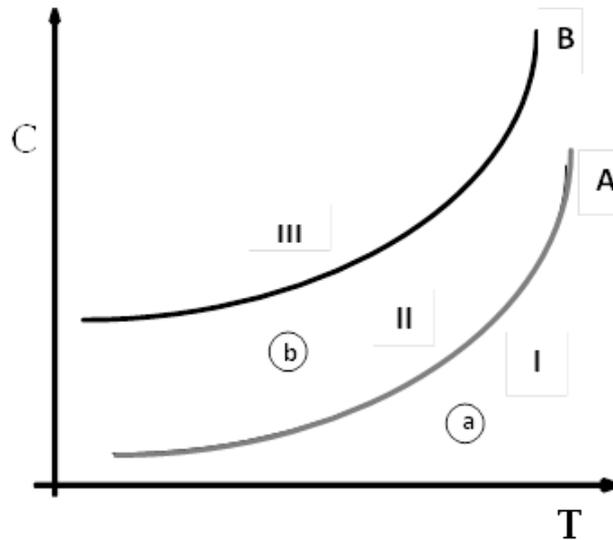
**DI-FENOL**

- Analice la estructura supramolecular de cada una de las formas identificando las principales interacciones intermoleculares.
- Cuál de las dos formas podría considerarse la forma cinética y cuál la termodinámica?
- En base al análisis realizado en a) sugiera una justificación para las diferencias de los puntos de fusión observados.

## CRISTALIZACIÓN

### Problema 1

El gráfico que se muestra a continuación representa la relación entre la concentración para una sustancia dada (en X g de la misma por 100 g de solución) y temperatura. En base a esta información resolver los siguientes ejercicios.



- ¿Con qué nombres se denominan comúnmente a las curvas **A** y **B** del gráfico?
- Dadas las zonas **I**, **II** y **III** del gráfico; cuál/es de ellas la/s consideraría estable, metaestable o inestable desde el punto de vista termodinámico? Justifique su respuesta de forma breve y concreta.

### Problema 2

Teniendo en cuenta el gráfico del problema anterior, indique si las siguientes afirmaciones son **VERDADERAS** o **FALSAS**. En el caso de ser **FALSAS**, **reescriba la frase de forma tal que sea VERDADERA**.

- Las curvas **A** y **B** son ambas “curvas de solubilidad” pero construidas a diferentes condiciones de presión y temperatura.
- Para ir del punto **(a)** al **(b)** es necesario agregar mayor cantidad de soluto a la solución de concentración dada por el punto **(a)**.
- Si el objetivo del experimento es obtener un monocristal, es deseable trabajar en condiciones de **C** y **T** en la zona del gráfico debajo de la curva **A**.
- Si se trabaja en las condiciones de **C** y **T** de la zona **III** del gráfico, es probable que como resultado se obtenga material policristalino o incluso, amorfo.

**ANEXO PR1 - Para descargar el programa Mercury última versión 2023:**

<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/software/free-mercury/>

El programa es gratuito para uso académico, pero seguramente para poder bajarlo e instalarlo les pedirá que se registren

Una vez en la página y ya registrados (o no), les muestra lo siguiente; ir a donde está la flecha para la descarga:

Ahí se pueden bajar varias cosas, pero para el Mercury ir a:

Ahí tendrá la versión que necesiten según su SI:

CSD Portfolio macOS Online Installer	Details	Download
CSD Portfolio linux Online Installer	Details	Download
CSD Portfolio Windows Online Installer	Details	Download

Si no pueden descargarlo, pueden usar un ejecutable para Windows ya descargado que les pasamos en este link de Dropbox:

<https://www.dropbox.com/s/qs1j76sbukt5pxa/CSDInstallerOnline-windows.exe?dl=0>