

**NUEVO MATERIAL ORGÁNICO MONOCRISTALINO CON POTENCIALES
PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

**NUEVO MATERIAL ORGÁNICO MONOCRISTALINO CON POTENCIALES
PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL**

**LINA MARÍA MOLANO GÓMEZ
MARTHA CECILIA QUIÑÓNEZ PARDO**

**Trabajo de grado para optar el título de
QUIMICA**

Directora:

ÁNGELA MARCELA MONTAÑO ANGARITA Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

DEDICATORIA

A Dios, por cuidarme, protegerme y guiarme día a día en la realización de mis metas.

A mis padres, hermanos y sobrinos, por su inmenso cariño, apoyo en mi desempeño personal, por compartir triunfos y tropiezos encontrados en el transcurso de mi vida.

A mis amigos y familiares por todas las experiencias compartidas en el transcurrir de esta etapa.

Martha Cecilia

DEDICATORIA

A Dios, por colmar mi vida de salud para poder lograr mi objetivo.

A mis padres, Luis Francisco y Cecilia quienes con su apoyo y comprensión acompañaron mi camino desde su albor hasta su ocaso sin discrepar uno solo de sus pasos.

A mis hermanos(as), por su respaldo incondicional por el optimismo y cariño que proporcionaron a este triunfo.

Al ser que día tras día con perseverancia impulsó con sabios consejos y absoluto e ilimitado aprecio este anhelado proyecto de vida.

A mis sobrinos por ser fuente de motivación.

A todos mil bendiciones.

Lina María

AGRADECIMIENTOS

A la Doctora Ángela Marcela Montaña por su dirección, enseñanzas y apoyo incondicional en el desarrollo personal e investigativo.

A los profesores; José Carlos Gutiérrez, por sus aportes y sugerencias; Juan Manuel Urbina y Enrique Mejía por la evaluación de ésta investigación.

Al profesor Nelson Gualdrón por su permanente apoyo.

Dr. Vladimir Jerez adscrito a la Escuela de Física quien aportó conocimientos y prestó equipos para el desarrollo de éste trabajo.

A la DIEF, División de Investigación y Extensión de la Facultad de Ciencias de la UIS por su colaboración y aporte económico mediante el proyecto de investigación código 5152.

Al Doctor Rubén Vargas y el Laboratorio de Transiciones de Fase de la UNIVALLE, por su colaboración en la Caracterización Termodinámica.

A los Doctores: Gilles H. Gauthier y José Antonio Henao por la orientación y disponibilidad prestada en la culminación de éste trabajo.

A los compañeros Magister en Química Mario Alberto Macías López, Hernando Alberto Camargo García, Jesús Andelfo Pinilla Arismendi del Grupo de Investigación en Química Estructural. Laboratorio de Difracción de Rayos X, UIS.

A los Doctores Reinaldo Atencio, Julia Bruno Colmenares y al químico Miguel Ángel Ramos García *del Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X (LABDFRX) de la Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales (UCEM) del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) por la toma de datos de difracción de Rayos-X.*

A la Escuela de Química de la UIS por su colaboración en la realización de las pruebas de espectroscopía infraroja y UV-vis.

A los miembros del Laboratorio de Química de Polímeros, por su apoyo en el tiempo de realización de esta tesis de grado, especialmente a Luis Ernesto Cortés Castillo y a todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron desinteresadamente en la realización de este proyecto.

A los técnicos Jorge Niño, Adolfo Hernández y Alejandro Torres de los Laboratorios de Química de las UIS por su colaboración desinteresada e incondicional.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. OBJETIVOS	23
1.1 OBJETIVO GENERAL	23
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2. MARCO DE REFERENCIA	24
2.1 MARCO DE ANTECEDENTES	24
2.2 MARCO TEÓRICO	26
2.2.1 Óptica no lineal	26
2.2.2 ONL de segundo orden	29
2.2.4 Óptica no lineal molecular	32
2.2.5 Moléculas centrosimétricas y no-centrosimétricas	35
2.3 CRISTALOGRAFÍA	36
2.3.1 Cristal	36
2.3.2 Puntos reticulares	36
2.3.3 Celda unidad	37
2.3.4 Volumen de la celda unidad	37
2.3.5 Determinación del número de moléculas por celda unidad Z	38
2.3.6 Sistemas Cristalinos	38
2.4 RAYOS X	40
2.4.1 Naturaleza de los rayos X	40
2.4.2 Descripción	41
2.4.3 Técnicas de difracción de Rayos X	42
2.5 SOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE MONOCRISTALES	43
2.5.1 Métodos Indirectos	43
2.5.2 Métodos Directos	44

2.6 INTERACCIONES O PUENTES DE HIDRÓGENO	48
2.7 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	51
2.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	54
2.9 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	55
2.10 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	56
2.11ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	57
3. PARTE EXPERIMENTAL	59
3.1 COCRISTALIZACIÓN DEL COMPLEJO MOLECULAR NU/PABA	59
3.2 CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE CO-CRISTALES	61
3.2.1 Espectroscopía Infraroja	61
3.2.2 Espectroscopia UV-Visible	61
3.2.3 Determinación Experimental de los puntos de Fusión	61
3.3 ESTUDIO ESTRUCTURAL	61
3.3.1 Difracción de Rayos X de Monocristales	61
3.3.2 Solución y Refinamiento de la Estructura	62
3.4 CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DEL MONOCRISTAL	62
3.4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	62
3.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	63
4.1 RESULTADO DE LA COCRISTALIZACIÓN	64
4.2CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA NU-PABA	64
4.2.1. Espectroscopia UV Visible	65
4.3ESTUDIO ESTRUCTURAL	67
4.3.1 Difracción de Rayos X de Monocristales	67
4.3.2 Solución y Refinamiento	69
4.3.3Análisis de la Estructura NU-PABA por la Teoría de Grafos	80
4.4 ANÁLISIS TERMODINÁMICO	81
4.4.1 Análisis TGA	81
4.4.2 Análisis DSC	81
5. CONCLUSIONES	83
6. RECOMENDACIONES	85

CITAS BIBLIOGRÁFICAS	86
BIBLIOGRAFIA	92
ANEXOS	94

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Modelo push-pull	33
Figura 2. Actividad ONL de algunos cromóforos.	34
Figura 3. Redes de Bravais	40
Figura 4. Ley de Bragg	42
Figura 5. Clasificación de las técnicas de Rayos X	43
Figura 6. Tipos de enlace de hidrógeno	49
Figura 7. a) homosintones y b) heterosintones supramoleculares	53
Figura 8. Sintones supramoleculares representativos	54
Figura 9. Equipo empleado para el análisis térmico diferencial	56
Figura 10. Equipo de análisis termogravimétrico	57
Figura 11. Esquema de la balanza horizontal	58
Figura 12. Esquema de la termobalanza vertical	58
Figura 13. Montaje utilizado en la Cocrystalización	59
Figura 14. Mezcla en baño de aceite	60
Figura 15. Proceso de cristalización finalizado	60
Figura 16. Difractómetro <i>Kappa ApexII Duo</i>	62
Figura 17. Monocristal obtenido	64
Figura 18. Celda unidad del complejo NU-PABA	71
Figura 19. Estructura básica del enrejado cristalino del complejo NU-PABA	72
Figura 20. Empaquetamiento cristalino del complejo NU-PABA	72
Figura 21. Fórmula estructural de los reactivos originales	73
Figura 22. Distancias de los puentes de H en el complejo molecular NU-PABA.	75
Figura 23. Vista de los planos que atraviesan los anillos NU-PABA	76
Figura 24. Vista de los planos que atraviesan los anillos NU-NU	77
Figura 25. Enlaces de Hidrógeno en Cocrystal de 5-NU con moléculas donoras y aceptoras.	79
Figura 26. Grafos $R_2^2(8)$, $R_1^2(6)$ presentes en el sistema NU-PABA	81

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Actividad óptica de algunos cromóforos.	39
Tabla 2. Sistemas cristalinos y redes de Bravais.	39
Tabla 3. Principales absorciones en el IR de los grupos funcionales presentes en NU-PABA	67
Tabla 4. Constantes de la celda unitaria	68
Tabla 5. Datos cristalográficos y condiciones experimentales para el estudio por difracción de rayos X del monocristal de NU-PABA	69
Tabla 6. Factores de confiabilidad obtenidos del refinamiento de NU-PABA	70
Tabla 7. Cambios estructurales de los reactivos	73
Tabla 8. Geometría y Simetría del enlace de hidrógeno para el NU-PABA	75
Tabla 9. Análisis comparativo del complejo NU-PABA con compuestos monocristalinos derivados de 5-NU	78
Tabla 10. Determinación experimental y analítica de los puntos de fusión	82

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópicos (Ueq)	94
Anexo B. Parámetros térmicos anisotrópicos	95
Anexo C. Longitudes de enlace	96
Anexo D. Ángulos de enlace	97
Anexo E. Ángulos de torsión	98
Anexo F. Espectro IR del 5-nitouracilo	99
Anexo G. Espectro IR del ácido <i>para</i> aminobenzoico	100
Anexo H. Espectro IR del complejo NU-PABA	101
Anexo I. Espectro UV del complejo NU-PABA	102
Anexo J. Curva de Calorimetría Diferencial de Barrido	103
Anexo K. Curva Termogravimétrica	104

LISTA DE ABREVIATURAS

BBO	α -Borato de bario
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
DAN	2-N,N-dimetilamino-5-nitroacetanilida
DANPH	4-dimetilaminobenzaldehído-4-nitrofenilhidrazona
DATS	4-dimetilamino-N-metilestilbazolium-4-toluenosulfonato
DFWM	Degenerate Four-Wave Mixing
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
CSD	Cambridge Structural Database
CNET	Centre National d'Etudes des Telecommunications
GIQUE	Grupo de investigación en Química Estructural
GSA	Generación de Segundo Armónico
IR	Infrarojo
KDP	Fosfato diácido de potasio
KTP	Fosfato titanil potásico
LiNbO ₃	Niobato de Litio
MBANP	(-)-2-(α -metilbencilamino)-5-nitropiridina
MC-PTS	(4-hidroxi-N-metilestilbazolium)-4-tolueno sulfonato
MTTNPH	5-(metiltio) tiofenocarboxaldehído-4- nitrofenilhidrazona
NMBA	p-nitro-p'-metoxibencilidenanilina
NPAN	(N)-cianometil-(N)-metil-4-nitroanilina
NPNO	4-Nitropiridina-N-óxido
NPP	N-4-nitrofenil-(L)-prolinol
NU	5-Nitrouracilo
ONL	Óptica no lineal
PABA	Ácidoparaaminobenzoico
PICNO	Picolina N-óxido

PNP	2-(N-prolinol)-5-nitropiridina
POM	3-metil-4-nitropiridina-1-óxido
Py	Piridina
TGA	Análisis termogravimétrico
UV-vis	Ultravioleta visible
E	Campo electromagnético
F _o	Factor estructura observado
F _c	Factor estructura calculado
P _i	Polarización cristalina macroscópica
R	Factor de discordancia
α, β, γ	Componentes de polarizabilidad lineal
$\chi^{(n)}$	Tensor de susceptibilidad lineal de orden n
β	Factor de hiperpolarizabilidad
β_a	Factor de hiperpolarizabilidad asimétrica
β_{CT}	Factor de hiperpolarizabilidad de transferencia de carga
μ	Momento dipolar molecular

RESUMEN

TÍTULO: NUEVO MATERIAL ORGÁNICO MONOCRISTALINO CON POTENCIALES PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

AUTOR: MOLANO GÓMEZ, Lina María
QUIÑONEZ PARDO, Martha Cecilia **

PALABRAS CLAVES: Materiales con propiedades ONL, cocrystalización, monocristal, Química supramolecular, DRX

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se plantea la síntesis de un complejo molecular mediante la cocrystalización de moléculas de polaridad complementaria. Para tal fin se seleccionó una molécula con capacidad donora/aceptora de electrones y se co-cristalizó otra con capacidad aceptora de manera tal que el nuevo complejo molecular se dé a través de enlaces o puentes de hidrógeno. Por tanto se eligió como molécula central (o patrón) el 5-nitouracilo en razón a la multiplicidad de enlaces que puede formar.

Este nuevo material orgánico es un buen ejemplo de química supramolecular de donde se deriva la ingeniería de cristales que actualmente tiene dentro de sus áreas de investigación la reactividad química del estado sólido, cristales líquidos, crecimiento cristalino y materiales ópticos no lineales (ONL) entre otros. Así pues los materiales con propiedades ONL pueden ser empleados para la manipulación de señales ópticas en telecomunicaciones, computación óptica, litografía láser y procesamiento de imágenes.

El objetivo primordial de esta investigación era la obtención de un nuevo material orgánico monocristalino, su estudio espectroscópico y termodinámico (DSC, TGA), la determinación de su estructura molecular y empaquetamiento cristalino mediante la técnica de DRX haciendo uso del programa SHELXL.

Estos resultados serán ampliamente favorables para avanzar en el desarrollo de la ingeniería de cristales.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director. Dra. Ángela Marcela Montaña Angarita.

SUMMARY

TITLE: NEW ORGANIC MONOCRYSTALLINE MATERIAL WITH POTENTIAL OPTICAL NOT LINEAR PROPERTIES: SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION*

AUTHOR: MOLANO GÓMEZ, Lina María
QUIÑONEZ PARDO, Martha Cecilia **

KEY WORDS: Materials with properties ONL, cocrystallization, singlecrystal, supramolecular Chemistry, XRD (X-ray Diffraction)

ABSTRACT:

In the present work there appears the synthesis of molecular complexes by means of the cocrystallization of molecules of complementary polarity. For such end a molecule selected with capacity donor and /or different with capacity acceptor of electrons of a such way that the new molecular complex to given across bonds or bridges of hydrogen. Therefore it was chosen as central molecule (pattern) 5-nitrouracil in reason to the multiplicity of bonds that it can form.

This new organic material is a good example of chemistry supramolecular where of there stems the engineering crystal that nowadays has inside his areas of investigation the chemical reactivity of the solid state, liquid crystals, crystalline growth and optical not linear materials between others. This way so the materials with properties ONL can be used for the manipulation of optical signs in telecommunications, optical computation, lithography laser and processing image.

The basic aim of this investigation is the obtaining of a new organic monocrystalline material, his spectroscopic, thermodynamic study, the determination of his molecular structure and the crystalline packing by means of technology diffraction of X-rays and using the program SHELXL.

These results will be widely favorable to advance in the development of the engineering crystal.

* Project of grade

**Faculty of Science,School of Chemistry.Director. Dra. Ángela Marcela Montaña Angarita.

INTRODUCCIÓN

La electrónica y la electricidad hacen parte de la historia de grandes avances de la humanidad. Las corrientes de partículas luminosas, los fotones, han empezado a ocupar un lugar preponderante en el desarrollo tecnológico del mundo contemporáneo, y algunas de sus aplicaciones ya son imprescindibles: los lectores de códigos, la aplicación del láser en medicina, la televisión digital. Cada día se requiere más movimiento de información, internet, la televisión digital por cable. Se hace entonces necesario un sistema de alta capacidad de transmisión, que no puede ser asumido por conductores eléctricos. Por tanto las fibras ópticas surgen como la mejor alternativa por el aprovechamiento de la velocidad de la luz. Esta es una de las grandes ventajas de la fotónica frente a la electrónica, que le ha permitido ubicarse como tecnología de punta. La fotónica funciona con corrientes de fotones y requiere materiales cuya respuesta de polarización sea de tipo no lineal.

La óptica no lineal (ONL) es una de las áreas de la físico-química de mayor desarrollo en las últimas décadas. La misma se basa en los efectos no lineales, que alteran las propiedades ópticas de los materiales cuando interaccionan con las ondas electromagnéticas. Uno de los objetivos de éste estudio es obtener materiales con propiedades estructurales óptimas para que se dé este fenómeno físico. A la vez, establecer las vías de optimización de dichas características estructurales.

En este sentido se ha encontrado que los materiales orgánicos tienen ventajas fundamentales frente a materiales inorgánicos. Por una parte, la gran variedad de las estructuras que se pueden sintetizar, brindan un gran potencial de posibilidades en cuanto a sus respuestas ópticas. Además, ofrecen una mayor velocidad en la transmisión de señales ópticas y a la vez, menos interferencias

eléctricas y magnéticas. Aunque presentan limitaciones como su baja tolerancia al daño óptico y su opacidad, estos factores paulatinamente vienen siendo superados a través de la investigación. Estas propiedades de los compuestos orgánicos se generan por la posibilidad que tiene el carbono de formar enlaces híbridos estables consigo mismo y con otros elementos, asociándose las propiedades ópticas no lineales a las propiedades de polarización de las moléculas, específicamente con el momento dipolar, la transferencia de carga, la prevalencia de los enlace π , la hiperpolarizabilidad, el empaquetamiento molecular, entre otros.

Existe un gran interés en la posibilidad de modificar las propiedades ópticas no-lineales mediante la manipulación de la estructura química. Particularmente los sistemas de electro-donador-aceptor unidos mediante puentes conjugados π permiten índices de refracción no-lineales de segundo y tercer orden al permitir la transferencia de carga en su estructura, y por ende se induce un cambio en el momento dipolar del compuesto.¹ En este trabajo se propone obtener nuevos sistemas monocristalinos, carentes de centrosimetría por el método de cocrystalización de moléculas de polaridad complementaria. Adicionalmente, serán caracterizados estructural y termodinámicamente (Difracción de rayos X, Espectroscopía Infra-rojo, Ultra violeta-Visible, Polarización Óptica, DSC, TGA) y serán sometidos a crecimiento cristalino para la posterior medición de su respuesta óptica no lineal.

Específicamente, la propuesta que se formula se dirige a sintetizar complejos moleculares de origen orgánico de tipo monocristalino a partir de moléculas patrón como el 5-nitrouracilo² y Ácido *para*-aminobenzoico (PABA).

Los avances que se han dado por parte del Grupo de Investigación en Química Estructural GIQUE de la Universidad Industrial de Santander sobre la síntesis de compuestos orgánicos monocristalinos han sido muy importantes³, y se espera dar

continuidad mediante la ejecución de éste proyecto de investigación propuesto. Los resultados serán ampliamente favorables para avanzar en el desarrollo de la ingeniería de cristales.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Contribuir al desarrollo de la ingeniería de cristales y al estudio del estado sólido en la Escuela de Química de la UIS, mediante la obtención y caracterización de un monocristal orgánico con propiedades ONL.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar un complejo molecular de origen orgánico de tipo monocristalino a partir de moléculas patrón como el 5-nitrouracilo y ácido *para*-aminobenzoico (PABA).
- Realizar el respectivo análisis espectroscópico, estructural y termodinámico del monocristal obtenido.
- Someter a crecimiento cristalino el complejo molecular formado para su posterior caracterización ONL.

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1 MARCO DE ANTECEDENTES

La ingeniería de sólidos orgánicos ha influenciado los conceptos de química supramolecular, particularmente lo concerniente a la comprensión de la naturaleza de las interacciones intermoleculares. Para tal efecto, las moléculas tipo cromóforo resultan muy adecuadas ya que poseen los requisitos estructurales para que muestren buena respuesta de polarización de segundo orden. Esta respuesta puede ser optimizada por la presencia de grupos funcionales sustituyentes electroattractores y electrodonores; entre los cristales que presentan éstas características están: MC-PTS(4-hidroxi-N-metilestilbazolium)-4-toluenosulfonato, DATS(4-dimetilamino-N- metilestilbazolium-4-toluenosulfonato), DANPH (4-dimetilaminobenzaldehído-4nitrofenilhidrazona), MTTNPH 5-(metiltiofenocarboxaldehído-4-nitrofenilhidrazona) entre otros.⁴

En razón a la multiplicidad de enlaces de hidrógeno que puede formar el 5-nitrouracilo se ha estudiado esta molécula para síntesis de nuevos complejos con la participación de solventes donores y aceptores de protones tales como dioxano, piridina, dimetilsulfóxido, formamida y etanol.^{2,5}

Recientemente los materiales utilizados en óptica no lineal (fotónica) son de naturaleza inorgánica; entre los más comunes se destacan el LiNbO_3 ^{6,8}(Niobato de Litio), KDP ⁹ (Fosfato diácido de potasio) y más recientemente KTP (Fosfato titanil potásico) y BBO ¹⁰ (α -Borato de bario), los cuales han reportado respuesta óptica no lineal razonablemente buena.

En el Centre National d'Etudes Telecommunications (CNET) (Paris) Francia, y en la Universidad de Strathclyde (Glasgow) Escocia, se sintetizan compuestos

con propiedades ópticas no lineales, que son caracterizados estructural y morfológicamente, donde se han obtenido materiales como el POM (3-metil-4-nitropiridina-1-óxido), crecido en solución¹¹, el cual exhibe efecto electro-óptico lineal ó Pockels a 532 nm; el NPP (N-4-nitrofenil-(L)-prolinol), PNP (2-(N-prolinol)-5-nitropiridina), NPAN ((N)-cianometil-(N)-metil-4-nitroanilina).

El grupo de Glasgow por su parte, ha logrado excelentes resultados con sistemas como el MBANP¹² ((-)-2-(α -metilbencilamino)-5-nitropiridina), crecido por descenso lento de temperatura en metanol, el NMBA (p-nitro-p'-metoxibencilidenanilina) y el DAN (2-N,N-dimetilamino-5-nitroacetanilida).

La tiazolidinona contiene monómeros que han sido objeto de investigación por sus potenciales aplicaciones en el campo de la fotónica y la optoelectrónica y sus derivados fueron caracterizados por medidas espectroscópicas utilizando el método (DFWM Degenerate Four-Wave Mixing) de mezclado de cuatro ondas degeneradas a 532 nm mostrando propiedades favorables tanto fotofísicas como fotoquímicas, los cuales tienen aplicaciones en materiales ópticos no lineales.¹³

Mediante métodos de cálculo *ab initio* se han estudiado las propiedades ópticas no lineales de segundo orden de tres colorantes (azul de metileno, tionina y coumarina 7), y se han comparado con los obtenidos para tres cromóforos donador-aceptor (disperse red 1, DMNPAA y PNA).¹⁴ Posteriormente se ha utilizado el modelo de los dos niveles para estimar la dependencia con la frecuencia del efecto electroóptico microscópico. Los resultados muestran que los colorantes estudiados tienen valores de esta propiedad del mismo orden o superiores que los cromóforos clásicos en longitudes de onda del infrarrojo cercano, por lo tanto puede estudiarse su aplicación en dispositivos fotónicos y materiales fotorrefractivos.¹⁵

Los compuestos organometálicos son altamente relevantes en la búsqueda de materiales con respuesta ONL de segundo y tercer orden.¹⁶⁻¹⁸ *La tiourea por ejemplo ha sido altamente utilizada para aplicaciones fotónicas dada su característica* de ligando doble y al ser unida con metales de coordinación (Cd, Hg) muestra valores de coeficiente de segundo armónico considerablemente más altos que los sistemas que utilizaron moléculas de urea y derivados de ésta en la década pasada.¹⁹⁻²¹

En el ámbito nacional el grupo de Cristalografía de la Universidad del Valle ha realizado diversas síntesis y análisis difractométrico de co-cristales potencialmente útiles en óptica no lineal, formados por la 4-Nitropiridina N-óxido (NPNO) y diversos donores de enlace de hidrógeno²² como el 3-Aminofenol, NPNO y ácido *orto*-Aminobenzóico²³, NPNO y ácido *meta*-aminobenzóico, NPNO y ácido *para*-Aminobenzóico, NPNO y 4-Nitrofenol, además de analizar el comportamiento de sistemas derivados de la Picolina N-óxido (PICNO).

El grupo de Investigación en Química Estructural de la UIS tiene experiencia en técnicas como el crecimiento cristalino, la caracterización óptica no lineal por el método de Powder Test²⁴ y el del Voltaje de Media Onda para medir la señal de generación de segundo armónico de materiales usando la infraestructura de la Universidad de Strathclyde, Glasgow, Escocia.

2.2 MARCO TEÓRICO

2.2.1 Óptica no lineal: La ONL ha tenido un desarrollo importante debido al potencial de aplicación que tiene en áreas como la fotoelectrónica y en la tecnología fotónica. En esta última son los fotones en lugar de los electrones, los encargados de adquirir, guardar, procesar y transmitir información¹. Las ventajas de esta nueva tecnología frente a las de la electrónica actual son evidentes: aumento de la velocidad de respuesta, menores interferencias eléctricas y

magnéticas en el proceso de información. De esta forma los materiales con propiedades ópticas no lineales pueden ser empleados para la manipulación de señales ópticas en telecomunicación además de otras importantes aplicaciones tecnológicas como computación óptica, litografía láser y procesado de imagen.¹

Estos adelantos tecnológicos están basados en el control del flujo de fotones a través de un material por medio de sus propiedades ópticas. Los efectos ópticos no-lineales juegan un papel preponderante en este sentido ya que posibilitan el control de luz con luz.¹ Son efectos que consisten en la modificación de las propiedades ópticas debido a la interacción entre la materia y la radiación electromagnética. Estos cambios inducidos en las propiedades del material son proporcionales a potencias del campo eléctrico mayores que la unidad; de aquí el término no lineal. Los fenómenos no-lineales son casi imperceptibles cuando la fuente de radiación es poco intensa. Por ello, fenómenos lineales de segundo, tercer o de orden mayor, necesitan de fuentes de láser más intensos. Los materiales que presentan propiedades ONL de tercer orden son fundamentales como interruptores ópticos, así como adaptadores ópticos.

La generación del segundo armónico ocurre cuando se aplica un campo eléctrico alrededor de un medio cristalino al cual se aplica un haz láser; la luz incidente que cruza el medio no es igual al rayo refractado, pues cambia la frecuencia (cambio de color), la amplitud, la polarización, la trayectoria y otras características de propagación de la luz. Como resultado, la longitud de onda es la mitad de la longitud de onda incidente y por lo tanto es posible almacenar información con una mayor densidad.

El momento dipolar molecular inducido se expresa en la siguiente ecuación:

$$\mu = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3$$

Donde μ es el componente del momento dipolar molecular inducido y E es el componente del campo electromagnético aplicado. Los coeficientes α , β y γ , son los componentes respectivamente de la polarizabilidad lineal, (describiendo una respuesta no lineal al campo eléctrico inducido) primera hiperpolarizabilidad (responsable de los efectos ONL de segundo orden como la generación del segundo armónico) y segunda hiperpolarizabilidad la cual es responsable de los efectos ONL de tercer orden.²⁵

La polarización cristalina (macroscópica) correspondiente, está dada por

$$P_i = \chi^{(1)}_{ij} E_j + \chi^{(2)}_{ijk} E_j E_k + \chi^{(3)}_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots$$

Donde $\chi^{(1)}$ es el tensor de susceptibilidad lineal, $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son los tensores de susceptibilidad de segundo y tercer orden.

El primer descubrimiento de un fenómeno óptico no lineal data de 1961, cuando se observó la generación de una onda de frecuencia doble al hacer atravesar un cristal de cuarzo con una luz láser. Luego se descubrió un buen número de efectos ópticos no lineales, e igualmente de técnicas espectroscópicas para su estudio, lo cual dio un gran impulso a esta área. Estos primeros trabajos se enfocaron en semiconductores y en cristales inorgánicos, pero actualmente la aplicabilidad comercial de este tipo de materiales se encuentra muy limitada, ya que casi todos presentan bajas respuestas ONL, especialmente los materiales semiconductores,¹ limitación que impide, por ejemplo, su incorporación a dispositivos microelectrónicos.

Estas limitaciones encontradas en la respuesta óptica no lineal en materiales inorgánicos, llevó a que se comenzara a investigar a los materiales orgánicos, ya que se descubrió que éstos presentaban propiedades que permitían la obtención de respuestas no lineales rápidas, siendo más fáciles de procesar e integrar a

dispositivos ópticos. Otra gran ventaja de los materiales orgánicos, es la inigualable posibilidad de diseño, lo que permite la modulación de las propiedades ópticas no lineales a través de modificaciones estructurales.¹

Dos son las condiciones o requisitos en la búsqueda de materiales con propiedades ONL apropiadas:

- La optimización de los coeficientes microscópicos (β , γ) de las moléculas aisladas.
- La organización de dichas moléculas en un cristal o fase condensada en la que los efectos lineales se sumen, confiriendo así alto valores ONL ($\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$) al material.

Los efectos ONL que se rigen por las relaciones entre la polarización del material y el campo eléctrico aplicado, con frecuencia son llamados “paramétricos”, con respuestas de polarización del orden de subpicosegundos, tiempo que requieren los electrones para redistribuirse debido al efecto del campo externo. Pero también se presentan procesos ópticos denominados “no paramétricos”, que se basan en los cambios en la población de los niveles energéticos de las moléculas inducidos por la luz, modificaciones que se reflejan en cambios en las propiedades ópticas del medio. El fenómeno denominado “optical Limiting”.¹ se basa en este tipo de procesos.

2.2.2 ONL de segundo orden. La respuesta no lineal de segundo orden (o hiperpolarización de primer orden), consiste en el duplicado de la frecuencia de un láser cuando incide sobre un material con propiedades ONL.¹ La utilidad de un material para ser aplicado en Óptica No Lineal está dada por varios factores:

- a) La eficacia, condicionada por los factores que afectan la efectividad del segundo armónico generado (GSA).
- b) El umbral de daño óptico, es decir la intensidad de radiación que puede soportar un material, y
- c) La ventana o transparencia óptica, la cual está relacionada con la región del espectro UV-Vis donde la absorción por parte del material es nula.

Se han identificado dos tipos de materiales con capacidad para generar una señal de GSA eficaz. Los óxidos minerales y monocristales ferroeléctricos, como los compuestos dihidrofosfato de potasio y el niobiato de litio y los materiales orgánicos, los cuales llaman bastante la atención, por la amplia variedad de estructuras que se pueden formar a través de la síntesis orgánica.

De forma general un compuesto orgánico con potencial de respuesta óptica de segundo orden es una estructura conocida con el nombre de “push-pull”, es decir, constituida por un fragmento dador (D) y otro aceptor (A) de electrones unidos covalentemente a través de un espaciador, el cual debe contener un sistema de electrones π deslocalizado. Pero además de este requisito, se deben cumplir las siguientes condiciones:

- a. La molécula debe ser no centrosimétrica.
- b. La diferencia entre los momentos dipolares en estado fundamental (μ_0) y en estado excitado (μ_e) debe ser lo mayor posible.
- c. El empaquetamiento cristalino debe ser acéntrico, que se garantiza con la inclusión de un cristal quiral.

La descripción teórica más aceptada para describir el fenómeno de ONL de segundo orden en moléculas dipolares no conjugadas es el “Modelo de alternancia en la longitud de enlace (BLA)” propuesta por Marder.¹ No obstante, este fenómeno no está limitado a moléculas dipolares, sino también a moléculas

octupolares, que son aquellas que aun careciendo de un momento dipolar permanente, pueden presentar esta propiedad.

La GSA es caracterizada por la técnica denominada Powder Test^{26,27} en la cual se dispone de un láser de Nd: Yag y un tubo fotomultiplicador usado como detector que convierte la señal óptica en señal eléctrica.

2.2.3 Óptica no lineal de tercer orden. Los fenómenos no-lineales de tercer orden son a priori de amplitud más baja que los de segundo orden. Desempeñan sin embargo un papel muy importante en la óptica no-lineal; por ejemplo, en el caso de los materiales centro simétricos, sabemos que no existe no-linealidad del segundo orden y por lo tanto, la no-linealidad de tercer orden corresponde entonces en este caso al primer efecto no-lineal observable.

Contrariamente a los fenómenos del segundo orden, algunos procesos de tercer orden obedecen automáticamente al acuerdo de fase. En este caso, el efecto de la no-linealidad óptica podrá acumularse sobre enormes distancias, o incluso sobre millares de kilómetros en el caso de la propagación de un impulso corto a lo largo de una fibra óptica. El efecto será entonces muy importante y podrá desempeñar un papel fundamental sobre el perfil temporal o espacial de un haz después de propagación. Los efectos de tercer orden no están en principio prohibidos para ninguna simetría aunque dependiendo del grupo puntual de simetría del cristal pueden existir determinadas componentes nulas o linealmente dependientes.

Para no linealidades de tercer orden o polarización no lineal cúbica, se dan además fenómenos ópticos no lineales como pueden ser: Inestabilidad modulacional, autoenfocamiento, autodesenfocamiento, solitones ópticos paramétricos, vórtices, efecto electro-óptico cuadrático, y efectos de índice refractivo dependiente de la intensidad, entre otros.

2.2.4 Óptica no lineal molecular. La formación de materiales cristalinos con propiedades ópticas no lineales se origina en la relación existente entre la respuesta de polarización no lineal molecular (microscópica) y la polarización no lineal cristalina (macroscópica). Es así como los requisitos estructurales necesarios para tener comportamiento óptico no lineal en un material, son características dependientes del tipo de moléculas que se enlazan (en este caso mediante puentes de hidrógeno) para formar un agregado molecular. Dichos requisitos estructurales son:

- Alta Transferencia de Carga Intramolecular .

Se ha determinado que el factor β de hiperpolarizabilidad es altamente dependiente de la transferencia de carga electrónica entre el estado fundamental y el estado excitado de la molécula. Significa esto, que posee dos componentes, el asimétrico, β_a , de magnitud apreciable en sistemas carentes de centros de inversión y β_{CT} que corresponde a la transferencia de carga y que es función de la energía fundamental del fotón láser $h\nu$, de la carga y de la masa del electrón m_e . Análogamente es directamente proporcional a la diferencia energética entre el estado dipolar generado por la transición $\Delta\mu$

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2h^2Wf}{2m W^2 - (2h\nu)^2 [W^2 - (h\nu)^2]}$$

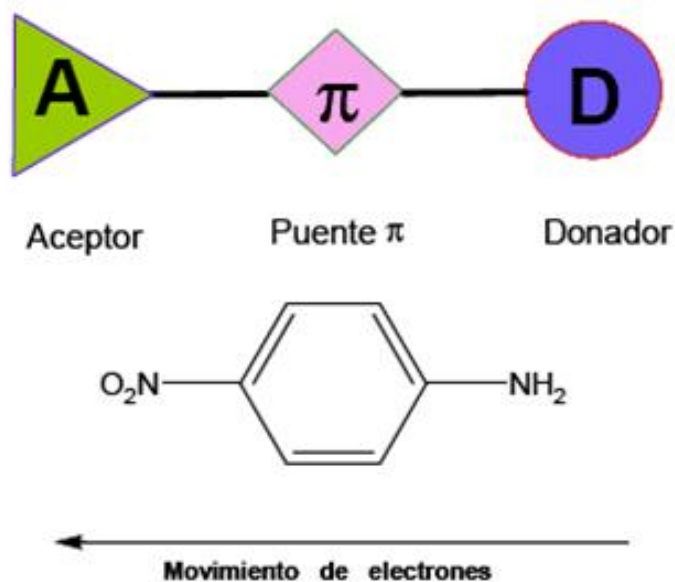
Por tanto, en la síntesis de materiales con posibles propiedades ópticas no lineales, se seleccionan moléculas que muestren baja diferencia energética entre los estados de transición y un alto momento dipolar.

- Existencia de Un Sistema π de Alta Deslocalización.

La deslocalización electrónica bajo excitación óptica deber ser grande en moléculas que contienen sistemas electrónicos π con distribución asimétrica de

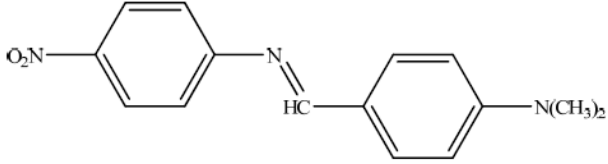
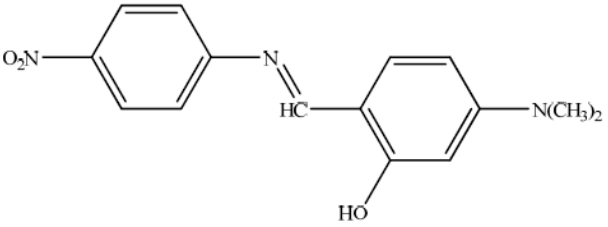
carga y que a la vez exhiban valores de β muy altos. El electrón excitado debe moverse a distancias lo más largas posible, de manera que el rendimiento cuántico de la excitación sea también alto; es decir, por acción de cada fotón aplicado, debe obtenerse una considerable movilidad electrónica promedio. Las moléculas tipo cromóforo resultan muy adecuadas para la síntesis de compuestos ONL pues poseen alta deslocalización electrónica que suele ser incrementada por la presencia de grupos funcionales sustituyentes electroatrayentes y electrodonadores.

Figura 1. Modelo push-pull



Análogamente se ha comprobado que la actividad ONL, medida como el coeficiente de hiperpolarizabilidad β , aumenta al crecer el número de enlaces conjugados como se muestra a continuación.

Tabla 1. Actividad ONL de algunos cromóforos.²⁵

Moléculas	$\beta [10^{-40} m^4/v]$
	98
	258

- Ausencia de Centro de Inversión.

Es un requisito fundamental en la generación de efectos ópticos no lineales de segundo orden (GSA). La respuesta de polarización de un medio debe ser congruente con el campo eléctrico aplicado. Así cuando se aplica un campo eléctrico positivo $+E$ la respuesta de polarización del primer término no lineal en (I) es $+E^2$.

$$p_i = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijk_l} E_j E_k E_l + \dots (I)$$

Si por el contrario, el campo aplicado es $-E$, en un medio centrosimétrico, la respuesta de polarización debería ser $-E^2$, sin embargo la polarización del primer término no lineal en (I) es $+E^2$. Esta contradicción sólo es resuelta si β

es igual a cero. La respuesta de polarización tiene signo concordante con el campo aplicado para todos las polarizabilidades impares en (I), de manera que los efectos ópticos no lineales de tercer orden, no se ven afectados por la existencia de centrosimetría molecular.

2.2.5 Moléculas centrosimétricas y no-centrosimétricas. Para que un material orgánico pueda exhibir no linealidad de segundo orden en estado sólido, debe tener una alineación no-centrosimétrica de las moléculas polares de las que esté formado. Una manera de lograr esta orientación paralela de cromóforos con propiedades ONL es crecerlos en forma de cristales no centrosimétricos, sin embargo, cerca del 75% de las moléculas orgánicas tienden a cristalizar en un grupo espacial centrosimétrico, lo cual es una desventaja seria pues no son funcionales para ONL de segundo orden, aunque puede ser útil para aplicaciones de tercer orden. Si se lograra una alineación óptima o casi óptima de los cromóforos en un cristal no centrosimétrico, esa orientación sería indefinidamente estable, es decir que con el paso del tiempo no se desalinearán los cromóforos; además de que un cristal de este tipo presentaría una densidad muy alta de cromóforos activos. Es difícil dirigir la cristalización de un compuesto orgánico para obtener un tamaño adecuado, estabilidad al ambiente o transparencia para una aplicación específica. Una estrategia para favorecer la cristalización no centrosimétrica es incorporar sustituyentes quirales en la estructura molecular, que presenten grupos que guíen mediante una interacción intermolecular específica la arquitectura supramolecular, tales como enlaces de hidrógeno. Es esencial la pureza del material para lograr buenos cristales, y suelen recrystalizarse para obtener un producto cristalino de mayor tamaño, transparencia y sin contaminantes dentro de la celda, aunque en algunos casos moléculas de solvente quedan atrapadas entre el compuesto cristalino.

No es obvio imaginar cuál será la estructura cristalina al sintetizar un compuesto, pues existen muchos factores que determinan sus características cristalográficas,

como por ejemplo fuerzas de dispersión, de van der Waals, dipolo-dipolo, ion-ion, dipolo inducido-dipolo o enlaces de hidrógeno. Las estructuras moleculares o iónicas que se obtienen deben su estabilidad a la suma de todas estas fuerzas aunque no se tiene establecido cuál de estas fuerzas es la predominante así que será diferente para cada sistema, aunque las fuerzas de dispersión (atracción y repulsión) se consideran muy importantes. Las moléculas tienden a cristalizar de la forma más densa posible para maximizar la estabilización debido a las fuerzas de dispersión. Esto implica que la forma de cada molécula juega un papel primordial para determinar la estructura cristalina.²⁵

2.3 CRISTALOGRAFÍA

La cristalografía estudia la estructura y propiedades del estado cristalino. El estudio de los cristales puede suministrar nueva información química sobre las estructuras específicas de los compuestos.

2.3.1 Cristal. Un cristal se compone de átomos, dispuestos en un modelo que se repite periódicamente en las tres dimensiones. El modelo al que se refiere esta definición puede consistir en un solo átomo, un grupo de átomos, una molécula o un grupo de moléculas. El rango importante de un cristal es la periodicidad o regularidad de la disposición de estos modelos.

Un cristal puede ser de tipo policristalino o ser un monocristal. El primer caso se caracteriza por estar formado por miles de cristales diminutos; cuando el sólido cristalino es de tamaño mayor y su distribución atómica espacial es uniforme en todas las dimensiones tenemos un monocristal. La estructura del mismo se puede determinar a partir de la elucidación estructural de la celdilla unidad.

2.3.2 Puntos reticulares. En un material monocristalino, es posible localizar puntos geométricos de referencia indistinguibles frente al patrón que se repite,

tienen exactamente los mismos alrededores y son idénticos en posición. Este conjunto de puntos idénticos en dos dimensiones constituye una red. El término retículo espacial se mantiene constante para una distribución de puntos en 3D y en una dimensión el término apropiado es fila.

2.3.3 Celda unidad. Si se unen los puntos reticulares por líneas rectas podemos dividir nuestro espacio bidimensional en paralelogramos. En tres dimensiones el espacio se divide en paralelepípedos. La repetición de estos paralelepípedos por traslación desde un punto reticular a otro engendra el retículo. El paralelepípedo generador se llama celda unidad.

Una celda unidad es siempre un paralelepípedo, y es como una plantilla para todo el cristal. Si se conoce la disposición exacta de los átomos dentro de la celda unidad, entonces se sabe la disposición atómica de todo el cristal. El proceso para determinar la estructura de un cristal consiste, por consiguiente, en localizar los átomos dentro de una celda unidad.

El tamaño y forma de la celda unidad pueden ser especificados por medio de las longitudes a , b y c , de las tres aristas independientes y los tres ángulos α , β y γ entre estas aristas. Estos ejes definen un sistema de coordenadas apropiado al cristal.²⁸

2.3.4 Volumen de la celda unidad. El volumen V de la celda unidad está dado por la siguiente ecuación:

$$V = abc (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$$

Mediante el reemplazo de las condiciones para los ejes y ángulos de la celda en la ecuación se puede obtener el volumen para cada sistema cristalino.

2.3.5 Determinación del número de moléculas por celda unidad Z. La siguiente ecuación es la expresión general para determinar el número de átomos o moléculas referidas a la celda unidad.

$$Z = \frac{\rho \text{ (g cm}^3\text{)}}{M \text{ (g mol)}} * V(\text{Å}^3) * N_A$$

Dónde: **M** es la masa molecular del compuesto, **ρ** es la densidad, **V** el volumen de la celda el cual se calcula a partir de los parámetros de la celda hallados por difracción y N_A es el número de Avogadro. El valor calculado de **Z** debe ser un número entero, pero, debido a los errores experimentales implícitos a las determinaciones de la densidad y del volumen o a la existencia de defectos en el cristal, siempre se obtiene un número ligeramente desviado del valor entero.

2.3.6 Sistemas Cristalinos. Los cristales se describen mediante los sistemas cristalinos. Existen 7 sistemas cristalinos (Tabla 1) y cada uno de ellos tiene sus condiciones de simetría que deben cumplir. Los sistemas cristalinos se describen por:

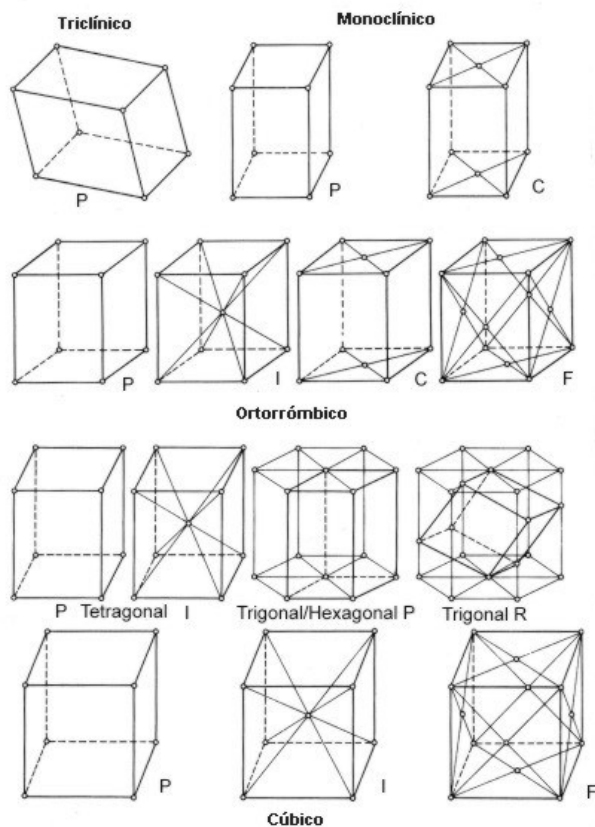
- Sus ejes cristalográficos.
- Los ángulos que respectivamente dos de los ejes cristalográficos forman.
- Las longitudes de los ejes cristalográficos.²⁹

Tabla 2. Sistemas Cristalinos y Redes de Bravais.

Sistema	Longitudes axiales y Ángulos	Redes de Bravais	Símbolo del red
Cúbico	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simple Centrado en cuerpo Centrado en caras	<i>P</i> <i>I</i> <i>F</i>
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simple Centrado en cuerpo	<i>P</i> <i>I</i>
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Simple Centrado en cuerpo Centrado en las bases Centrado en caras	<i>P</i> <i>I</i> <i>C</i> <i>F</i>
Romboédrico	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Simple	<i>R</i>
Hexagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Simple	<i>P</i>
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Simple Centrado en las bases	<i>P</i> <i>C</i>
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	<i>P</i>

En 1848 el científico francés A. Bravais demostró que solo son posibles 14 redes de traslación tridimensionales y homogéneas, compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino; o sea, solo hay 14 posibilidades diferentes de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal. Estas redes son las que se conocen como redes de Bravais (Figura 3).

Figura 3. Redes de Bravais.



Existen 32 formas en las cuales pueden arreglarse los elementos de simetría que se pueden detectar por examen visual o morfológico, (los 32 grupos puntuales) pero si se incluyen todas las simetrías posibles, existen entonces 230 arreglos posibles, lo que se conoce como los 230 grupos espaciales.³⁰

2.4 RAYOS X

2.4.1 Naturaleza de los rayos X. Radiación electromagnética de naturaleza semejante a la luz pero con longitud de onda más corta²⁸ producida por el frenado de electrones de alta energía o por transiciones electrónicas que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Descubiertos en 1895 por el físico alemán Wilhelm Röntgen. La radiación de rayos X como radiación electromagnética que

es, transporta energía, siendo su intensidad I , la velocidad de flujo de esa energía, por unidad de área, perpendicular a la dirección de movimiento de la onda; y su valor promedio es proporcional al cuadrado de la amplitud A , de la onda.

2.4.2 Descripción. Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción.

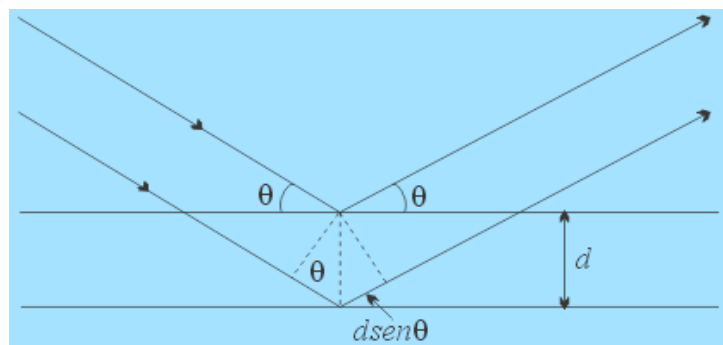
La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal viene determinada por la expresión de Bragg, en la que se relaciona la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción θ y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina d , según la ecuación:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta,$$

donde n representa el orden de difracción.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo.

Figura 4. Ley de Bragg



En la obtención de la información que proporciona la difracción de los rayos X, se pueden distinguir dos aspectos diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla elemental del cristal, de modo que conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que estos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.³¹

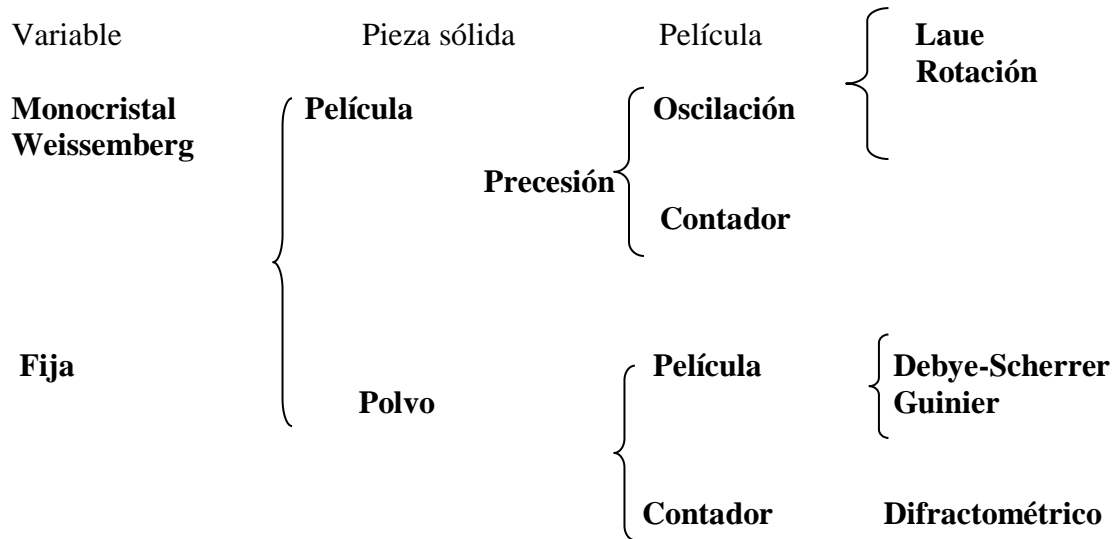
2.4.3 Técnicas de difracción de Rayos X. Entre las técnicas más utilizadas en la difracción de rayos X se encuentran la técnica de polvo o de muestras policristalinas y la técnica de monocristal, la técnica de polvo es útil para estudiar aquellas especies o compuestos que no es posible obtener en forma de monocristales. Mediante ambas técnicas se pueden establecer los parámetros estructurales.

El análisis de materiales por la técnica de rayos X, se clasifica dependiendo de:

- a) radiación, monocromática o de λ variable
- b) muestra: monocristal, polvo o pieza sólida

c) detector: contador o película fotográfica

Figura 5. Clasificación de las técnicas de Rayos X



2.5 SOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE MONOCRISTALES

El proceso de determinación estructural se inicia con la localización de los puntos de máxima densidad electrónica correspondientes a dichos átomos.

Los métodos estructurales de resolución se pueden dividir en dos tipos según la estrategia que se siga para resolver el problema de la fase, así tenemos los métodos directos e indirectos.

2.5.1 Métodos Indirectos. Se basan en la localización de un átomo pesado en la estructura molecular sin tener un conocimiento previo de las fases. Utiliza la función de Patterson³², el cual emplea las intensidades difractadas por los átomos pesados obteniendo una función que no requiere los factores estructura de las reflexiones individuales.

2.5.2 Métodos Directos. Se aplican a sistemas formados por átomos livianos. Acceden directamente a las fases a partir de las intensidades de los haces difractados, no siendo necesario tener información estructural previa. Suponen la asignación de una fase probable a un cierto número de factores de estructura. Son óptimos en el caso de compuestos con átomos de número atómico parecido, como es el caso de los compuestos orgánicos. La base del desarrollo de los métodos directos estriba en las características de la función de densidad electrónica. Esta se localiza en zonas aproximadamente esféricas conocidas como átomos que deben estar situados a determinada distancia y ángulos para formar moléculas químicamente razonables, lo cual restringe mucho las posibilidades.

El problema estructural se plantea desde un punto de vista más práctico admitiendo el principio de aditividad de la densidad electrónica. El objetivo no es una descripción exhaustiva de la densidad electrónica $\rho(x,y,z)$ en toda la celda, sino la localización de sus máximos.

Como hay muchos más datos que parámetros no todos los factores de estructura son independientes por lo que deben existir relaciones de algún tipo en las que estén implicadas sus amplitudes y fases. En primer lugar, la resolución por métodos directos implica la formulación de relaciones de fases en las que participen varios factores de estructura. Estas deben ser independientes a la elección del origen. Las relaciones expresan la probabilidad de que una fase tenga un determinado valor, calculado a partir de los valores de la amplitud escogidos. Luego, hay que fijar el origen de la celda para eliminar la indeterminación de las fases a él ligadas, y así pasar de relaciones de fases a conjuntos probables de fases. La elección del origen no es totalmente arbitraria, intentándose que coincida con uno o más elementos de simetría presentes en la celda.

Existen diferentes estrategias para abordar el problema de la asignación de las fases a los factores de estructura. Los métodos de multisolución son los más utilizados en la aplicación de los métodos directos, pues en ellos se basa el programa SHELXS-97³³ con el que se ha trabajado. El programa trata de obtener una solución estructural múltiple, mediante varios conjuntos de fases, uno de los cuales debe corresponder a la solución correcta.

Una vez resuelto el problema de fases, se dispone de un conjunto de parámetros que especifican la situación de cada átomo dentro de la celda unidad. Como las fases obtenidas en la resolución son aproximadas, pues ésta se efectúa con un número selecto de reflexiones, es necesario efectuar un proceso de refinamiento de los valores obtenidos. Los métodos de refinamiento son dos: serie de Fourier sucesivas y mínimos cuadrados.

2.5.2.1 Síntesis de Fourier: Método útil en la localización de átomos livianos cuando el modelo inicial está conformado por uno o más átomos pesados. Igualmente, se emplea para completar un fragmento molecular cuando todos los átomos tienen aproximadamente el mismo peso. Si el 50 o 60% de la densidad electrónica ha sido localizada con suficiente precisión se facilita el completar la estructura.

Si el modelo inicial contiene únicamente un mínimo porcentaje de densidad electrónica, el método se puede aplicar pero sus coeficientes se deben corregir con los pesos estadísticos apropiados, teniendo en cuenta la contribución de los átomos conocidos para los diferentes factores estructura,³² siendo el factor estructura $F(hkl)$ un número complejo relacionado directamente con intensidad I de la correspondiente reflexión h,k,l . Esta magnitud puede ser calculada u observada.

En este refinamiento se inserta $F_o e^{i\alpha c}$, donde F_o es el factor estructura observado

como coeficientes en la serie de Fourier para la densidad electrónica

$$\rho(xyz) = \sum \sum \sum F(hkl) \exp [-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

La densidad así calculada ρ_c , debe dar una mayor aproximación a la verdadera densidad que la ofrecida por la estructura ensayo, porque esta densidad calculada está basada en cantidades experimentales $|F_o|$, así como en cantidades calculadas α_c .

El perfeccionamiento de las posiciones atómicas puede lograrse a partir de la localización de picos en el mapa de densidad electrónica. El proceso entero es repetido hasta que la estructura muestre una alta convergencia con la verdadera. El refinamiento por síntesis de Fourier puede ser ventajosamente superado por el uso del método llamado diferencia de densidades o Fourier Diferencia. La serie para la densidad electrónica, calculada en el refinamiento por síntesis de Fourier, incluye un número infinito de términos, no obstante el cálculo de la densidad se realiza solo con un número finito de factores de estructura, introduciendo un error.

Tales errores pueden ser eliminados realizando los cálculos con la densidad observada ρ_o , obtenida a partir de $|F_o|$, y su diferencia con la densidad ρ_c , determinada con los valores de $|F_c|$, y cuya expresión es:

$$\rho_c(r) = 1/V \sum F_c(s) e^{-2\pi i s r}$$

Donde la sumatoria es únicamente sobre aquellas reflexiones que han sido observadas e incluidas en ρ_o . Los picos en ρ_c , pueden no estar en las posiciones atómicas precisas que se usaron para calcular $|F_c|$, por el error causado al omitir términos.

No obstante, puede asumirse que éste afecte a ρ_o y ρ_c en igual magnitud; puesto

que dicho error es conocido para ρ_c , es posible realizar las correcciones de las posiciones atómicas derivadas de ρ_o .

Con el fin de ver cuánto se desvía el modelo inicial de la estructura real, la serie de Fourier diferencia debe ser calculada.

$$\Delta\rho(r)=\rho_o(r)-\rho_c(r)=1/V\sum(F_o-F_c)e^{-2\pi i sr}$$

Sin embargo los valores de las fases de las reflexiones observadas no son conocidos y deben asumir que son iguales a los valores calculados, lo cual involucra términos adicionales en la anterior ecuación.

Si en el modelo obtenido un átomo hace falta, entonces $\rho_c(r)$ se hace cero en la correspondiente posición, mientras que $\rho_o(r)$, muestra un máximo, la diferencia de densidades muestra un máximo también en este punto, lo que permite localizar el átomo faltante.

2.5.2.2 Método de Mínimos Cuadrados. Es el más utilizado en el refinamiento estructural. Es un procedimiento analítico el cual ajusta los parámetros atómicos, (coordenadas, factores de escala, factores de ocupación, factores de temperatura) para reducir el cuadrado de la diferencia entre los factores de estructura observados y calculados³²:

$$\sum[F_o - F_c]^2$$

Dado que el programa de refinamiento cristalográfico shelxl compara la amplitud entre los factores, minimiza este valor y optimiza la estructura.

Para su usual aplicación, la técnica define una cantidad o función Φ , para ser minimizada

$$\Phi = \sum_{W hkl} [F(hkl)_o - F(hkl)_c]^2$$

en la que el coeficiente W_{hkl} expresa el peso que se atribuye a $F(hkl)_0$ y corresponde al inverso del cuadrado de la desviación estándar de su correspondiente medida

$$W_{hkl} = 1 / \sigma_{hkl}^2$$

De esta forma se da más importancia a las reflexiones de menor desviación estándar.

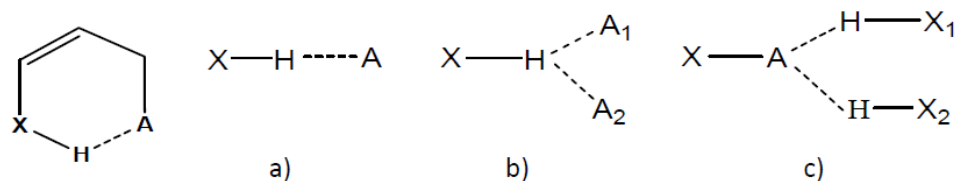
Todo proceso de refinamiento se acompaña con una síntesis de diferencias de Fourier, cuya finalidad es determinar la posición de los átomos que no se refinan y de aquellos que no se han localizado (átomos de bajo número atómico, como el hidrógeno).

2.6 INTERACCIONES O PUENTES DE HIDRÓGENO

Los puentes de Hidrógeno se forman por átomos de hidrógeno localizados entre átomos electronegativos. Cuando un átomo de hidrógeno está unido covalentemente, a un átomo electronegativo, ejemplo oxígeno o nitrógeno, asume una densidad (δ) de carga positiva, debido a la elevada electronegatividad del átomo vecino. Esta deficiencia parcial en electrones hace a los átomos de hidrógeno susceptibles de atracción por los electrones no compartidos en los átomos de oxígeno o nitrógeno. El puente de hidrógeno es un enlace que se establece entre moléculas capaces de generar cargas parciales.

Según Steiner³⁴, los enlaces de hidrógeno se pueden clasificar con base en su topología en: intramoleculares e intermoleculares o bifurcados. Los enlaces bifurcados a su vez, pueden ser del tipo aceptores o donadores.

Figura 6. Tipos de enlace de hidrógeno



Enlace de

Enlace de Hidrógeno Intermolecular. a) Normal con un aceptor

Hidrógeno

Intramolecular

b) Donador bifurcado y c) Aceptor bifurcado

El enlace de hidrógeno bifurcado se forma cuando existe un grupo aceptor (donador) que puede enlazarse a la vez a más de un grupo donador o aceptor. También existen los llamados enlaces multifurcados, los cuales se presentan generalmente en estructuras más complejas como los carbohidratos, aminoácidos y proteínas, en donde el 25% de todos los enlaces de hidrógeno $O \cdots H \cdots O$ son multifurcados. El papel principal de los enlaces bifurcados donadores es el de proporcionar todos los medios para incluir a los átomos aceptores de enlaces de hidrógeno en el esquema general de enlaces de hidrógeno cuando haya deficiencias de protones.³⁵

En los cristales orgánicos, los enlaces de hidrógeno más representativos son aquellos del tipo $O \cdots H \cdots O$, $N \cdots H \cdots O$, $O-H \cdots N$ y $N-H \cdots N$. Sin embargo, también pueden encontrarse enlaces más débiles del tipo $C \cdots H \cdots O$, en donde un donador débil se asocia con un aceptor fuerte. Otras interacciones que pueden observarse son aquellas del tipo $C \cdots H \cdots \pi$, e inclusive del tipo $\pi \cdots \pi$, las cuales son determinantes en el empaquetamiento cristalino, especialmente en la ausencia de las primeras.

Análisis de los Enlaces de Hidrógeno siguiendo la Teoría de Grafos. Una manera de describir los enlaces de hidrógeno, es a través de la “Teoría de

Grafos”, la cual es un formalismo matemático que diversos autores han adoptado para caracterizar redes de enlaces de hidrógeno.^{36,37}

En general el grafo se denota usando un designador del patrón “G”, el grado “r” y el número de átomos donadores “d” y átomos atractores “a”. En este símbolo, G (el designador) se refiere al patrón de enlaces de hidrógeno, presentando cuatro opciones diferentes dependiendo de si el enlace de hidrógeno es inter o intramolecular. Estos símbolos son:

- S: para denotar un enlace de hidrógeno intramolecular.
- C: para denotar cadenas infinitas de enlaces de hidrógeno.
- R: denota anillos (como ácidos carboxílicos en forma de dímero).

$$G_d^a(r)$$

El grado r, se refiere al número de átomos en un anillo o en la longitud de una cadena que se repite. Para un anillo en el grupo S o R, r se define como el número de átomos en el anillo contados recorriendo el anillo en la dirección de la cadena más corta de enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno hasta que todos los átomos en el anillo sean contados una vez. Para C el grado es la longitud de la unidad monomérica repetida en la cadena, por ejemplo, el número de átomos encontrados recorriendo el camino más corto desde el átomo de hidrógeno de un enlace al átomo aceptor del próximo enlace.

Por otra parte d y a (átomos donadores y aceptores respectivamente), se refieren al número de diferentes tipos de átomos aceptores usados en el patrón de enlaces de hidrógeno. Cuando todas las moléculas son iguales, d y a son el número de átomos donadores y aceptores participantes por molécula. Cuando son diferentes,

son la suma de todos los átomos donadores y aceptores participantes en todas las moléculas. Desde que se introduce la notación de la teoría de grafos para la caracterización y análisis de patrones de enlaces de hidrógeno, el método ha tenido mucha receptividad y se han incrementado su uso. El reciente uso de la notación descrita en la literatura, indica que se ha convertido en parte del lenguaje de la química estructural.³⁶

2.7 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Después de muchos años, en que los químicos centraron su atención casi de forma exclusiva en el estudio de las interacciones entre átomos, con la idea de obtener nuevas moléculas, comenzó a adquirir interés el estudio de las interacciones moleculares y con ello un nuevo campo altamente interdisciplinario de la ciencia denominado química supramolecular, que estudia las características químicas, físicas y biológicas de las especies químicas denominadas supramoléculas. Estas entidades están formadas por moléculas, que se mantienen unidas entre sí por medio de interacciones no covalentes. Para su estudio y caracterización se aplican los conceptos básicos de la química orgánica aunque en muchos de los procedimientos sintéticos de construcción molecular, la química de coordinación juega un papel importante.

Jean Marie Lehn³⁸, quien introdujo el concepto de química supramolecular la definió como “la química de los enlaces intermoleculares” o también como “química de las moléculas”, y abrió un nuevo campo en el que confluyen los intereses de muchas disciplinas de la química inorgánica, orgánica, físico-química, y de otras ramas de la ciencia como la ingeniería de materiales, bioquímica y nanotecnología, debido a las múltiples aplicaciones encontradas y postuladas para este tipo de compuestos.

Las especies supramoleculares se caracterizan, esencialmente, por la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que mantienen unidos a sus componentes. Se pueden distinguir diferentes tipos de interacciones con diversos grados de fuerza y direccionalidad, como son las interacciones de van der Waals, los enlaces de hidrógeno, las interacciones π - π , las fuerzas electrostáticas, los efectos hidrofóbicos y los enlaces de coordinación. En general, los enlaces formados en química supramolecular son más débiles que en química molecular, por lo que las especies supramoleculares son termodinámicamente menos estables, cinéticamente más lábiles y dinámicamente más flexibles.

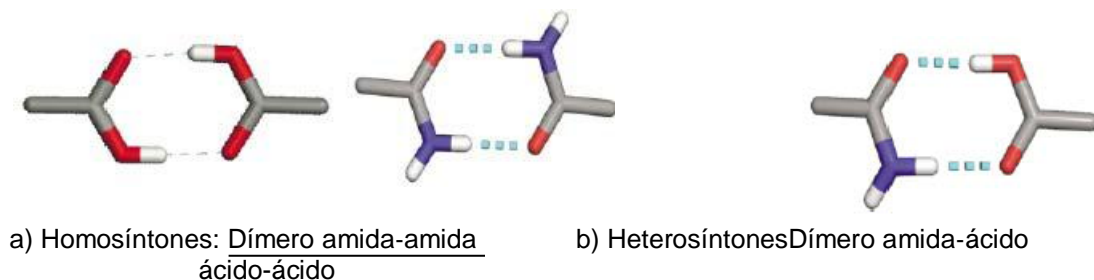
Las especies supramoleculares se puede preparar mediante lo que se ha denominado “autoensamblaje”, el cual se basa en la idea del “*reconocimiento molecular*”, que no es más que la selectividad que presenta una determinada molécula por otra y depende, fundamentalmente, de la geometría de ambos. El autoensamblaje consiste en un proceso espontáneo mediante el cual los bloques de construcción o sintones se asocian a través de enlaces no covalentes, para generar agregados estables. Esto puede suceder en disolución o en el proceso de cristalización. Así, en el proceso de autoensamble lo que se produce es un reconocimiento entre los bloques de construcción, de manera que esto da origen a la formación de la supramolécula.

El término bloque de construcción o sinton supramolecular fue inicialmente introducido por Corey³⁹ en su artículo “Métodos Generales para la Construcción de Molécula Complejas” Según él, los sintones no son más que “*unidades estructurales dentro de supermoléculas que se pueden formar y/o ensamblar por operaciones sintéticas concebibles que impliquen interacciones intermoleculares*”.

Los sintones se pueden clasificar en dos tipos. Los llamados homosintones que son producto de la interacción entre grupos funcionales autocomplementarios, y

los heterosíntones que están compuestos por grupos funcionales diferentes pero complementarios.

Figura 7. a) homosíntones y b) heterosíntones supramoleculares

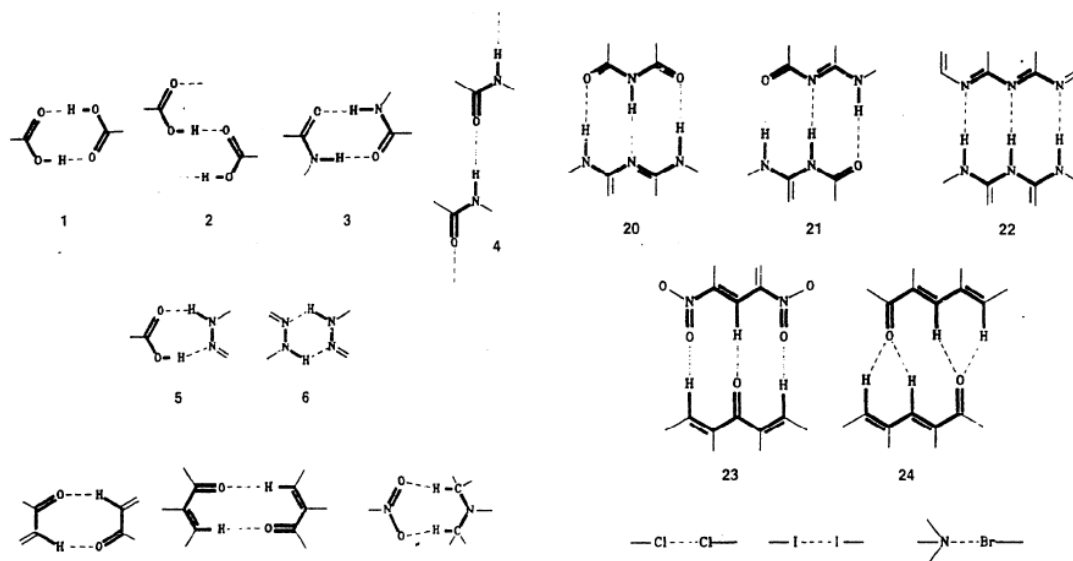


Todo esto ha conllevado a la obtención de nuevos materiales en el estado sólido, motivando de esta manera el estudio de las interacciones intermoleculares en el diseño de sólidos moleculares con propiedades físicas y químicas particulares, lo que se conoce como ingeniería de cristales.

Desiraju define la ingeniería de cristales como "el entendimiento de las interacciones moleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino, y la utilización de tal conocimiento en el diseño de nuevos materiales sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas."⁴⁰

En los últimos años se ha observado que estos bloques de construcción exhiben un patrón molecular determinado con interacciones características, y tienden a cristalizar en arreglos establecidos favorecidos energéticamente. Estos pueden coexistir con eficiencia en un empaquetamiento cristalino compacto. Los síntones supramoleculares más comunes se muestran la Figura 8.

Figura 8. Sintones supramoleculares representativos



En el contexto general de “supramoléculas”, un buen ejemplo lo constituyen los aminoácidos y sus derivados, debido fundamentalmente a que estos poseen tanto grupos donadores de hidrógeno, como grupos aceptores de hidrógeno susceptibles de formar complicadas redes tridimensionales en el estado sólido, que les permitiría construir arreglos supramoleculares interesantes.

2.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidas entre los números de onda de 12800 a 10 cm^{-1} aproximadamente, lo que corresponde a las longitudes de onda de 0.78 a $1000\mu\text{m}$.

La espectroscopía infrarroja tiene amplias aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido la identificación de compuestos orgánicos, ya que los espectros correspondientes suelen ser complejos y contienen numerosos máximos y mínimos que pueden servir para realizar

comparaciones. En efecto, el espectro de infrarrojo de un compuesto orgánico representa una de sus propiedades físicas características.⁴¹

2.9 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

La espectroscopía UV-vis es una técnica de excitación que mide absorción de frecuencias producidas por *saltos electrónicos* entre niveles cuánticos. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infraroja cercana (NIR) del espectro electromagnético.

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm. Sistemas típicos que dan transiciones UV-vis.:

-Sistemas con enlaces pi. Típicamente en sistemas orgánicos, con enlaces pi, sistemas aromáticos, etc.

-Complejos de metales de transición. Los orbitales *d* suelen estar incompletos, por lo que se suelen observar transiciones entre ellos.

Modos de Excitación Electrónica

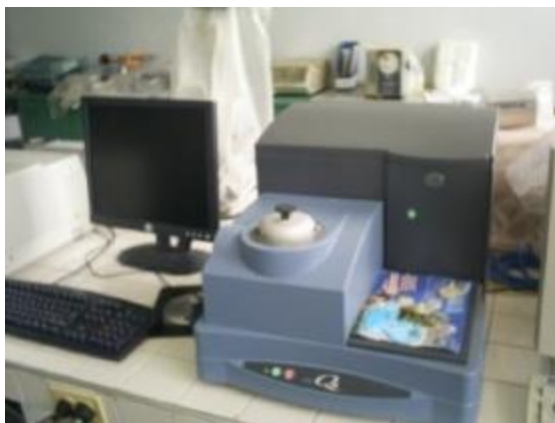
Cuando un fotón UV-Visible de energía adecuada incide en una especie absorbente, un electrón es promovido desde su estado fundamental a un estado electrónico excitado. En absorción UV-Visible, pueden observarse las distintas transiciones electrónicas: $\sigma \longrightarrow \sigma^*$, $n \longrightarrow \sigma^*$, $n \longrightarrow \pi^*$ y $\pi \longrightarrow \pi^*$.

2.10 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Técnica utilizada con el fin de conocer el punto de fusión, determinar si ocurren reacciones en estado sólido y transiciones de fase en los compuestos sintetizados.

En el análisis térmico diferencial, se observa el calor absorbido y emitido por un sistema químico midiendo la diferencia entre este sistema y un compuesto inerte de referencia (a menudo alúmina, carburo de silicio, o bolitas de vidrio) a medida que las temperaturas de ambos aumentan a una velocidad constante.⁴¹ El equipo utilizado en los análisis térmicos diferenciales se muestra en la Figura 9.

Figura 9. Equipo empleado para el análisis térmico diferencial



El método térmico diferencial proporciona una alternativa simple y precisa para establecer el punto de fusión, ebullición y descomposición de los compuestos orgánicos. Por lo general, los datos resultan ser más consistentes y reproducibles que los obtenidos con un bloque caliente, un baño de aceite o un tubo capilar.⁴²

2.11 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

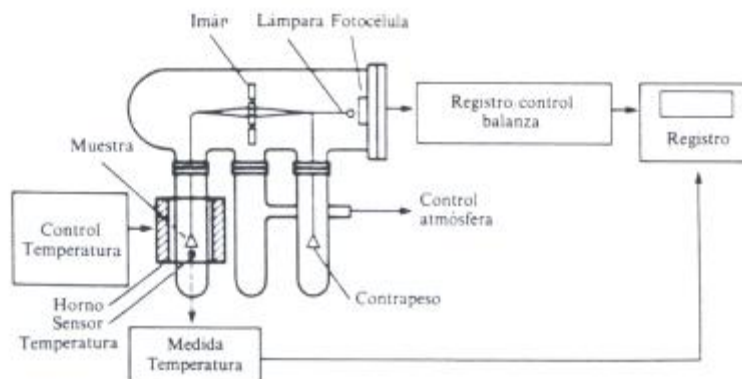
En el análisis termogravimétrico se detectan cambios en la masa o en el peso de la muestra. Los experimentos pueden hacerse variando la temperatura, a una cierta velocidad de calentamiento o con un programa preestablecido, o bien, midiendo la variación de peso en función del tiempo, a una cierta temperatura fija (isoterma).

Figura 10. Equipo de análisis termogravimétrico



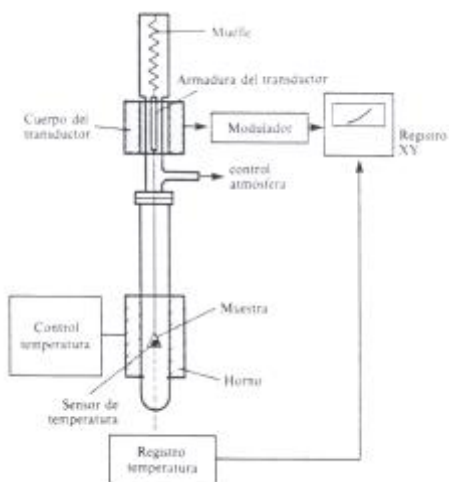
En un aparato de análisis termogravimétrico (Figura10), el componente fundamental es el sistema de medida de peso de la muestra, la termobalanza. Actualmente se emplean, principalmente, dos sistemas diferentes: la balanza horizontal y vertical. En la Figura11 se muestra el esquema de la balanza horizontal. La muestra se coloca en uno de los dos platos de la balanza, dentro de un horno y el detector de temperatura se coloca lo más cerca posible de la muestra pero sin estar en contacto con ella. El cambio de peso de la muestra se registra automáticamente en el aparato.

Figura11. Esquema de la termobalanza horizontal



En la Figura 12, se observa esquemáticamente una termobalanza de tipo vertical. Aquí, el sensor de temperatura está en contacto con la muestra, mientras que el peso se mide por el desplazamiento del sistema que lo contiene y que es registrado por un transductor de desplazamiento lineal, previamente calibrado. Así la temperatura de la propia muestra se mide con más precisión pero, sin embargo, el sensor de temperatura puede perturbar el sistema móvil.⁴²

Figura 12. Esquema de la Termobalanza vertical



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 COCRISTALIZACIÓN DEL COMPLEJO MOLECULAR NU/PABA

El compuesto NU-PABA se sintetizó preparando una solución con cantidades estequiométricas de los reactivos 5-nitrouracilo ácido para-aminobenzóico (PABA), (relación 1:1) en etanol absoluto. La mezcla equimolar se mantuvo durante 90 minutos aproximadamente, con agitación constante y a una temperatura no superior a 65°C.

Figura 13. Montaje utilizado en la Cocrystalización



Una vez terminado el tiempo de reacción, la mezcla se vertió en un cristizador el cual es cubierto y puesto en un baño de aceite a igual temperatura, con el objeto de lograr un equilibrio térmico e iniciar simultáneamente un descenso gradual hasta temperatura ambiente.

Figura 14. Mezcla en baño de aceite



La cristalización se llevó a cabo por el método de evaporación lenta del solvente. Las condiciones termodinámicas de eliminación del solvente se fijaron a la temperatura del Laboratorio de Química Industrial (23°C) de la Universidad Industrial de Santander. Este proceso de cristalización duró entre 3 y 5 semanas.

Figura 15. Proceso de cristalización finalizado



3.2 CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE CO-CRISTALES

3.2.1 Espectroscopía Infraroja. El estudio mediante esta técnica se llevó a cabo en un espectrófotometro infrarrojo de transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 sobre pastillas de KBr, el cual se encuentra en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

3.2.2 Espectroscopia UV-Visible. El espectro UV Visible fue tomado en un espectrofotómetro marca Shimadzu Modelo 2400 PC un rango de longitud de onda entre 200-600 nm. Ubicado en el Laboratorio de Análisis instrumental de la Escuela de Química de la UIS.

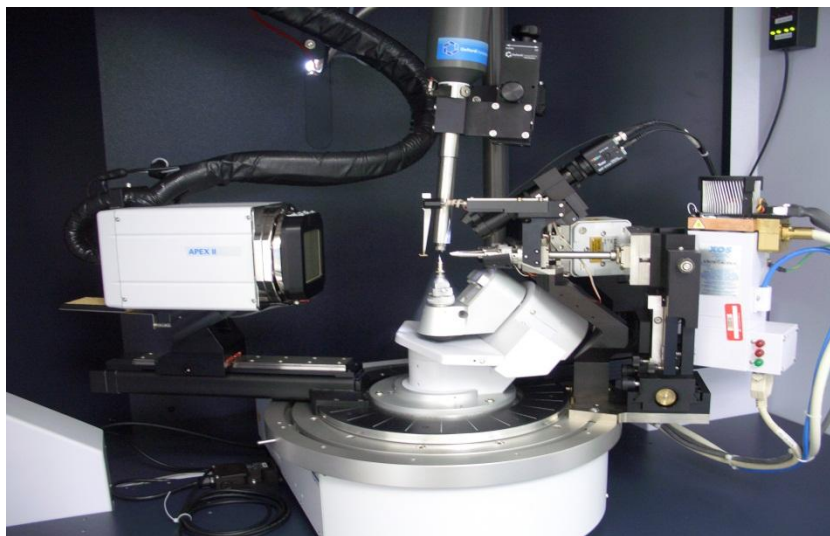
3.2.3 Determinación Experimental de los puntos de Fusión. Los puntos de fusión (no corregidos) se determinaron en un fusiómetro FISHER- JHONS.

3.3 ESTUDIO ESTRUCTURAL

3.3.1 Difracción de Rayos X de Monocristales. Los análisis de monocristal se realizaron en un difractómetro modelo Kappa ApexII Duo marca Bruker del Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos- X (LABDFRX) de la Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales (UCEM) del Instituto Zuliano de Investigaciones Científicas (INZIT), Venezuela.

La selección del cristal se realizó con la ayuda de un estereoscopio. El criterio para la escogencia del cristal fue obtener un tamaño entre 0.3 y 0.5mm y un aspecto regular; es decir que no se observe maclaje ni imperfecciones. La toma de datos se realizó a una temperatura de 293K, con una radiación de $MoK\alpha$ ($\lambda=0.71073\text{\AA}$), con un rango de medición entre 1 y 25° en ángulo theta.

Figura 16. Difractómetro *Kappa ApexII Duo*



3.3.2 Solución y Refinamiento de la Estructura. Una vez obtenidas las intensidades se realizó la solución y el refinamiento de la estructura monocristalina. Para tal fin el grupo de Investigación en Química Estructural GIQUE contó con acceso autorizado al programa de solución y refinamiento estructural SHELXL (autorización de su autor, Dr. George Sheldrick), por lo tanto la determinación de la estructura se realizó en el Laboratorio de Química Industrial de la UIS.

3.4 CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA DEL MONOCRISTAL

3.4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La toma de datos de Calorimetría Diferencial de Barrido se realizó en un equipo DSCQ 100 de TA Instruments, en atmósfera de nitrógeno mediante un flujo de gas de 50ml/min; el equipo se encuentra ubicado en la Escuela de Física (Laboratorio de Transiciones de Fase) de la Universidad del Valle. Las condiciones de calentamiento fueron de 10°C/min dentro del rango de temperatura entre 42 y 300°C.

3.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA). El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo Universal V4.3A de TA Instruments, en atmósfera de nitrógeno mediante un flujo de gas de 90ml/min; el equipo se operó mediante una rampa de calentamiento de 10°C/min en un rango entre 28 y 300°C y con una sensibilidad de alta resolución de 8.0°C.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADO DE LA COCRISTALIZACIÓN

El cristal obtenido (Figura 17) después de una lenta evaporación del solvente (correspondiente a una condición termodinámica) presenta forma irregular, coloración naranja y un tamaño aproximado de 0.6mmx0.5mmx0.5mm. El tiempo empleado para la cristalización fue de 3 a 5 semanas.

Figura 17. Monocristal obtenido



4.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA NU-PABA

Análisis Espectroscópico. Haciendo un análisis comparativo detallado entre los espectros IR y UV de los reactivos de partida y el complejo molecular obtenido se comprueba la presencia y formación del enlace de hidrógeno, efectos que serán analizados al inspeccionar las transformaciones, variaciones en la molécula.

4.2.1. Espectroscopia UV Visible: Con el fin de determinar la presencia de ciertos grupos funcionales en la región visible del espectro ultravioleta, al complejo molecular obtenido se le realizó un análisis espectroscópico de carácter cualitativo.

Como resultado se observan 3 bandas de absorción a longitudes de onda de 288, 240 y 219 nm, cuyas absorbancias corresponden a 1.5646, 0.7678 y 0.9695 respectivamente, valores que muestran claramente que no hay absorción característica en el rango del visible (380-700nm) lo cual es apropiado en las aplicaciones de la ONL.

De acuerdo con las longitudes de onda registradas en el espectro se puede deducir que se presentan dos tipos de transiciones electrónicas:

a) Transiciones tipo $n \rightarrow \pi^*$.

Se llevan a cabo entre otros factores por la presencia de grupos cromóforos con heteroátomos *que contenga un par de electrones no compartido, electrones n*, e insaturaciones (proveen el orbital π^*) en la molécula como por ejemplo NO_2 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$.

b) transiciones tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Los grupos cromóforos presentes en molécula cumplen con algunos de los requisitos necesarios para que se de este tipo de transiciones; por ejemplo, presentan insaturaciones para proveer el orbital molecular pi antienlazante π^* , cromóforos aislados en moléculas con dobles o triples enlaces, moléculas con grupos cromóforos que entren en conjugación con dienos o con anillos aromáticos .

La conjugación de grupos cromóforos produce un desplazamiento batocrómico y generalmente un efecto hipercrómico. El corrimiento batocrómico implica que se necesita menos energía para la transición $\pi \rightarrow \pi^*$.

4.2.2 Espectroscopia IR: La espectroscopia infrarroja es la técnica generalmente usada en el análisis orgánico, su utilización permite determinar los cambios producidos en la estructura formada.

El espectro IR obtenido para el complejo molecular NU-PABA se compara con los espectros de los reactivos de partida (NU, PABA) reportados en la SDBS, igualmente se constata su grado de pureza con los espectros obtenidos experimentalmente en el Laboratorio de Espectroscopía de la UIS.

En el análisis comparativo se observan diferencias significativas entre los tres espectros, lo cual indica que se está en presencia de un nuevo compuesto (ver anexos F,G y H).

En el espectro del nuevo complejo se tiene una banda intensa ancha a 3342 cm^{-1} originada por la formación de una interacción tipo puente de hidrógeno. Las bandas de tensión simétrica y asimétricas N-H a 3466 y 3368 cm^{-1} observadas en el espectro del ácido, las cuales suelen aparecer entre 3520 y 3400 cm^{-1} se desplazan y quedan solapadas por la señal ancha (ver anexo) y se presume son las involucradas en la formación del nuevo enlace.⁴³

Por otra parte, bandas características del ácido como tensión C=O, flexión OH, alargamiento C-O, estiramiento C=C sufren corrimiento hacia número de onda menor como consecuencia directa del puente de hidrógeno establecido.

En el espectro del NU se identifican importantes bandas (entre otras) correspondientes a tensión N-H, C-H, C=O a 3143 , 3063 y 1689 cm^{-1} respectivamente de las cuales las dos primeras señales son solapadas y corridas

por la banda originaria del grupo hidroxilo que a la vez es asociado con un átomo de oxígeno formado el puente de hidrógeno, generando un corrimiento general. Finalmente se puede concluir que el espectro de interés muestra dos bandas de absorción típicas del enlace de hidrógeno que no están presentes en los productos de partida.

Tabla 3. Principales absorciones en el IR de los grupos funcionales presentes en NU-PABA

Banda	Ubicación (cm-1)	Asignación	Modo de vibración
A	3342	O-H	Tensión simétrica
B	2998	C-H	Tensión simétrica
C	1725	C=O	Tensión simétrica
D	1599	N-H	Flexión
E	1323	C-N	Flexión

4.2.3 Punto de Fusión: El punto de fusión (no corregido) registró un valor de 204°C.

4.3 ESTUDIO ESTRUCTURAL

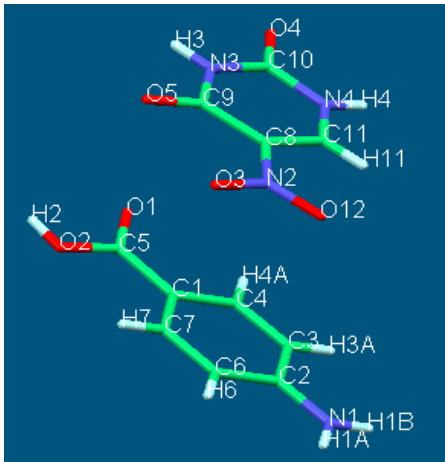
4.3.1 Difracción de Rayos X de Monocristales: El cristal obtenido se examinó con un microscopio óptico, y presentó una morfología irregular. La calidad de este cristal se evaluó con la ayuda de un microscopio de luz polarizada. Las características de selección del cristal fueron aquellas mencionadas en el numeral 3.3.1.

El difractómetro combina una fuente de tubo sellado de molibdeno con una fuente de microfoco, refrigerada por aire y de alta intensidad de cobre, todo ello con

óptica de cristal de doble curvatura. Va montado sobre un goniómetro de alta precisión con el detector CCD.

La difracción de rayos X del sistema NU-PABA da información de las constantes de la celda y el sistema cristalino al cual pertenece el complejo molecular obtenido. Los valores reportados aparecen en la tabla 3.

Tabla 4. Constantes de la celda unitaria

Datos cristalográficos	Unidad Asimétrica
<p>Sistema: Monoclínico Grupo espacial: P2(1)/c Parámetros de celda: a= 8.250 Å b = 12.461 Å c = 13.009 Å α = 90.00 β = 13.009 γ = 90.00 Z=4</p>	

Las constantes de la celda unitaria (a,b,c, α , β , γ) (tabla 3) son refinadas a partir de 194 reflexiones. Con base en estos valores se determinó que el complejo cristalino pertenece al sistema monoclínico. La información cristalográfica del complejo molecular es presentada en la tabla 4.

Tabla 5. Datos cristalográficos y condiciones experimentales para el estudio por difracción de rayos X del monocristal de NU-PABA

Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2(1)/c
a/ Å	8.2502
b/ Å	12.4610
c/ Å	13.0089
α	90.00
β	107.542
γ	90.00
V/ Å ³	1275.2
Formula Química	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₆
Peso Fórmula/uma	294.23
Z	4
ρ /g·cm ³	1.533
Difractómetro	Kappa ApexIIDuo
Radiación	Mo, K α_1
Longitud de onda λ / Å	0.71073
$2\theta_{\min}$ - $2\theta_{\max}$	1-25°
Reflexiones totales	20.573
Reflexiones únicas	16.376
Reflexiones aceptadas	194
R _{int}	0.0161
Temperatura K	295 K
Voltaje- Intensidad	4

4.3.2 Solución y Refinamiento. La solución de la estructura cristalina del complejo NU-PABA se llevó a cabo por métodos directos, utilizando el programa SHELXS³³; Con la ayuda de este programa se puede generar un mapa de Fourier que muestra las posibles posiciones de los átomos en la molécula. Sin embargo, se hace necesario aplicar ciertos criterios químicos de distancias y ángulos de enlace entre átomos (C-N, C=O, C-C, N-O, N-H, C=C, C-O, C-H, O-H), para establecer las posiciones de los átomos no hidrogenoides que se estima pertenecen a la molécula que se encuentra en estudio.

El refinamiento estructural se realizó utilizando el programa SHELXL³³, empleando el método de mínimos cuadrados, para obtener las posiciones atómicas y los factores de temperatura isotrópicos de todos los átomos (ver anexo A).

Finalmente se refinaron los factores de temperatura anisotrópicos de todos los átomos excepto del hidrógeno (ver anexo B).

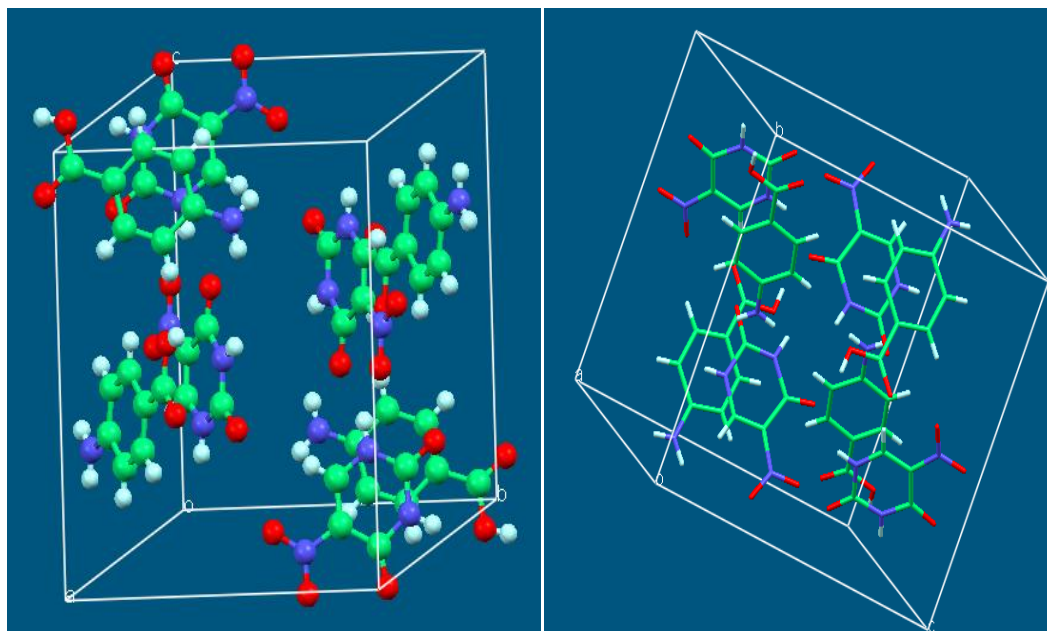
El refinamiento del complejo muestra valores confiables en términos de R y S, puesto que bajos valores de R, como el obtenido, ofrecen una acertada determinación estructural que se caracteriza por una alta concordancia entre el modelo real y el propuesto. Además, el término S o bondad del ajuste como criterio de evaluación de la calidad del refinamiento permite adquirir un parámetro para finalizar el proceso; dichos valores se resumen a continuación.

Tabla 6. Factores de confiabilidad obtenidos del refinamiento de NU-PABA

Determinación	SHELXS	Métodos Directos
Refinamiento	SHELXL	Mínimos cuadrados
Nº Reflexiones/Nº de Parámetros refinados	3381/194	
R	0.0414	
WR(F ²)	0.1234	
R(F) [I>4σ(I)]	0.0568	
S	1.049	
Δρ _{min} /e Å ⁻³	-0.324	
Δρ _{max} /e Å ⁻³	0.389	

4.3.2.1 Descripción de la Estructura Cristalina: El estudio estructural realizado demuestra que el complejo NU-PABA cristaliza en un sistema monoclinico en un grupo espacial p2(1)/C (# 14) con cuatro moléculas en su celda unidad (Figura 18). El análisis geométrico del compuesto en estudio se realizó utilizando el programa Crystal Maker y Mercury 1.4.

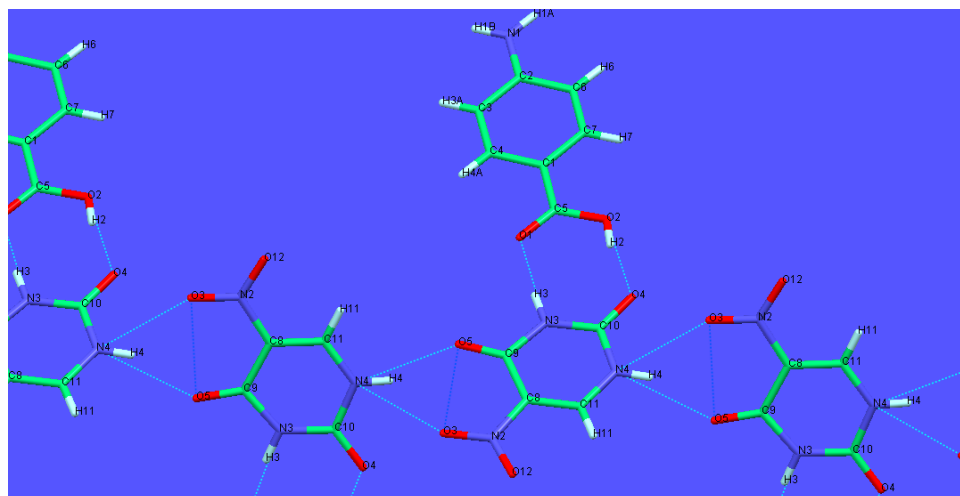
Figura 18. Celda unidad del complejo NU-PABA



Las distancias, ángulos de enlace y de torsión del complejo molecular se muestran en los anexos C,D y E.

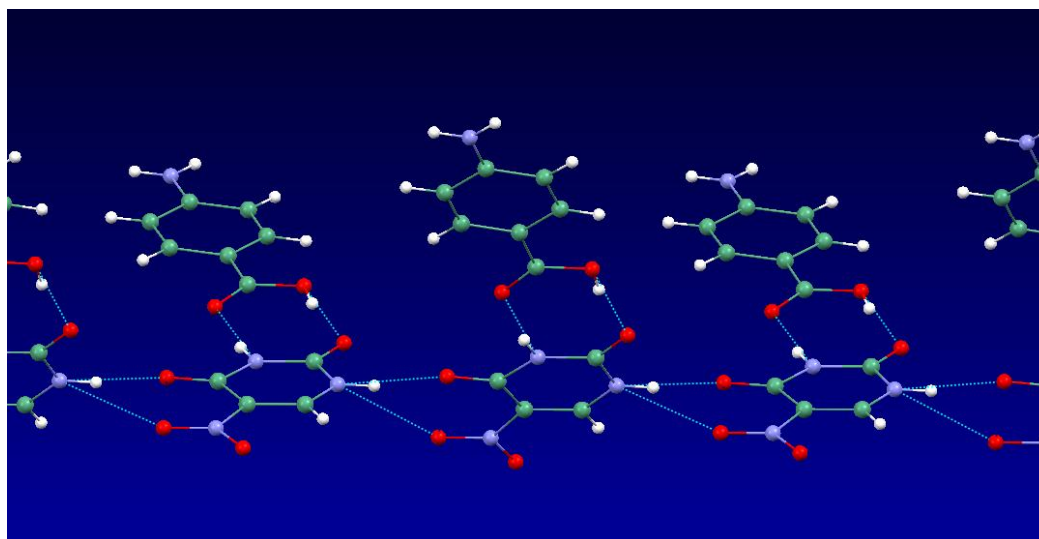
4.3.2.2 Empaquetamiento Cristalino. El empaquetamiento cristalino del complejo NU-PABA se encuentra esencialmente gobernado por interacciones de puentes de H del tipo N-H---O y O-H---O formados por: el H3 del NU con el O1 del ácido; el H2 del grupo hidroxilo del ácido con el O4 del grupo carbonilo del NU; el H4 del NU con el O5 del grupo carbonilo del NU y el H4 del NU con el O3 del grupo nitro del NU.

Figura 19. Estructura básica del enrejado cristalino del complejo NU-PABA



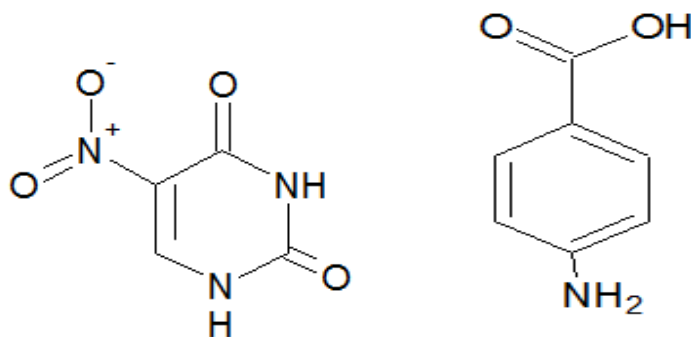
En su formación las moléculas precursoras se unen en relación 2:1, de la siguiente manera: a una molécula NU se le une una molécula de PABA; simultáneamente liga otra de su misma especie para un total de cuatro interacciones (2 enlaces de hidrógeno por cada molécula que se une) alterando sus características estructurales, como es, una disminución en las longitudes de enlace de las moléculas precursoras debido a las nuevas interacciones.

Figura 20. Empaquetamiento cristalino del complejo NU-PABA



El sistema formado se compara únicamente con el reactivo NU del cual existe reporte de la estructura cristalina en la base de datos CSD⁴⁴; del PABA en estado libre no se dispone información al respecto.

Figura 21. Fórmula Estructural de los reactivos originales



1. NU

2. PABA

En la tabla que se muestra a continuación, se comparan algunos parámetros estructurales entre las moléculas patrón y el compuesto obtenido.

Tabla 7. Cambios estructurales de los reactivos⁴⁴

MOLECULA	DISTANCIA (A°) ENTRE LOS ENLACES			GRUPO ESPACIAL	DENSIDAD
	N-H	C=O	N-O		
NU	0.88	1.221	1.222	P2(1)/c	---
PABA	0.88	1.221	---	P2(1)/n	1.389
NU-NU	0.86	1.219	1.223	---	---
NU-PABA	0.86	1.220		P2(1)/c	1.533

Al comparar los parámetros estructurales del nuevo complejo molecular con los de su precursor se observa una disminución en la longitud del enlace N-H del sistema NU-PABA (0.86 Å) en comparación con el NU (0.88 Å), esto, cuando la unión se da entre las dos moléculas, es decir, NU con PABA.

También existe una disminución en la unión C=O que se encuentra en posición *orto* con respecto al grupo nitro de la molécula NU (1.221 Å), comparada con la distancia del mismo grupo C=O en igual posición y unida a otra molécula igual (1.219Å).

Los cambios registrados en las longitudes del enlace de hidrógeno en la red cristalina se pueden justificar si se tiene en cuenta que el tipo de átomos involucrados en cada interacción (N-H-----O; O-H-----O) es diferente y puede generar dicha variación; un ejemplo de ello es el ambiente químico en cada enlace: así, para los dos enlaces de hidrógeno formados entre una molécula de PABA y otra de NU se observa cierta similitud en los alrededores de las uniones antes mencionadas. Por ejemplo, el grupo aceptor y su átomo más próximo son iguales, además en ambos casos no existen grupos funcionales u otras moléculas que generen impedimento estérico. En cuanto a la distribución electrónica se puede decir que un exceso de la misma en el grupo aceptor disminuye la carga disponible para que se dé la interacción. En el caso de los puentes originados entre dos moléculas de NU los valores de sus longitudes de enlace cambian considerablemente; se presume, por la proximidad del grupo donador con el grupo nitro (aceptor) y el carbonilo vecino, se crea un impedimento estérico que hace que este enlace (N4-H4-----O3) sea más largo que el enlace N4-H4-----O5.

Finalmente, un análisis global para las cuatro interacciones de la red permite apreciar que para los enlaces N-H---O hay similitud entre las distancias de sus uniones, mientras que la interacción tipo O-H---O muestra valores más pequeños respecto al anterior enlace, todo atribuible a la electronegatividad de los átomos

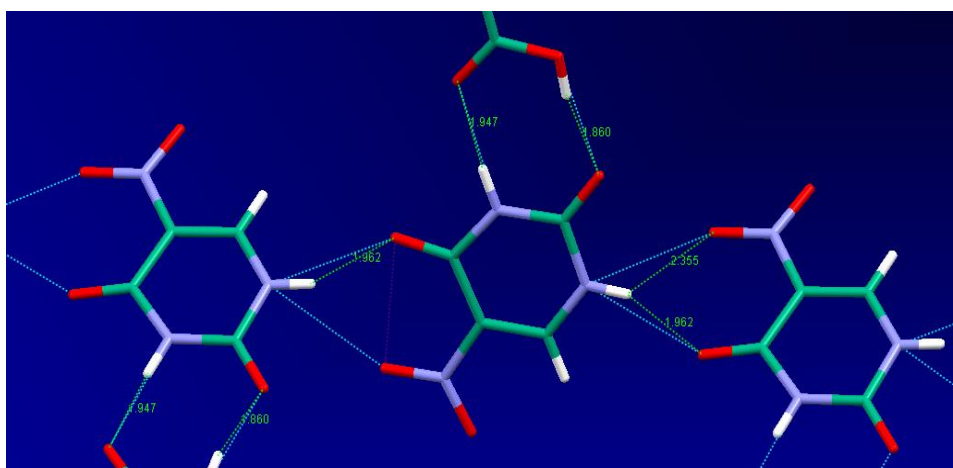
unidos al hidrógeno. Ahora bien, si la fuerza del enlace aumenta al aumentar la electronegatividad de los átomos participantes, entonces el enlace O-H...O debe ser el más fuerte, lo cual se corrobora con el valor de su distancia (1.860 Å).

Una vez justificada la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas, se clasifican como enlaces de carácter medio y débil³⁴, lo cual se resume en la tabla 7 y se muestra en la figura 22.

Tabla 8. Geometría y Simetría del enlace de hidrógeno para el NU-PABA

Enlace de hidrógeno	d A-H (Å)	d H...B (Å)	d A...B (Å)	Ángulos A-H...B	CARACTER
N4-H4...O5	0.860	1.962	2.764	154.49	MEDIO
N4-H4...O3	0.860	2.356	2.955	127.14	DÉBIL
N3-H3...O1	0.860	1.948	2.801	171.37	MEDIO
O2-H2...O4	0.820	1.860	2.671	169.65	MEDIO

Figura 22. Distancias de los puentes de H en el complejo molecular NU-PABA.



Dado que este tipo de interacción es más débil que los enlaces químicos propiamente dichos y más fuertes que las fuerzas de Van der Waals, da

estabilidad al complejo que se forma, hecho que se verifica a través del análisis difractométrico al tomar las reflexiones patrón, que se registran periódicamente con objeto de controlar la regularidad de las condiciones de difracción a través del tiempo, especialmente el cambio que la estructura pueda sufrir por factores como la radiación de los rayos x, la temperatura y la humedad entre otros.

Además la presencia de este tipo de enlace confiere variaciones en las frecuencias de las bandas de IR, en las propiedades dieléctricas, en la conductividad del material y en la temperatura de fusión, que para el nuevo complejo es 204°C, diferente de los reactivos NU > 300°C y PABA 187 °C.

Por otra parte, de la red cristalina cabe resaltar la conformación espacial entre las moléculas participantes; para el caso de la interacción del NU con el PABA se puede observar (ver figura 23) que son coplanares, mientras que en la unión NU-NU cada molécula no se halla en un mismo plano, sino que forman un ángulo diedro de 116.23° entre si. (Figura 24)

Figura 23. Vista de los planos que atraviesan los anillos NU-PABA

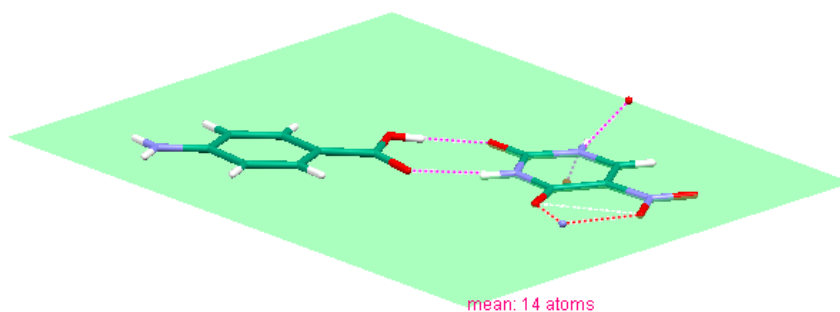
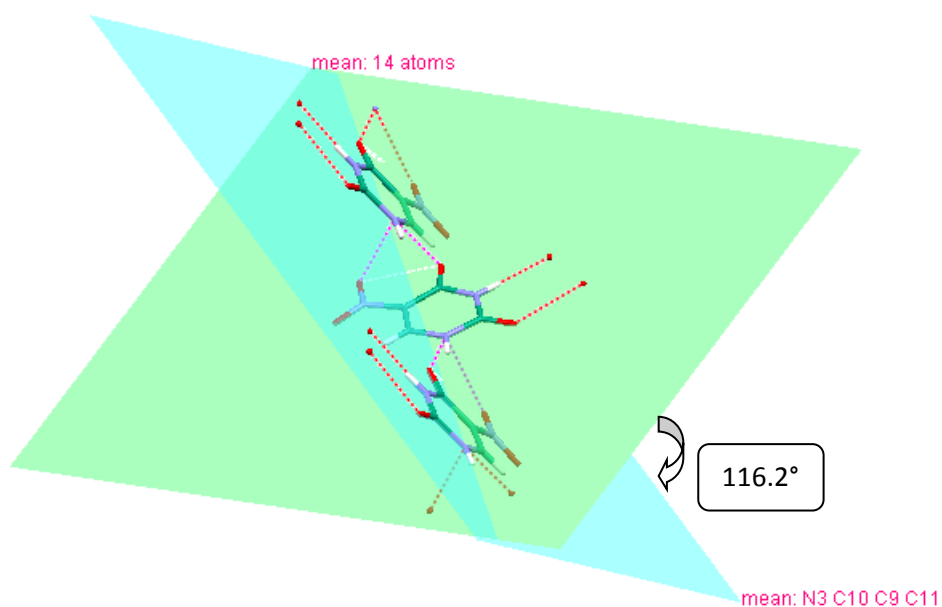


Figura 24. Vista de los planos que atraviesan los anillos NU-NU



ANÁLISIS COMPARATIVO DEL COMPLEJO NU-PABA CON COMPUESTOS MONOCRISTALINOS DERIVADOS DEL 5-NITROURACILO Y DIFERENTES DONORES DE HIDROGENO.²

La formación y análisis de NU-PABA está incluida en el conjunto de estudio sistemático de cristales moleculares, que son sintetizados con el objeto de obtener materiales con propiedades ópticas no lineales. Por tal motivo es de interés comparar el comportamiento estructural de éste nuevo sistema con otros semejantes (tabla 8), como el formado por 5-nitrouracilo piridina, formamida, etanol-acuoso, y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO- acuoso).

En los sistemas mencionados se dan interacciones tipo puente de hidrógeno entre moléculas NU-NU del tipo N-H...O especialmente en los cocristales formados con PABA, DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) y Py cuyas longitudes de enlace son similares para cada sistema posiblemente por la manera como se ensamblan, es decir, participan el mismo tipo de átomos en cada unión.

Igualmente se presentan interacciones O-H...O (etanol acuoso), C-H...O (formamida, Py) de valores cuasiequivalentes en su longitud de enlace.

Para los otros sistemas que se analizan también se forman enlaces de hidrógeno del tipo antes mencionado, sumados a otros como N-H...N (Py, DABCO), C-H...N (EtOH_{acu}, DABCO); en el primer caso se observan valores equivalentes en cuanto a la distancia de sus enlaces, mientras que para el tipo de enlace C-H...N la diferencia puede ser atribuible a la electronegatividad en la conexión del hidrógeno con su átomo vecino. Esto concuerda con el hecho de que la fuerza de enlace aumenta al aumentar la electronegatividad de los átomos participantes, por tanto a menor distancia más fuerte es el enlace (ver tabla 8).^Å

Tabla 9. Análisis comparativo del complejo NU-PABA con compuestos monocristalinos derivados del 5-NU

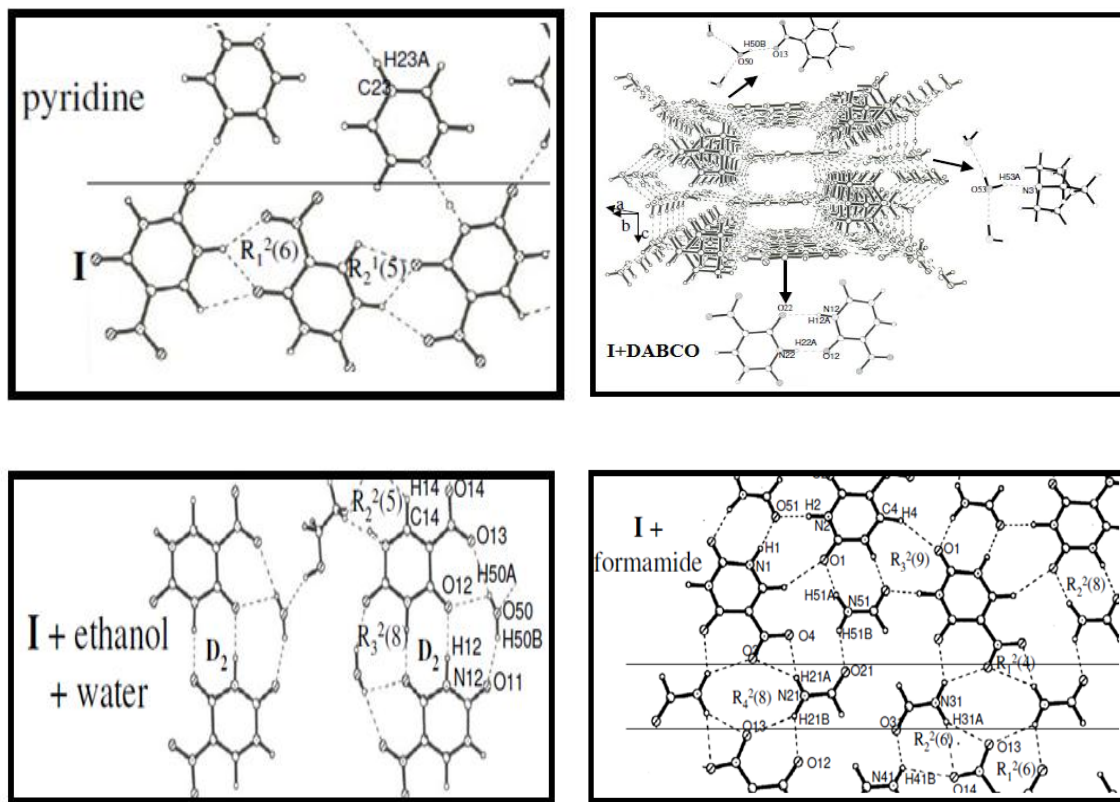
SISTEMA ENLACE	PABA/EtOH (1:1) Å	PIRIDINA (1:1) Å	FORMAMIDA (2:4) Å	EtOH _{acu} (2:2:5) Å	DABCO (2:2) Å
N-H...O	2.764 2.955 2.801	2.048 2.188	1.71-2.12	---	2.189 1.878
O-H...O	2.671	---	---	1.86 - 2.32	---
N-H...N	---	1.810	---	---	1.940
C-H...O	---	2.400 2.216	2.334 2.222	2.324	2.45-2.57
C-H...N	---	---	---	2.614 2.353	2.43-252
DENSIDAD g/ml	1.533	1.513	1.568	1.605	1.45
GRUPO ESPACIAL	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
SISTEMA DE CRISTALIZACIÓN	P2 ₍₁₎ /c	P2 ₍₁₎ /c	P2 ₍₁₎ /c	P2 ₍₁₎ /c	P2 ₍₁₎ /c

NU-NU
 NU-EtOH
 NU- DABCO

NU-PABA
 NU-Py
 NU-FORMAMIDA

En general, se observan interesantes modelos de enlaces de hidrógeno. En los cocrystalos formados con piridina se muestran interacciones C-H...O lineales y N-H...O bifurcadas que también se presentan en nuestro sistema. Adicionalmente el sistema originado con formamida exhibe enlaces entre moléculas de NU adyacente en los cuales se involucra NU oxígeno aceptor de la molécula compañera, mientras que en el cocrystalo NU-PABA intervienen dos oxígenos aceptores de la molécula compañera(Figura 25).

Figura 25. Enlaces de hidrógeno en cocrystalos de 5-NU con moléculas donoras yceptoras².



Otros parámetros de comparación se toman a partir de los sistemas de cristalización y grupo espacial donde se observa similitud para todos los complejos. Igualmente la celda unitaria de los sistemas tiene un Z=4 para todos y

los valores de densidad son muy próximos entre si; sin embargo el volumen para cada una difiere apreciablemente, lo que permite intuir que el empaquetamiento cristalino sea el mismo pero algunos con mayor grado de libertad.

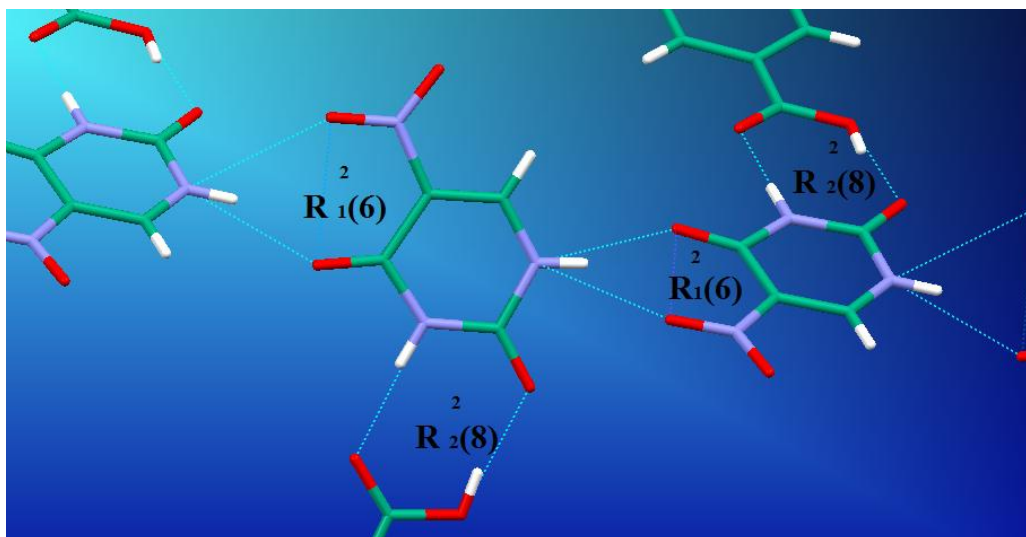
Según la Teoría de Grafos^{36,37} algunos de los enlaces de hidrógeno formados en los diferentes modelos presentan relación con el complejo NU-PABA, como en el caso de NU-Py y NU-formamida que forman anillos que corresponden al grafo $R_1^2(6)$ el cual se da entre moléculas de NU²; en los demás sistemas se observan grafos diferentes, por lo tanto hay conformación de ciclos de mayor o menor tamaño dependiendo de los grupos funcionales y de la capacidad donora o aceptora de cada uno de ellos en la respectiva molécula; por ejemplo $R_1^2(5)$, $R_4^2(8)$, $R_2^3(9)$, etc.

4.3.3 Análisis de la Estructura NU-PABA por la Teoría de Grafos^{36,37}. La descripción de los enlaces de hidrógeno se realizó haciendo uso de la teoría de grafos, que no es más que una representación matemática para caracterizar las redes de enlace.

En esta estructura según la nomenclatura empleada por grafos se puede apreciar el motivo $R_2^2(8)$ el cual indica la formación de un anillo en donde están involucrados 8 miembros por parte del dímero heterosínton N3H3---O1 y O2H2---O4, de los cuales dos son donores y dos son aceptores.

De igual forma los enlaces de H formados por los átomos N4H4---O3 y N4H4---O5 en donde el H4 interviene en la formación del enlace bifurcado que puede ser descrito por el grafo $R_1^2(6)$ el cual forma una especie de anillo conformado por 6 miembros los cuales uno solamente es donador y dos son aceptores, como se muestra en la figura 26.

Figura 26. Grafos $R_2^2(8)$, $R_1^2(6)$ presentes en el sistema NU-PABA



4.4 ANÁLISIS TERMODINÁMICO

4.4.1 Análisis TGA. En la curva TGA se observa cómo el material se somete a calentamiento desde temperatura ambiente hasta 300°C. Allí se presentan dos transiciones asociadas a procesos de pérdida de masa en forma continua desde aproximadamente 161°C hasta 239°C.

La primera transición, con un máximo en 180°C, corresponde a una pérdida de masa de 2.34%. Esta pérdida de peso antes del punto de fusión es atribuible a la presencia de una mínima cantidad de PABA que formó parte del cristal usado para el análisis de este sistema y que iba adherido a éste (PABA funde a 187 °C). La segunda transición, con un máximo en 209°C y una pérdida de masa de 42.23%, corresponde al punto de fusión del complejo.

El resultado encontrado ratifica la estabilidad térmica que el sistema mostró en el estudio calorimétrico.

4.4.2 Análisis DSC. La curva térmica registrada por DSC para el complejo molecular NU-PABA presenta una pequeña transición endotérmica a una

temperatura de 181°C, previa transición al estado líquido, posiblemente debida a la contaminación de la muestra con residuos cristalinos de PABA. Posteriormente se observa un pico endotérmico de fusión a 207.13°C, el cual presenta buena correlación con el obtenido experimentalmente (204°C) y que se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 10. Determinación experimental y analítica de los puntos de fusión

MÉTODO	PUNTO DE FUSIÓN (°C)
DSC	207.13
EXPERIIMENTAL	204

Las dos endotermas que se aprecian en esta curva (ver anexo j) coinciden con los procesos de pérdida de masa en la curva de TGA, localizados en los máximos de temperatura correspondientes a 180 y 209°C respectivamente.

5. CONCLUSIONES

- La Espectroscopía Infrarroja permitió identificar los grupos funcionales presentes en el complejo sintetizado. Las notables diferencias entre los espectros infrarrojos de los compuestos de partida y el compuesto sintetizado permitieron confirmar la presencia de un nuevo compuesto.
- En los complejos moleculares en el que participa el 5-nitrouracilo como molécula patrón se presenta carácter predominante en lo referente a su grupo espacial y sistema de cristalización.
- La caracterización estructural permitió determinar que el complejo NU-PABA cristaliza en un sistema monoclinico y pertenece al grupo espacial $P2(1)/c$, que posee celda unitaria contiene 4 moléculas. Los valores hallados para las constantes de celda son: $a= 8.2502$, $b=12.4610$ y $c=13.0089$.
- El empaquetamiento cristalino del compuesto NU-PABA está gobernado por enlaces de hidrógeno del tipo $N-H\cdots O$ y $O-H\cdots O$. La combinación de estos enlaces de hidrógeno intermoleculares permiten formar un interesante ensamblaje tridimensional en el que se aprecia la formación de cadenas infinitas en forma de zig-zag. Su patrón de enlace de hidrógeno puede ser descrito por los grafos $R_2^2(8)$ y $R_1^2(6)$.
- La obtención y caracterización del sistema monocristalino contribuyen al desarrollo científico y tecnológico de materiales útiles en la Ingeniería de Cristales.

- La determinación cuantitativa de la respuesta óptica no lineal (señal de segundo armónico) del monocristal no se pudo efectuar, puesto que el sistema obtenido en este trabajo cristaliza en grupo espacial centro simétrico; sin embargo, es factible conocer su respuesta óptica de tercer orden ya que los fenómenos no lineales de orden impar (tercero, quinto, etc) no requieren la ausencia de un centro de inversión en la estructura.
- La forma cristalina de un complejo molecular (aguja, lámina, prisma) varía según el solvente utilizado en su obtención.

6. RECOMENDACIONES

- Continuar con la investigación realizando nuevas variaciones en las condiciones cinéticas y termodinámicas tales como otras velocidades de evaporación del solvente, velocidad de agitación y temperatura.
- Se recomienda obtener el complejo molecular cristalino variando los parámetros físicos (temperatura, concentración, solvente, etc) con el fin de observar el comportamiento de la red cristalina.
- Se sugiere mantener libre de toda impureza y aislado de toda perturbación física o mecánica el sistema en cristalización debido a que cualquier alteración por mínima que sea, influye en el proceso y crea deficiencias en la estructura que se forma.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DE LA TORRE, Gema y otros. Compuestos orgánicos con propiedades ópticas no lineales: hacia las nuevas tecnologías fotónica y fotoelectrónica. Departamento de Química Orgánica I. Facultad de Química. Universidad Complutense de Madrid. España.p.5-15
2. REJI Thomas. R SrinivasaGolapan, GUKulkarni and CNR Rao.Hydrogen bonding patterns in the cocrystals of 5-nitrouracil with several donor and acceptor molecules.Beilstein Journal of Organic Chemistry 2005, p.1:15
3. MONTAÑO, Ángela Marcela. HENAO, José Antonio. VARGASMéndez Leonor; KOUZNETSOV, Vladimir y ATENCIO, Reinaldo. 4,6-Dimethyl-2,2(3-pyridil)quinolin-5-amine acid. Acta crystallographica.2007 C63, p.228-30.
4. WONG, Man Shing. BOSSHARD, Cristian and GÜNTERPeter.Crystal Engineering of MolecularNLO Materials.Advanced Materials.1997,9, No.10. 837-842.
5. MASOUD, Mamdouh S. IBRAHIM, Amany A. KHALIL, Ekram A. El-Marghany,Adel. Spectral properties of some metal complexes derived fromuracil–thiouracil and citrazinic acid compounds. Spectrochimica Acta Part A. 2007. 67 p662–668.
- 6.VILLAFUERTE CASTREJON M. E. Estudio de las soluciones de los ferroeléctricos LiNbO_3 y LiTaO_3 . Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2002. 41 Núm. 3

7. CUDNEY, R. S. RÍOS, L. A. ARELLANES, Orozco M. J. ALONSO, F. FONSECA, J. Crystal Engineering of Molecular NLO Materials. Revista Mexicana de Física 48 (6) 548-555.

8. Torres Cisneros, M. Meneses Nava M, B. González Rolón B. Aguilera, Cortés L.A. Guzmán Cabrera R. Alvarado Méndez, E. Andrade Lucio, J.A. R. Rojas R-Laguna, R. Estudillo Ayala, J.M. Trejo M, González Barbosa, J. Aviña Cervantes, J.G. Sánchez, Castro R. Cerda Villicaña G. Amplificación del segundo armónico mediante el uso de un cristal fotónico. Acta universitaria Universidad de Guanajuato México 2005. 15, 003, pag 41-45. 2005.

9. Rodríguez, Rolando; Falcón, Federico; Arencibia, Carlos; Mesa Humberto; Hernández Elsa; Obtención de cristales de KDP para la generación de segundos armónicos ópticos. Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica (IMRE). Universidad de la Habana. Revista Cubana de Física. 1992. Vol. 12, No.1.

10. KATO, K. IEEE. Second Harmonic Generation to 2048 Å in β -BaB₂O₄. J. Quantum Electron. 1986, QE-22, 1013-1014.

11. BOYLE, Paul D. Growing Crystals That Will Make Your Crystallographer Happy. Department of Chemistry North Carolina State University.

12. Halfpenny, P.J. Ristić, R.I. Shepherd, E.E.A and Sherwood J.N. The crystal growth behaviour of the organic non-linear optical material 2-(α -methylbenzylamino)-5-nitropyridine (MBANP). 2007.

13. V. Smokal et al., Optical Materials. (2008), doi:10.1016/j.optmat.2007.10.019

14. YANGANG, Liu; AIGUO, Jiang; LIANG, Xiang; JIAN, Gao; DEYIN, Huang. Nonlinear optical chromophores with good transparency and high thermal stability. *Dyes and Pigments* 2000 45 189-193.
15. Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, ESPAGNE (16/10/2002).
16. FONDUM Timothy N. GREEN, Katy A. RANDLE, Michael D. CIFUENTES, Marie P. WILLIS, Anthony C. TESHOME, Ayele. ASSELBERGHS, Inge. CLAYS, Koen. HUMPHREY, Mark G. *Journal of Organometallic Chemistry* 693 (2008) 1605–1613.
17. Casalboni, M. Sarcinelli, F. Pizzoferrato, R. D'Amato, R. Furlani, A. Russo, M.V. Second-harmonic generation and absorption spectra of platinum organometallic complexes incorporated in PMMA films. *Chemical Physics Letters*. 2000. 319. 107–112.
18. Braga, Dario. Giuffreda, Stefano L. Grepioni, Fabrizia. Maini, Lucia. Polito, Marco. *Coordination Chemistry Reviews*. 2006. 250 1267–1285
19. Perumal, R. Moorthy Babu, S. Growth and characterization of an organometallic tri-allylthiourea complex nonlinear optical crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2008. 310. 2050–2057
20. Ardoino, M. Zeng, L. Razzetti, C. Zha, M. Zanotti, L. Curti, M. Growth and evaluation of some urea derivative crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2000. 66 299–302
21. Shepherd, E.E.A, Sherwood, J.N, Simpson, G.S. The growth and perfection of organic non-linear optical crystals: N-methylurea (NMU) from methanol solution III.

The growth of large single crystals for optical examination. *Journal of Crystal Growth* 1996.167 709-715.

22. MONTAÑO Angarita, Angela Marcela; Moreno-Fuquen, R.; Eustaquio Vinicius Ribeiro de Castro, De Almeida Santos, Regina Helena. Cano, Felix. 1:1 Complex of 4-nitrobenzoic acid and 4-nitropyridine N-oxide. *Acta crystallographica* 2000 C56, 206 - 204

23. Moreno-Fuquen, R.; De Almeida Santos, R. H.; Lechat, J.R. The 1:1 Complex formed by 4-Nitro-pyridine N-oxide and 4-Aminobenzoic. Acid. *Acta crystallographica* 1996 C52, 220-222.

24. Montaña Angela Marcela, Moreno Rodolfo, Cruickshane Frank. Medidas ópticas no lineales por "powdertest" de complejos moleculares N-óxido. VII Congreso Venezolano de Química, Sociedad venezolana de Cristalografía. Venezuela. Nov 6 al 10 de 2005.

25. www.catarina.udlap.mx/udla/tales/documentos/lfa/vigil_c_e/capitulo1.pdf.
Julio 2008.

26. KURTZ, S. K.; PERRY, T.T. *J. Appl. Phys.* 1968, 39 (8), 3798-3813

27. Dhumane, N.R. Hussaini, S.S. Dongre, V.G. Shirsat, M.D. Influence of glycine on the nonlinear optical (NLO) properties of zinc (tris) thiourea sulfate (ZTS) single crystal. *Optical Materials* (2008) 31 328–332.

28. SANDS, Donald E. *Introducción a la cristalografía*. Editorial Reverté, S.A. España 1971. P1-11.

29. GRIEM, Wolfgang & GRIEM- KLEE, Susanne. Geología General. La estructura cristalinamineralogía. Chile. 1999. http://plata.uda.cl/minas/apuntes/geologia/geologia_general/ggcap02b.htm
30. BERMUDEZ POLONIO, Joaquín. Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y aplicaciones. Ediciones Pirámide, S.A Madrid, 1981. p 31-33, 60-61.
31. www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/6425/05METODOS.
32. CLEGG, William. Crystal Structure Determination. Oxford University Press. New York, 2001. Pág 34-46.
33. SHELDRIK, G.M. (1997). SHELXS-97. Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany.
34. STEINER, T. The Hydrogen bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2002) 41, 48-76.
35. MORA, A.J.; ÁVILA, E.;
“El Enlace Puente de Hidrógeno y sus Aplicaciones”, (2005), VII. Escuela Venezolana
para la Enseñanza de la Química, Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química,
Mérida, Venezuela. Libro.
36. ETTER, M. C.; MACDONAL, J. C.; BERNSTEIN, J.; Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallographica* 1990. B46, 256-262.

37. BERNSTEIN, J.; DAVIS, R.E.; SIMÓN, L.; CHANG, N.L; Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed* 1995. 34, 1555-1573.
38. Lehn J. M. "Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives", VCH Weinheim, Alemania. 1995.
39. COREY, E. General methods for the construction of complex molecules. *Pure Appl. Chem.* 1967 14, 19-21
40. DESIRAJU, G.R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering-A New Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995. 34, 2311-2327.
41. SKOOG, D., WEST, D. Análisis instrumental, 6 edición, McGraw Hill. México. 1996, p221-267, 497-520, 683-695.
42. LLORENTE, M.; HARTA A. Técnicas de caracterización de Polímeros. Universidad Nacional de Educación a Distancia. 1991. p297-299.
43. Silverstein, R.; Bassler, G. "Espectrometric Identification of Organic Compounds" sexta edición, John Wiley & Sons, INC: Sexta Edición, New York, USA, 1991. Capítulo 3, pág. 110-125.
44. KENNEDY, A.R; OKOTH M.O.B; SHEEN D.B; SHERWOOD, J.N. and VRCELJ, R.M. Two New Structures of 5-Nitouracil. *Acta Crystallographica* 1998. C54, 547-550.

BIBLIOGRAFIA

BERNSTEIN, J.; DAVIS, R.E.; SIMÓN, L.; CHANG, N.L.; Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed* 1995. 34, 1555-1573.

CLEGG, William. *Crystal Structure Determination*. Oxford University Press. New York, 2001. Pág 34-46.

COREY, E. General methods for the construction of complex molecules. *Pure Appl. Chem.* 1967 14, 19-21.

DE LA TORRE, Gema y otros. *Compuestos orgánicos con propiedades ópticas no lineales: hacia las nuevas tecnologías fotónica y fotoelectrónica*. Departamento de Química Orgánica I. Facultad de Química. Universidad Complutense de Madrid. España. p.5-15.

ETTER, M. C.; MACDONAL, J. C.; BERNSTEIN, J.; Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallographica* 1990. B46, 256-262.

KENNEDY, A.R; OKOTH M.O.B; SHEEN D.B; SHERWOOD, J.N. and VRCELJ, R.M. Two New Structures of 5-Nitrouracil. *Acta Crystallographica* 1998. C54, 547-550.

Lehn J. M. "Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives", VCH Weinheim, Alemania. 1995.

MORA, A.J.; ÁVILA, E.;
“El Enlace Puente de Hidrógeno y sus Aplicaciones”, (2005), VII. Escuela
Venezolana para la Enseñanza de la Química, Universidad de los Andes,
Facultad de Ciencias, Departamento de Química,

Moreno-Fuquen, R.; De Almeida Santos, R. H.; Lechat, J.R. The 1:1
Complex formed by 4-Nitro-pyridine N-oxide and 4-Aminobenzoic. *Acta
crystallographica* 1996 C52, 220-222. Mérida, Venezuela. Libro.

REJI Thomas.R SrinivasaGolapan, GU Kulkarni and CNR Rao. Hydrogen bonding
patterns in the cocrystals of 5-nitrouracil with several donor and acceptor
molecules. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 2005, p.1:15

SHELDRICK, G.M. (1997). SHELXS-97. Program for Crystal Structure
Refinement. University of Göttingen, Germany.

Silverstein, R.; Bassler, G. “Spectrometric Identification of Organic
Compounds” sexta edición, John Wiley & Sons, INC: Sexta Edición, New York, U
SA, 1991 Capítulo 3, pág. 110-125.

STEINER, T. The Hydrogen bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2002)
41, 48-76.

ANEXOS

Anexo A. Coordenadas Atómicas y Factores de Temperatura Isotrópicos (Ueq)

ÁTOMO	X	Y	Z	Ueq
O1	0.78264	0.94884	0.05404	
O2	0.85026	0.90075	-0.09379	
H2	0.79420	0.95440	-0.11801	-1.5000
O3	0.61400	0.62458	-0.07937	
O4	0.33171	0.93302	0.19699	
O5	0.44896	0.81582	-0.10116	
C1	0.94750	0.79094	0.05895	
N2	0.61374	0.61858	0.01444	
N3	0.39392	0.87003	0.04934	
H3	0.34797	0.92642	0.01447	-1.2000
N4	0.46810	0.77260	0.20802	
H4	0.47195	0.76482	0.27441	-1.2000
N1	1.20551	0.51626	0.20545	
H1A	1.24536	0.47182	0.16859	-1.2000
H1B	1.21894	0.50420	0.27260	-1.2000
C2	1.12124	0.60558	0.15754	
C3	1.05511	0.67897	0.21666	
H3A	1.06822	0.66602	0.28912	-1.2000
C4	0.97128	0.76967	0.16825	
H4A	0.92959	0.81776	0.20879	-1.2000
C5	0.85421	0.88655	0.00833	
C6	1.09799	0.62668	0.04787	
H6	1.14061	0.57909	0.00735	-1.2000
C7	1.01285	0.71702	0.00023	
H7	0.99812	0.72955	-0.07249	-1.2000
C8	0.53508	0.70388	0.05718	
C9	0.45959	0.79649	-0.00751	
C10	0.39341	0.86373	0.15396	
C11	0.53488	0.69574	0.16115	
H11	0.58226	0.63532	0.20087	-1.2000
O12	0.67825	0.54420	0.07384	

Anexo B. Parámetros Térmicos Anisotrópicos

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O1	0.06659	0.05375	0.04074	0.01058	0.01890	-0.00445
O2	0.08362	0.06175	0.04869	0.01517	0.03483	0.00503
O3	0.07976	0.07252	0.03988	0.01928	0.02518	-0.00577
O4	0.07968	0.06746	0.03358	0.01452	0.02599	-0.00366
O5	0.08205	0.05746	0.02661	0.00828	0.02388	0.00171
C1	0.04342	0.04538	0.04167	-0.00377	0.01725	-0.00750
N2	0.04797	0.04647	0.03984	0.00098	0.01502	-0.00358
N3	0.05269	0.04549	0.02597	0.00383	0.01619	0.00187
N4	0.06091	0.06098	0.02454	0.00500	0.01939	0.00473
N1	0.10442	0.06651	0.04645	0.03245	0.02472	-0.00084
C2	0.05392	0.05028	0.04158	0.00319	0.01629	-0.00754
C3	0.06287	0.06432	0.03526	0.01164	0.01730	-0.00645
C4	0.05225	0.05748	0.03979	0.00705	0.01746	-0.01079
C5	0.04689	0.04718	0.04104	-0.00466	0.01739	-0.00659
C6	0.05868	0.04745	0.04473	0.00070	0.02517	-0.01004
C7	0.05665	0.04964	0.03847	-0.00440	0.02342	-0.00630
C8	0.04010	0.04435	0.03029	-0.00162	0.01355	-0.00137
C9	0.04394	0.04512	0.02519	-0.00350	0.01365	-0.00230
C10	0.04934	0.05330	0.02728	-0.00124	0.01551	-0.00213
C11	0.04765	0.05204	0.03150	0.00160	0.01385	0.00605
O12	0.08935	0.05736	0.05944	0.02283	0.02706	0.00919

Anexo C. Longitudes de Enlace

ENLACE	DISTANCIA (Å)
O1-C5	1.2315
O2-H2	0.8200
O2-C5	1.3307
C1-C4	1.4008
C1-C5	1.4628
C1-C7	1.4039
N1-H1A	0.8600
N1-H1B	0.8600
N1-C2	1.3599
C2-C3	1.4065
C2-C6	1.4058
C3-H3A	0.9300
C3-C4	1.3747
C4-H4A	0.9300
C6-H6	0.9300
C6-C7	1.3719
C7-H7	0.9300
O3-N2	1.2233
O4-C10	1.2205
O5-C9	1.2188
N2-C8	1.4414
N2-O12	1.2213
N3-H3	0.8600
N3-C9	1.3863
N3-C10	1.3646
N4-H4	0.8600
N4-C10	1.3793
N4-C11	1.3398
C8-C9	1.4532
C8-C11	1.3569
C11-H11	0.9300

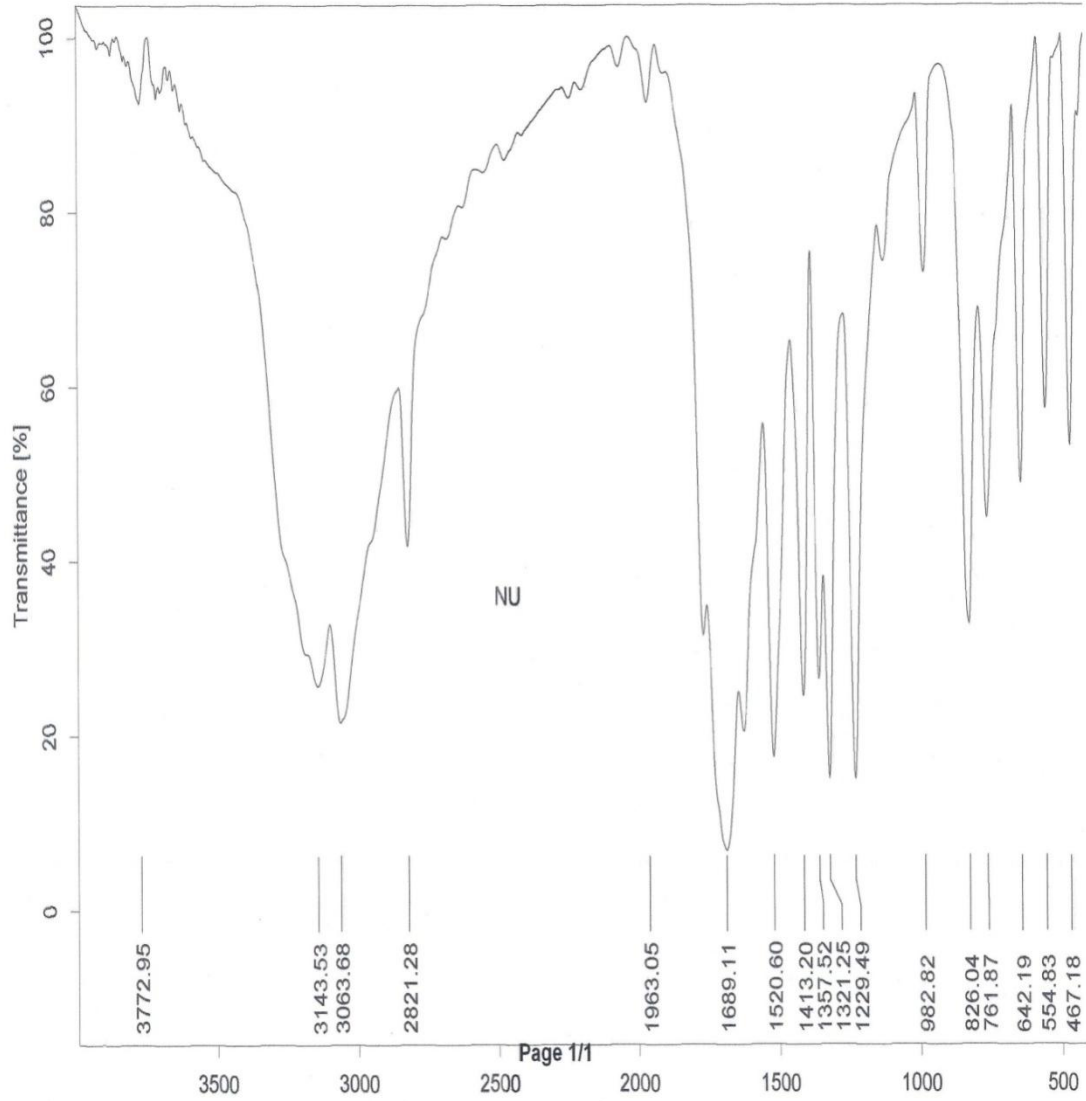
Anexo D. Ángulos de Enlace

ENLACE	ÁNGULO
H2-O2-C5	109.5
C4-C1-C5	120.3
C4-C1-C7	118.0
C5-C1-C7	121.7
H1A-N1-H1B	120.0
H1A-N1-C2	120.0
H1B-N1-C2	120.0
N1-C2-C3	120.7
N1-C2-C6	120.8
C3-C2-C6	118.5
C2-C3-H3A	119.7
C2-C3-C4	120.6
H3A-C3-C4	119.7
C1-C4-C3	121.2
C1-C4-H4A	119.4
C3-C4-H4A	119.4
O1-C5-O2	121.8
O1-C5-C1	124.0
O2-C5-C1	114.1
C2-C6-H6	119.8
C2-C6-C7	120.4
H6-C6-C7	119.7
C1-C7-C6	121.4
C1-C7-H7	119.3
C6-C7-H7	119.3
O3-N2-C8	118.4
O3-N2-O12	123.1
C8-N2-O12	118.5
H3-N3-C9	116.1
H3-N3-C10	116.1
C9-N3-C10	128.8
H4-N4-C10	118.7
H4-N4-C11	118.7
C10-N4-C11	122.6
N2-C8-C9	121.8
N2-C8-C11	117.7
C9-C8-C11	120.5
O5-C9-N3	118.7
O5-C9-C8	128.7
N3-C9-C8	112.59
O4-C10-N4	114.9
O4-C10-N4	122.2
N3-C10-N4	114.9
N4-C11-C8	121.6
N4-C11-H11	119.2
C8-C11-H11	119.2

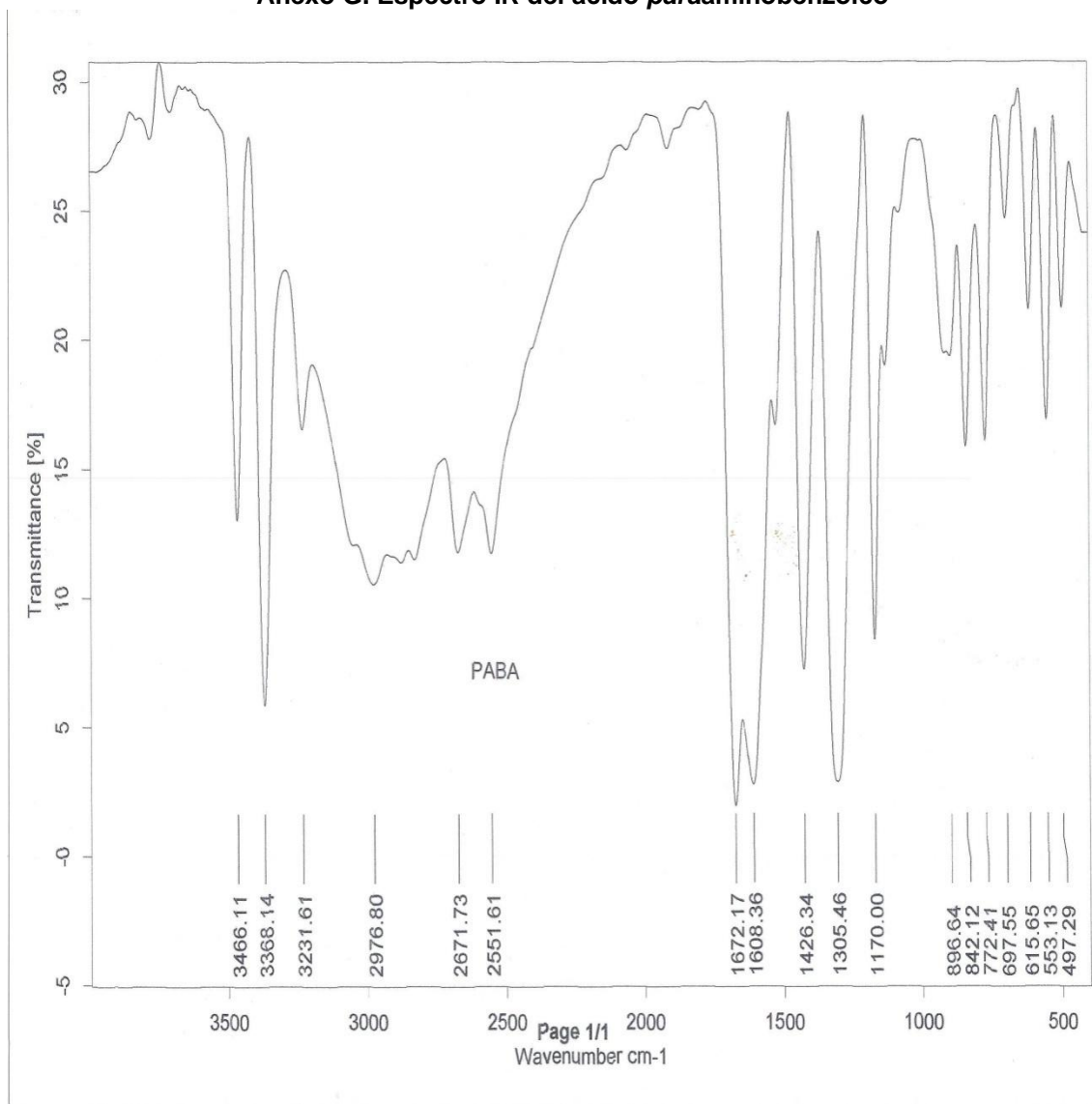
Anexo E. Ángulos de Torsión

ENLACE	DISTANCIA (Å)
H2-O2-C5-O1	-0.7
H2-O2-C5-C1	178.4
C5-C1-C4-C3	178.5
C5-C1-C4-H4A	-1.6
C7-C1-C4-C3	-0.4
C7-C1-C4-H4A	179.6
C4-C1-C5-O1	-5.0
C4-C1-C5-O2	175.9
C7-C1-C5-O1	173.8
C7-C1-C5-O2	-5.3
C4-C1-C7-C6	-0.2
C4-C1-C7-H7	179.8
C5-C1-C7-C6	-179.0
C5-C1-C7-H7	1.0
H1A-N1-C2-C3	179.9
H1A-N1-C2-C6	0.0
H1B-N1-C2-C3	-0.1
H1B-N1-C2-C6	-180.0
N1-C2-C3-H3A	-0.6
N1-C2-C3-C4	179.4
C6-C2-C3-H3A	179.3
C6-C2-C3-C4	-0.6
N1-C2-C6-H6	0.0
N1-C2-C6-C7	-180.0
C3-C2-C6-H6	-179.9
C3-C2-C6-C7	0.1
C2-C3-C4-C1	0.8
C2-C3-C4-H4A	-179.2
H3A-C3-C4-C1	-179.2
H3A-C3-C4-H4A	0.8
C2-C6-C7-C1	0.3
C2-C6-C7-H7	-179.6
H6-C6-C7-C1	-179.7
H6-C6-C7-H7	0.4
O3-N2-C8-C9	-1.0
O3-N2-C8-C11	179.6
O12-N2-C8-C9	178.4
O12-N2-C8-C11	-1.0
H3-N3-C9-O5	0.2
H3-N3-C9-C8	179.9
C10-N3-C9-O5	-179.8
C10-N3-C9-C8	-0.1
H3-N3-C10-O4	0.2
H3-N3-C10-N4	-179.9
C9-N3-C10-O4	-179.8
C9-N3-C10-N4	0.1
H4-N4-C10-O4	-0.5
H4-N4-C10-N3	179.5
C11-N4-C10-O4	179.4
C11-N4-C10-N3	-0.5
H4-N4-C11-C8	-179.1
H4-N4-C11-H11	0.9
C10-N4-C11-C8	1.0
C10-N4-C11-H11	-179.0
N2-C8-C9-O5	0.8
N2-C8-C9-N3	-178.8
C11-C8-C9-O5	-179.8
C11-C8-C9-N3	0.6
N2-C8-C11-N4	178.4
N2-C8-C11-H11	-1.6
C9-C8-C11-N4	-1.0
C9-C8-C11-H11	179.0

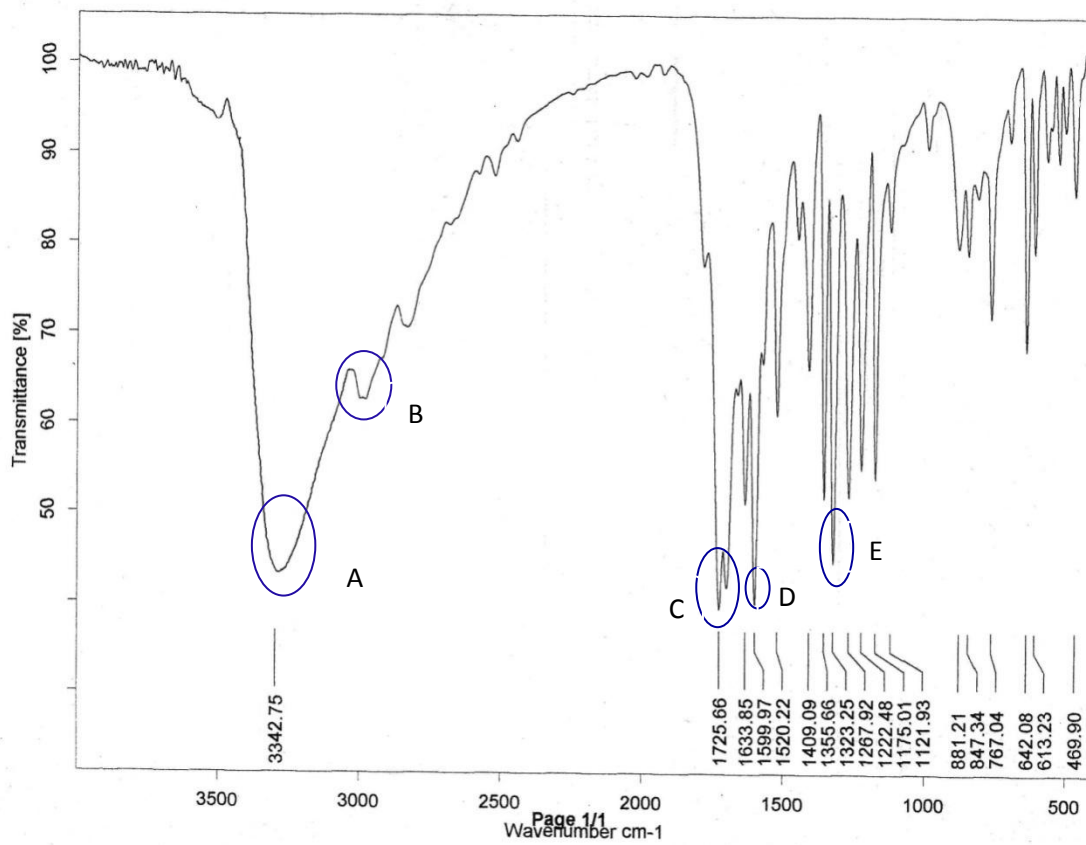
Anexo F. Espectro IR del 5-nitrouracilo



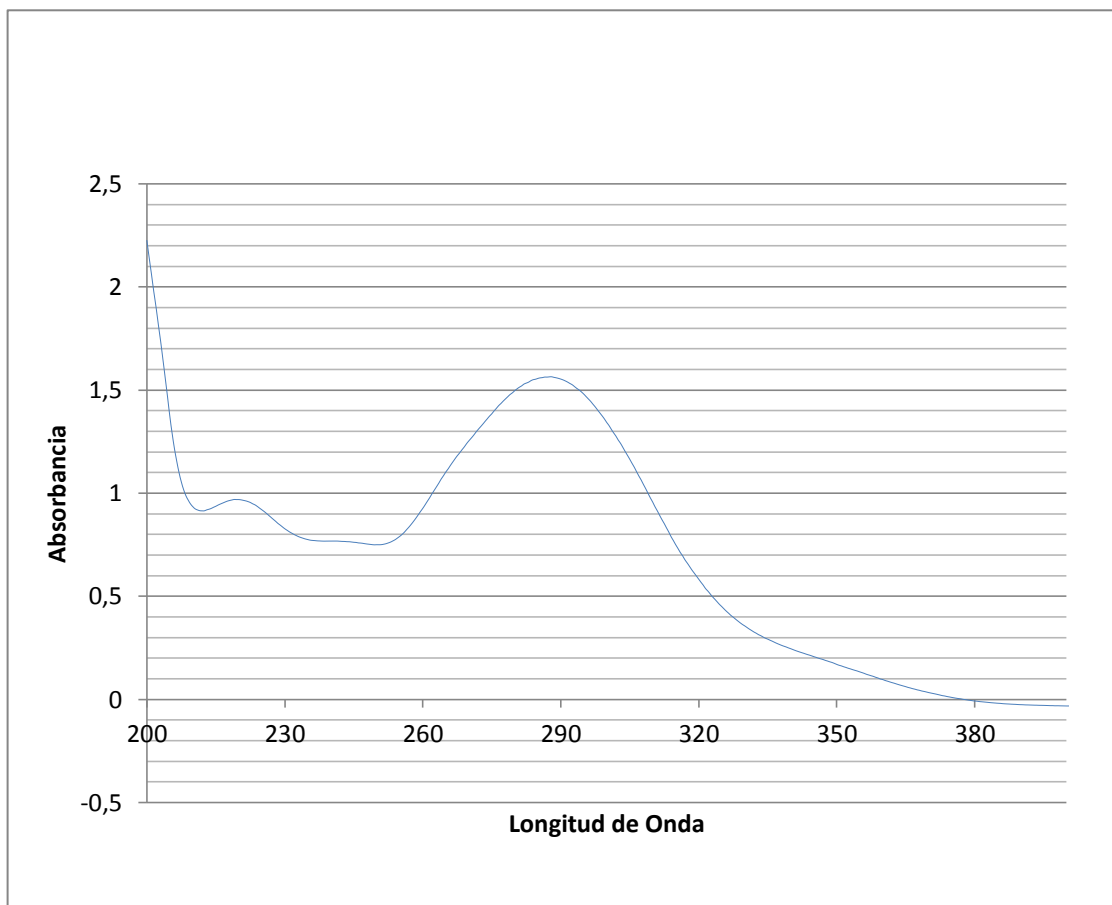
Anexo G. Espectro IR del ácido *para*aminobenzoico



Anexo H. Espectro IR del complejo UN-PABA



Anexo I. Espectro UV del complejo NU-PABA

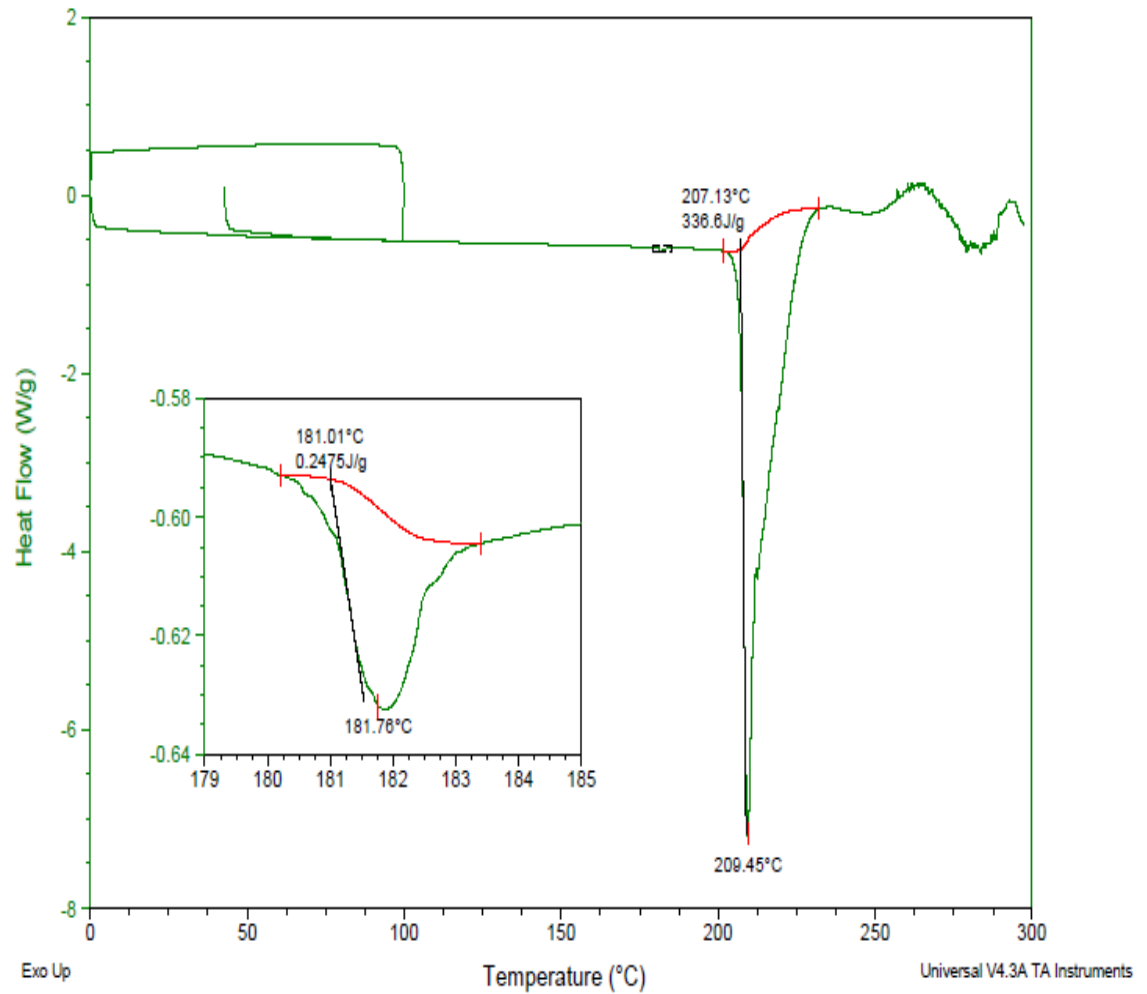


Anexo J. Curva de Calorimetría Diferencial de Barrido

Sample: NU+PABA-ETOH 1
Size: 3.8000 mg
Method: Ramp

DSC

File: D:\...Roberto\UIS\DSC-NU-PABA-ETOH1.001
Operator: Roberto
Run Date: 10-Jun-2011 11:16
Instrument: DSC Q100 V9.0 Build 275



Anexo K. Curva Termogravimétrica

Sample: NU-PABA
Size: 1.3900 mg
Method: Ramp

TGA

File: D:\...Roberto\UIS\TGA-NU-PABA.001
Operator: Roberto
Run Date: 20-Oct-2011 09:20
Instrument: 2050 TGA V5.2B

