

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE CRISTALES DE ALCANOATOS  
DE PLOMO (II): DI-OCTA, DI-NONA Y DI-DECANOATO.**

**S. López-Andrés<sup>(1)</sup>, M. J. González-Tejera<sup>(2)</sup>, M. V. García<sup>(2)</sup>,**

**M.I. Redondo<sup>(2)</sup> y J. A. R. Cheda<sup>(2)</sup>**

**(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Fac. C.C. Geológicas. U.C.M. 28040 Madrid.**

**(2) Dpto. Química-Física. Fac. CC. Químicas. U.C.M. 28040 Madrid.**

**ABSTRACT**

Single crystals of lead (II) *n*-octa ( $\text{Pb}(\text{C}_8)_2$ ), *n*-nona ( $\text{Pb}(\text{C}_9)_2$ ), and *n*-decanoate ( $\text{Pb}(\text{C}_{10})_2$ ) have been obtained by using a silica gel technique. These crystals were identified by polarizing light microscopy, x-ray diffraction, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy.

The crystals show polyhedral morphology bounded by flat faces (001) and non-flat striated faces. In the (001) faces, cleavage lines can be observed. This cleavage can be related with bylayer structure of these compounds. In the cases of  $\text{Pb}(\text{C}_9)_2$ , and  $\text{Pb}(\text{C}_{10})_2$  two kinds of crystals with different internal angle cleavage have been found. The first one with  $90^\circ$  and the second one with  $120^\circ$ , approximately. This fact can be explained attending to polymorphism and polytypism in the lead (II) alcanoates serie.

X-ray and Raman spectroscopy data of single crystals are compared with the polycrystalline samples ones.

**RESUMEN**

Se han obtenido monocristales de tres miembros de la serie de alcanosatos de plomo (II) (a partir de aquí,  $\text{Pb}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COO}]_2$ ) ó  $\text{Pb}(\text{C}_n)_2$  utilizando la técnica de crecimiento en geles en un sistema de doble difusión-reacción.

*S. López-Andrés, M.J. González-Tejera, M.V. García, M.I. Redondo y J.A.R. Cheda*

Los cristales obtenidos han sido identificados mediante microscopía de luz polarizada, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido.

Los cristales de los tres compuestos muestran morfologías poliédricas y en algún caso desarrollos dendríticos, estando formados por caras planas (001) y caras prismáticas estriadas. Estos cristales presentan exfoliación basal (001) perfecta, que puede explicarse en función de la estructura en capas que presentan este tipo de compuestos. En el caso de los alcanosatos de  $\text{Pb}(\text{C}_9)_2$  y de  $\text{Pb}(\text{C}_{10})_2$  crecidos en geles se pueden diferenciar dos tipos de cristales en función del ángulo existente entre las líneas de exfoliación.

Los datos de rayos X y de espectroscopía Raman de los cristales de los tres alcanosatos estudiados se comparan con los de las muestras policristalinas obtenidas por cristalización.

## INTRODUCCION

La serie de los alcanosatos de Pb (II), cuya fórmula general puede expresarse como  $\text{Pb}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COO}]_2$  (o de forma reducida como  $\text{Pb}(\text{C}_n)_2$ , siendo n el número de carbonos, incluido el grupo carboxilo), pertenecen al grupo de compuestos químicos que podemos denominar sales orgánicas. Los alcanosatos, en general, se caracterizan por tener una cadena alquílica junto a un grupo polar iónico en su molécula. Durante los últimos años, este grupo de compuestos ha sido ampliamente estudiado debido a las interesantes propiedades fisicoquímicas que presentan [1, 2], así como por la facilidad de modificación de las mismas por cambio del tamaño y/o forma de los iones (orgánico y/o inorgánico). Por este motivo este tipo de compuestos es una clase potencialmente adecuada para diversas aplicaciones científicas y tecnológicas como: acumuladores térmicos por cambio de fase, visualizadores en pantalla, etc...

Dentro de las propiedades fisicoquímicas que presentan los alcanosatos de Pb (II) cabe destacar su complejo comportamiento térmico: histéresis y procesos de "fusión gradual", que incluyen fases de cristal líquido y de desorden conformacional interno.

A pesar de la amplia bibliografía existente sobre estas sales de Pb (II), son numerosas las ambigüedades acerca de sus estructuras. Como ejemplos se podrían citar las discrepancias existentes en cuanto a la naturaleza y número de fases de cristal líquido

*Crecimiento y Caracterización de Cristales de Alcanoatos de Plomo (II):  
Di-Octa, Di-Nona y Di-Decanoato*

para cada miembro de la serie, datos de rayos X de estos compuestos, posición de las cadenas alquílicas (perpendiculares o inclinadas) dentro de las capas, etc. [3, 4]:

En este trabajo se estudian tres miembros de esta serie, di-octa ( $\text{Pb}(\text{C}_8)_2$ ), di-nona ( $\text{Pb}(\text{C}_9)_2$ ) y di-decanoato ( $\text{Pb}(\text{C}_{10})_2$ ), elegidos por ser miembros intermedios de la serie y presentar diferencias en ciertas propiedades fisicoquímicas (comportamiento térmico y espectroscópico) en función del número de carbonos existentes en la cadena [5]. Se han llevado a cabo experiencias de síntesis y crecimiento de cristales, estudiando las muestras obtenidas mediante microscopía de luz polarizada, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido.

## **EXPERIMENTAL**

La síntesis de muestras policristalinas de alcanoatos de Pb (II) se ha llevado a cabo mediante dos procedimientos: metátesis del potasio (en su correspondiente sal orgánica) con el Pb (II) (nitrato) en medio etanólico, purificando las muestras obtenidas mediante varias recrystalizaciones en etanol [6] (en el texto se hace referencia a estas muestras como "*cristalizados*") y por fusión y enfriamiento del alcanoato de Pb (II) previamente obtenido (a este segundo tipo de muestras en el texto se las denomina "*profundidas*").

La obtención de monocristales se ha realizado mediante la técnica del gel de sílice, utilizando un dispositivo experimental consistente en un sistema de doble difusión-reacción [7]. En este sistema, dos reactivos contradifunden a través de una columna de gel (9 mm de diámetro y 280 mm de longitud) para encontrarse y generar el correspondiente alcanoato de Pb (II), como producto de reacción. El gel de sílice se preparó por acidificación de una disolución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  con HCl (1 M) hasta obtener el pH deseado (5.5 en todas las experiencias). Los depósitos fuente se rellenaron con disoluciones de *n*-octanoato de Na (0.5 M) ó *n*-nona- ó *n*-decanoato de K (0.05 M) y con disoluciones de nitrato de Plomo (II) de igual concentración que las sales orgánicas. Los experimentos se llevaron a cabo a 25°C. El tiempo de espera para la aparición de los primeros núcleos fué de 60 días para todas las experiencias.

La evolución de los cristales fué seguida en un microscopio de luz polarizada Jena-Zeiss, modelo Jenalab-pol. Las muestras policristalinas y los monocristales obtenidos han sido identificados mediante difracción de rayos X en un equipo Philips PW

1310 provisto de monocromador de grafito y con radiación Cu K $\alpha$ . Los espectros micro-Raman se obtuvieron en un equipo Dilor XY con microscopio Olympus BX (objetivo de 50X), utilizando la línea de 514.5 nm de un láser de Argon. El estudio de los cristales mediante microscopía electrónica de barrido se ha realizado en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense.

## **RESULTADOS**

### **a) Agregados policristalinos**

Las muestras denominadas en el experimental como "*cristalizadas*" y "*profundidas*" son agregados policristalinos de grano fino. Para su identificación se siguió el protocolo establecido por este grupo de investigación para este tipo de compuestos [5]. En el caso de los alcanos de Pb (II) objeto de este trabajo, las muestras han sido identificadas también mediante difracción de rayos X. Los datos de los espaciados de cada reflexión, junto con la intensidad relativa de cada una de ellas se recogen en la tabla 1.

Los espectros Raman de los dos tipos de muestras, cristalizado y profundido para los tres miembros de la serie estudiados, se muestran en la figura 1.

### **b) Monocristales**

En general, los cristales obtenidos muestran morfologías poliédricas con desarrollo de hábitos tabulares. Los cristales están formados por caras (001) planas y por caras prismáticas estriadas (Fig. 2).

En el caso de *n*-nonanoato y *n*-decanoato, dentro de estas formas generales se pueden distinguir dos tipos morfológicos diferentes en función del ángulo existente entre las líneas de exfoliación. El primero de ellos corresponde a un ángulo de 90° (cristal tipo I), y en el segundo, dicho ángulo tiene un valor de aproximadamente 120° (cristal tipo II). La figura 3 muestra estos dos tipos de cristales en el caso del *n*-nonanoato de Pb (II).

Algunos cristales muestran desarrollos dendríticos con caras (001) formadas por superficies más rugosas como los que se muestran en la figura 4 que corresponden al *n*-decanoato de Pb (II) (Pb(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>).

*Crecimiento y Caracterización de Cristales de Alcanoatos de Plomo (II):  
Di-Octa, Di-Nona y Di-Decanoato*

**Tabla 1**  
**Datos de rayos X de las muestras policristalinas**

<b>Pb(C<sub>8</sub>)<sub>2</sub></b>			
n	d/n (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)
1	24.208	100	24.208
2	16.628	33	25.256
3	8.385	25	25.155
4	6.348	7	25.392
5	5.097	5	25.485
6	4.240	5	25.440
7	3.633	5	25.431
<b>Pb(C<sub>9</sub>)<sub>2</sub></b>			
1	27.186	100	27.186
2	13.810	77	27.620
3	9.118	100	27.354
4	6.916	47	27.664
5	5.505	53	27.525
6	4.576	22	27.456
7	3.909	25	27.363
8	3.434	13	27.472
9	3.053	15	27.477
10	2.747	10	27.470
11	2.498	11	27.478
<b>Pb(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub></b>			
1	29.848	100	29.848
2	15.082	46	30.164
3	10.120	46	30.360
4	7.662	15	30.648
5	6.126	13	30.630
6	5.097	5	30.582

Los monocristales fueron identificados mediante difracción de rayos X, obteniéndose resultados similares a los aportados por las muestras policristalinas, recogiendo en la tabla 2 estos datos. Los espectros Raman recogidos entre 1600 y 1400 cm<sup>-1</sup> se muestran en la figura 5 para el único tipo de cristales encontrados en el *n*-octanoato y para los dos tipos existentes en los otros dos miembros de la serie.

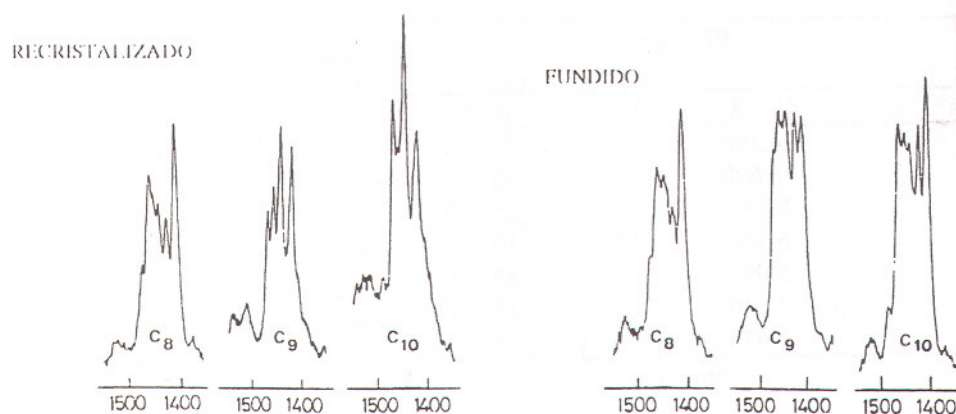


Figura 1.- Espectros Raman en la zona de 1600 a 1400 cm<sup>-1</sup> de las muestras policristalinas.

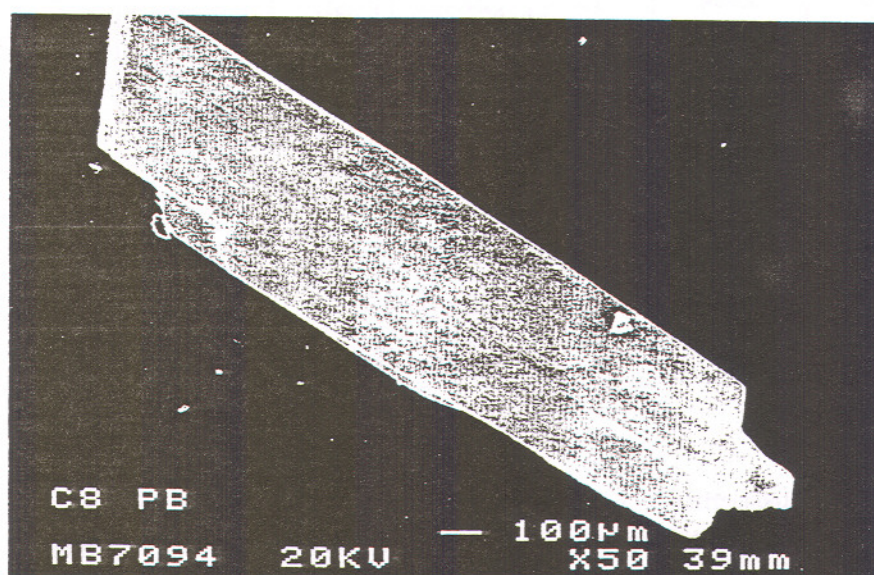


Figura 2.- Micrografía de un cristal de *n*-octanoato de Pb (II).

**Tabla 2**

**Datos de rayos X de monocristales**

<b>Pb(C<sub>8</sub>)<sub>2</sub></b>			
<b>n</b>	<b>d/n (Å)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>d (Å)</b>
1	24.660	58	24.660
2	12.600	59	25.200
3	8.455	100	25.565
4	6.355	46	25.420
5	5.088	46	25.440
6	4.251	18	25.506
<b>Pb(C<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (Tipo I)</b>			
1	27.247	100	27.247
2	13.799	56	27.598
3	9.273	62	27.819
4	6.970	18	27.880
5	5.590	19	27.950
<b>Pb(C<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (Tipo II)</b>			
1	26.612	31	26.612
2	13.598	57	27.196
3	9.118	100	27.354
4	6.810	40	27.240
5	5.471	45	27.355
6	4.576	20	27.456
7	3.922	24	27.454
8	3.430	13	27.440
9	3.050	15	27.450
10	2.739	9	27.390
11	2.495	12	27.445
12	2.287	9	27.444
13	2.108	8	27.404
<b>Pb(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub></b>			
1	28.049	100	28.049
2	14.489	50	28.978
3	9.772	47	29.316
4	7.406	18	29.624
5	5.946	19	29.730
6	4.942	7	29.652
7	4.240	8	29.680

Crecimiento y Caracterización de Cristales de Alcanoatos de Plomo (II):  
Di-Octa, Di-Nona y Di-Decanoato

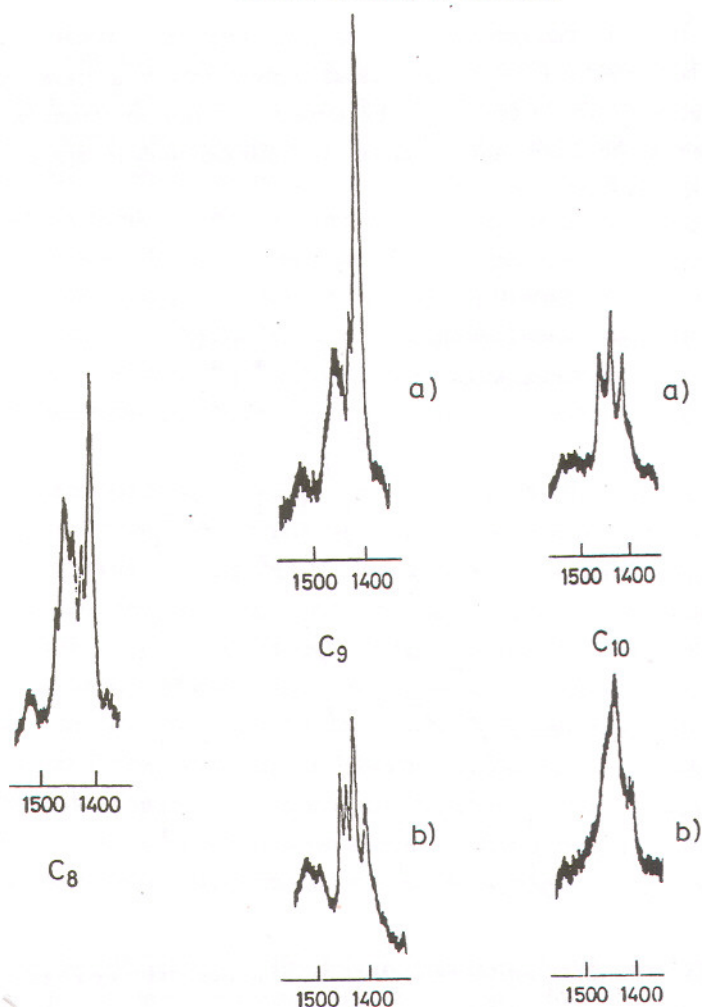


Figura 5.- Espectros Raman de los monocristales.

**DISCUSION**

Los *n*-alcanoatos de Pb (II) presentan una estructura en doble capa (figura 6); dentro de cada una de ellas las largas cadenas alifáticas se disponen paralelas unas a otras, presentando distintos ángulos de inclinación respecto a la superficie iónica formada por el catión divalente. La periodicidad de apilamiento de dichas capas se corresponde con el espaciado  $d_{001}$ . Las capas son unidades estructurales eléctricamente neutras, unidas mediante fuerzas de van der Waals. En general, estas sales orgánicas cristalizan con más de una forma cristalina, clasificándose como polimorfos o politipos en función de sus características estructurales. El politipismo, en estos compuestos, se produce por diferencias en la secuencias de apilamiento de las capas, manteniéndose el ordenamiento bidimensional. El polimorfismo surge de las diferentes posibilidades de interacciones

moleculares, siendo las más representativas las que se producen a través de los grupos finales de las cadenas ( $-\text{CH}_3$ ) entre capas consecutivas y a través de planos hidrocarbonados dentro de cada capa. La estructura básica se caracteriza por una subcelda que describe el ordenamiento de las moléculas dentro de la capa, pudiendo ser rómbica o triclinica.

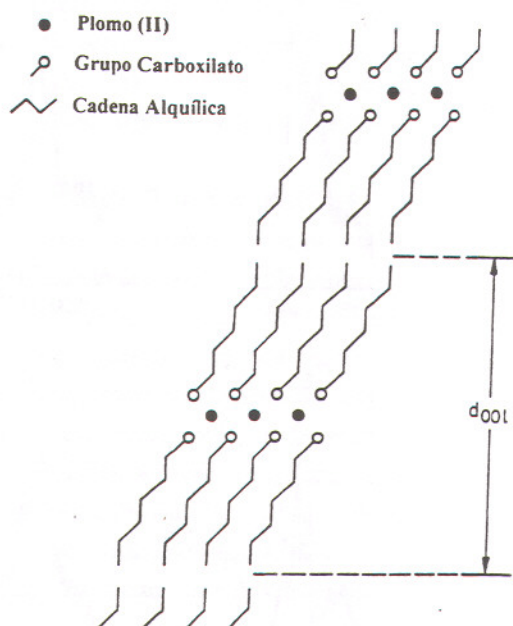


Figura 6.- Esquema de la posible estructura de los n-alcanoatos de  $\text{Pb(II)}$ .

La estabilidad y aparición de los diferentes polimorfos y politipos se debe a: condiciones de cristalización, número y paridad de carbonos en la cadena hidrocarbonada, naturaleza del catión, temperatura, grado de hidratación, etc.

Los cristales obtenidos muestran morfologías poliédricas estando rodeados por caras planas (001) y caras prismáticas estriadas (Fig. 2), correspondientes a una velocidad de crecimiento controlada por un mecanismo de crecimiento espiral, propio de bajas sobresaturaciones. El desarrollo dendrítico de algunos cristales indica que los niveles de sobresaturación alcanzados han sido mayores, habiendo estado controlada la

*Crecimiento y Caracterización de Cristales de Alcanoatos de Plomo (II):  
Di-Octa, Di-Nona y Di-Decanoato*

velocidad de crecimiento en este último caso mediante un mecanismo de crecimiento bidimensional. Es frecuente observar en los cristales fenómenos de exfoliación, que en alguno de los compuestos estudiados, como en el caso del *n*-nonanoato de Pb, han dado lugar a la diferenciación de dos tipos de cristales: un tipo I, con líneas de exfoliación que forman un ángulo de 90° y un tipo II con líneas de exfoliación que se cortan aproximadamente a 120°. La existencia de exfoliación puede explicarse atendiendo a la estructura, ya que las capas en estos compuestos se unen unas a otras mediante fuerzas de van der Waals. La naturaleza de este enlace es débil por lo que estos cristales poseen gran facilidad de exfoliación que se manifiesta sobre las caras (001). Los dos tipos de exfoliación encontrados pueden explicarse como dos polimorfos o politipos diferentes.

Los diagramas de rayos X de estos compuestos de Pb (II) se han identificado con los datos recogidos por JCPDS-ICDD para el *n*-octanoato y *n*-decanoato de plomo (II) [8, 9]. En la región de bajos ángulos ( $2\theta < 20^\circ$ ) se observan una serie de reflexiones muy intensas que corresponden a espaciados de Bragg que son divisores de un único espaciado basal,  $d_{001}$  ("long spacing"). A ángulos mayores, hasta  $2\theta = 50^\circ$ , se encuentran una serie de reflexiones menos intensas pero perfectamente definidas, que en la bibliografía se interpretan como debidas al empaquetamiento regular de las cadenas hidrocarbonadas. Prácticamente todas las líneas de los diagramas pueden indexarse como (001), decreciendo su intensidad, en general, con el aumento del valor de *l*. El resto de las líneas son menos intensas y corresponden a los espaciados denominados laterales ("side spacing") característicos de las fuerzas de corto alcance entre cadenas hidrocarbonadas.

Los datos de rayos X confirman la existencia de una estructura laminar caracterizada por un elevado espaciado basal ("long spacing"), que resulta ser siempre mayor que la longitud molecular *L* (calculada considerando una configuración "todo trans" de la cadena hidrocarbonadas y una distancia C-C media que según los autores oscila entre 1.25-1.3 Å para alcanoatos de Tl (I) y 1.5 Å para alcanoatos de K (I)). El espaciado  $d_{hkl}$  es una función lineal del número de átomos de carbonos del alcanoato.

Los *n*-alcanoatos de Pb (II), como ya se mencionó con anterioridad presentan un complejo comportamiento térmico: histéresis y procesos de "fusión gradual", que incluyen una ó más fases de cristal líquido (Figura 7) [5]. En la figura se puede observar como todos los miembros de esta serie cristalizan con dos estructuras diferentes en función de la temperatura, aumentando la temperatura a la que tienen lugar la transición polimórfica con el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Así mismo, se

puede observar que los miembros de la serie de cadena más corta ( $n < 13$ ) presentan una fase de cristal líquido antes de producirse la fusión del compuesto.

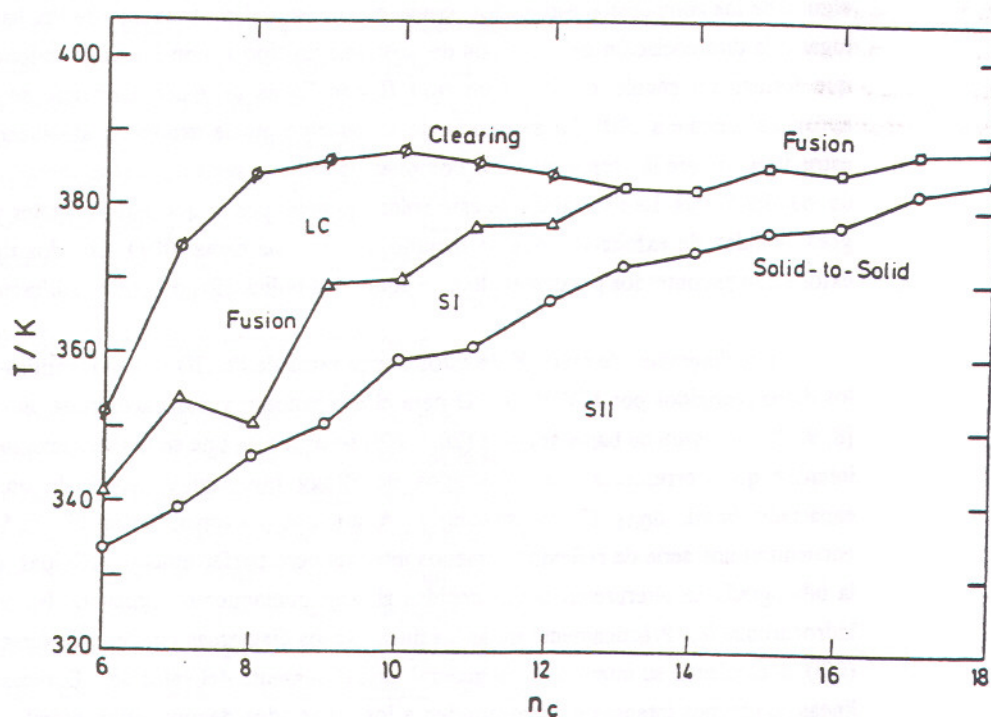


Figura 7.- Temperaturas de transición para los n-alcanoatos de Pb (II) en función del número de átomos de carbono de la cadena carboxílica.

En el estudio realizado mediante espectroscopía Raman se ha puesto de manifiesto el diferente comportamiento de las muestras policristalinas en función del tratamiento térmico sufrido por las mismas y del miembro de la serie estudiado. En las muestras de  $Pb(C_8)_2$  solo se aprecia una forma cristalina, ya que no existen diferencias entre las muestras que denominamos "cristalizadas" y las "profundizadas". A partir de este miembro, los otros dos compuestos estudiados muestran diferencias en los espectros Raman y en el comportamiento térmico en función de que muestra sea la estudiada: "cristalizada" ó "profundizada". Al estudiar los espectros Raman de los monocristales se ha observado un comportamiento similar. Los espectros Raman de los dos tipos de cristales encontrados para el nonanoato de Pb son diferentes, coincidiendo el espectro

*Crecimiento y Caracterización de Cristales de Alcanoatos de Plomo (II):  
Di-Octa, Di-Nona y Di-Decanoato*

Raman del monocristal tipo II (exfoliación a  $120^\circ$ ) con el de la muestra "cristalizada"; en estos espectros puede observarse claramente el desdoblamiento producido por el campo del cristal en la banda de flexión de los grupos  $\text{CH}_2$  a  $1417$  y  $1440 \text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente. En el *n*-decanoato de Pb este comportamiento vuelve a repetirse, pero en este caso los espectros Raman que coinciden son los correspondientes a la muestra "cristalizada" y al del monocristal tipo I. En ambos casos, *n*-nonanoato y *n*-decanoato, el espectro Raman de la muestra denominada "profundida" es una mezcla de los espectros correspondientes a los monocristales tipo I y tipo II, con bandas a  $1422$  y  $1440 \text{ cm}^{-1}$  (como en la muestra "cristalizada") y una nueva banda intensa situada alrededor de  $1407 \text{ cm}^{-1}$ , similar a la observada en los espectros de los cristales identificados como tipo I en el *n*-nonanoato y tipo II en el *n*-decanoato de plomo.

Todos los datos aportados en éste y otros trabajos previos [5] conducen a la existencia de dos formas cristalinas (polimorfos ó politipos) para los miembros de la serie estudiados con cadenas hidrocarbonadas de longitudes comprendidas entre 9 y 12 carbonos. Para miembros de esta serie con un  $n^\circ$  de carbonos inferior a 9 o mayor que 12 solo se ha encontrado un único tipo estructural. La existencia de más de una forma cristalina para este tipo de compuestos ya se ha visto que es un hecho frecuente y que depende fundamentalmente del  $n^\circ$  de carbonos de la cadena y en este caso además de la forma de preparación de las muestras. La naturaleza de estas estructuras se está estudiando en la actualidad mediante difracción de rayos X para monocristal.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en parte por la DGICYT (proyecto número PB93-0432). Así mismo, los autores agradecen al Servicio de Espectroscopia y al Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense las facilidades dadas para la utilización de sus equipos.

S. López-Andrés, M.J. González-Tejera, M.V. García, M.I. Redondo y J.A.R. Cheda

### **BIBLIOGRAFIA**

- [1] P. Franzosini and M. Sanesi. *Thermodynamic and Transport Properties of Organic salts*. Ed. Pergamon Press. (1980).
- [2] T.M. Mirnaya, V.D. Prisyazhnyi and V.A. Shcherbakov. *Russian Chemical Reviews*. **58**(9), 821 (1989).
- [3] H.A. Ellis. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **163**, 133 (1988).
- [4] M. Sola Akauni, E.K. Okoh, H.D. Burrows and H.A. Ellis. *Thermochim. Acta*. **208**, 1 (1992).
- [5] A. Sánchez Arenas, M.V. García, M.I. Redondo, J.A.R. Cheda, M.V. Roux and Turrión. *Liquid Crystal* (1995) (En prensa).
- [6] M.E. Ekwunife, M.U. Nwachukwu, F.P. Rinehart, S.J. Sime. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75**, 532 (1975)
- [7] H.K. Henisch, *Crystals in Gels and Liesegang Rings*. (Cambridge University Press, Cambridge) (1989).
- [8] JCPDS-ICDD nº 9/615  $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$
- [9] JCPDS-ICDD nº 5/332  $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$